

ノート

炭酸飲料中の炭酸ガス定量についての考察

有 銘 政 昭^{*}, 出 来 三 男^{**}

Some Consideration on Quantitative Determination of Carbon Dioxide in Carbonate Drink

Masaki ARIME^{*} and Mitsuo DEKI^{**}

^{*}Okinawa detriect Customs Laboratory,
134, Tondo - cho, Naha - shi Okinawa - Ken, 900 Japan

^{**}Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo - Shi, Chiba - Ken, 271 Japan

Quantitative determination of carbon dioxide in carbonate drink by gauge pressure method were investigated. Gauge pressure is almost influenced by changes in head space volume. If the contents of carbon dioxide calculates using gauge pressure according to the usual equation so far, the value extremely differe from the theoretical value. In order to calculate the partial pressure of CO², therefore it is necessary to deduct the partial pressure of air from total gauge pressure, since the total gauge pressure consist of partial pressure of CO² and air. The new modified equation to be used in the calculation was submitted.

- Received Aug. 31. 1981 -

1 緒 言

関税率表第 22・01 及び 22・02 号に分類される物品で、炭酸ガスを含有する飲料水には物品税が課税されることとなるが、物品税法課税物品表における炭酸飲料は、全重量の 10,000 分の 5 を超える重量の炭酸ガスを含有するものとなっている。従って、輸入される飲料水のうち必要なものについては炭酸ガス量を定量することになる。一方、関税率表第 22・06 号に分類されるワインのうち、びん内のガス圧がゲージ圧で 1kg / cm² 以上の物品は発泡性を有するものとして分類する取扱い

となっているが、酒税法では炭酸ガスの圧力が 0.5kg / cm² 以上のものを発泡性を有するものとしているため、正確には炭酸ガス圧を求める必要がある。

炭酸飲料中の炭酸ガス定量法について、税関において統一された方法がなく、一般にはガス圧計によりゲージ圧を測定し、計算により炭酸ガスを求める方法及び 10% KOH 溶液にヘッドスペース中のガスを吸収させ、その量から炭酸ガス量を求める方法が行われている¹⁾。操作法の簡便さのうえから、税関では主としてガス圧計が使用されている²⁾。飲料水中の炭酸ガス量を圧力計を用いて定量すると、圧力計の指針が 0 であっても従来の計算式のうえからは、炭酸ガス量が 10,000 分の 5 を超えることとなり、実態と一致しない矛盾が起こることになる。一方、弱発泡性ワインのガ

* 沖縄地区税関業務部分析室 900 那覇市通堂町 134

** 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

ス圧測定においては、試料を冷却下で測定容器に移し換えたのち測定する方法を行っているため、空気分圧の影響は、無視できないものと考えられる。ここでは、炭酸飲料水中の炭酸ガス量をガス圧計により測定するに当り適用する計算式、及びゲージ圧と空気分圧の関係について二、三検討したので報告する。

2 実験方法

2.1 試薬及び器具

炭酸ナトリウム（無水・特級）、50%りん酸水溶液、しょ糖、蒸留水（十分に煮沸し、ソーダライム管を取り付け、密栓した状態で冷却する。）

びん内圧力計は $0.2\text{kg}/\text{cm}^2$ 目盛のものを用いた。

炭酸ガス吸収装置はビューレット（ 0.1ml 目盛）を改造したものを使用した。

びん内圧力測定用の試料容器は約200ml容のコーラびんを使用した。

2.2 標準試料の調製

炭酸ガス濃度が0.02%、0.05%、0.1%、0.2%及び

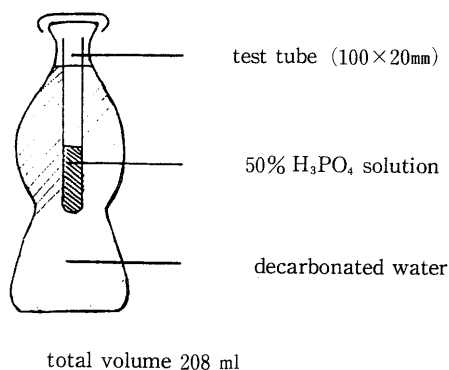


Fig. 1 Vessel for pressure measurement

0.4%になるように理論量の炭酸ナトリウムを正確に秤り取り、脱炭酸塩水に溶かし、Fig. 1 に示した密封測定容器中で50%りん酸溶液を加えて炭酸ガスを発生させ、これを標準試料とした。

2.3 びん内ガス圧及び分圧の測定法

2.2 で調製した標準試料は、そのまま直接20 の

恒温槽に置き、温度が平衡に達したのちびん内圧力計によりゲージ圧を測定した。

ワイン等の実際試料は次のようにして行った。すなわち、びん詰ワインをそのまま4 以下に冷却したのち、静かにコルク栓を抜き、あらかじめ冷却してある測定容器にサイフォン式に約180ml を静かに移し入れ、ただちに打栓する。これを20 の恒温槽中に30 分以上置いたのち、十分に振盪し、びん内圧力計によりゲージ圧を測定した。

空気分圧の測定は次のようにして行った。すなわち、びん内ガス圧を測定した試料からヘッドスペースガスを2ml 注射器で採取し、これを10%KOHを充滿した改造ビューレット中に注入し、炭酸ガスを吸収させる。注入したヘッドスペースの容積と吸収された気体の容積から空気容積が求まる。したがって、炭酸ガスの分圧は次式から計算できる。

$$\text{CO}_2 \text{ 分圧} = \text{ゲージ圧 (at20)}$$

$$\times \frac{\text{吸収された炭酸ガス容積}}{\text{採取したヘッドスペースの容積}}$$

3 結果及び考察

3.1 試料の液体とゲージ圧の関係

一般に清涼飲料は酸性を呈しているが、試料の液性がアルカリ側になれば炭酸ガスが液中に吸収されゲージ圧に影響することが考えられる。あらかじめ各種pH に調整した各種炭酸ガス濃度の標準試料について、ゲージ圧を測定した結果をTable 1 に示した。この数値は5 回測定における最大値、最小値及び全平均値を示したものであり、ゲージ圧には空気分圧も含まれている。

炭酸ガス濃度が0.02~0.05%では、標準試料の液性をpH 7 とした場合にはゲージ圧は0 であり、炭酸ガス濃度0.1~0.4%でもかなり低いゲージ圧を示す。標準試料の液性がpH 3 以下になると、各炭酸ガス濃度とも一定のゲージ圧を示し、pH による差はなかった。中性付近において低いゲージ圧を示すのは、炭酸ガスが溶液中で塩を形成し、理論量の炭酸ガスの発生が行われていないためと認められる。

Fig. 2 に示したように、標準試料の液性がpH 3 以下のものについては、炭酸ガス濃度とゲージ圧の間に直線関係がみられ、空気分圧が一定の場合は、ゲージ

Table 1 Effect of pH on gauge pressure

concentration of CO ₂ (%)		0.02%				0.05%				0.10%				0.20%				0.40%			
pH of sample		7	5	3	2	7	5	3	2	7	5	3	2	7	5	3	2	7	5	3	2
pressure (kg/cm ² at 20°C)	max.	0	0.13	0.15	0.15	0	0.30	0.30	0.30	0.13	0.50	0.58	0.58	0.23	0.98	1.15	1.15	0.40	2.05	2.30	2.30
	min.	0	0.10	0.15	0.15	0	0.28	0.30	0.30	0.10	0.50	0.58	0.58	0.20	0.95	1.15	1.15	0.38	2.03	2.30	2.30
	Av.	0	0.11	0.15	0.15	0	0.28	0.30	0.30	0.11	0.50	0.58	0.58	0.22	0.97	1.15	1.15	0.39	2.05	2.30	2.30

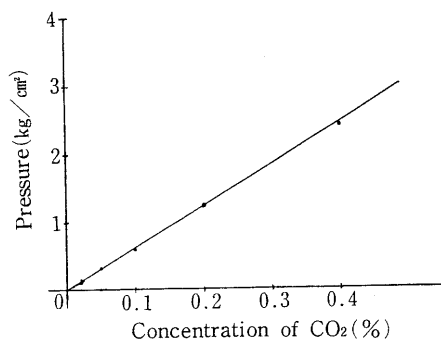


Fig. 2 Relationship between gauge pressure and contents of carbon dioxide
Sample solution : pH 2.0, or pH 3.0.

圧による炭酸ガスの定量値に再現性があることが示された。一方、実際試料にはエキス分があるので、これがゲージ圧に影響を及ぼすか検討した結果、標準試料中のしょ糖濃度を 5%又は 10%としたものについてはゲージ圧に全く影響がみられなかった。

3.2 ヘッドスペースの容積とゲージ圧の関係

実際試料の場合、試料を測定容器に移し換えて測定するため、空気分圧の影響を考慮しなければならないが、ヘッドスペースの容積を 5ml から 45ml まで変えてゲージ圧に対する影響を検討した。弱発泡性ワインを試料としたときの結果を Table 2 に示した。ヘッドスペースの容積を 40ml とした場合に 1.08kg/cm² というかなり高いゲージ圧を示したが、全体として 5ml ~ 45ml 容積の間に著しい差は見られない。ヘッドスペース容積とゲージ圧の間に有意差があるかどうかについて分散分析法により検定した結果、ヘッドスペース容積が 45ml まではゲージ圧に影響を与えないことが示された。なお、冷却下で試料を容器に移し換え、打栓後 20 で測定する場合には、試料液の温度差により、ゲージ圧として 0.06kg/cm² が加わることが判った。

Table 2 Relationship between gauge pressure and head space volume

Head space volume (ml)	gauge pressure (kg/cm ² at 20°C)					
	\bar{X}	Range	ΣX	ΣX^2	$\Sigma (X - \bar{X})^2$	$(\Sigma X)^2/n$
5	0.77	0.02	2.34	2.980	0.0004	1.095
10	0.80	0.20	3.98	3.199	0.0308	3.168
15	0.69	0.28	3.44	2.424	0.0573	2.367
20	0.75	0.26	3.74	2.849	0.0049	2.798
25	0.70	0.14	3.52	2.490	0.0124	2.478
30	0.74	0.10	3.72	2.775	0.0760	2.768
35	0.73	0.18	3.66	2.708	0.0293	2.679
40	1.08	0.76	5.42	6.452	0.5772	5.875
45	0.89	0.34	4.46	4.102	0.1237	3.978
Total	7.15	—	34.28	29.979	—	27.206

$$\sigma^2 M = 0, F = 1.487, F_{36}^8 = 2.21 (0.05) > F = 1.487$$

3.3 弱発泡性ワインのゲージ圧と炭酸ガス圧との関係

数種の弱発泡性ワインを測定容器に移し換えたのち、常法によりゲージ圧を測定した結果は Table 3 に示した。いずれも 0.2 ~ 0.5kg/cm² のゲージ圧を示す。このような低いゲージ圧のものでは、空気分圧が大きく影響するものと考えられるので、この試料のヘッドスペース中の炭酸ガスと空気の分圧を調べた。すなわち、ヘッドスペースの炭酸ガスを 10% KOH 溶液に吸収させ未吸収分との割合を求め、それぞれの分圧の割合を算出した結果は Table 3 に示したようにゲージ圧が低いものでは、空気分圧が 62% を占めており、0.45kg/cm² のゲージ圧で全圧力の 40% 程度が空気分圧となっている。したがって、弱発泡性ワインのゲージ圧は実際の炭酸ガス圧とは著しく異なるものと考えられる。

Table 3 Gauge pressure divided into partial pressure of CO₂ and air

	Found	Calculation		
	Gauge pressure (kg/cm ²)	CO ₂ partial pressure (kg/cm ²)	Air partial pressure (kg/cm ²)	Ratio of CO ₂ Pressure (%)
A	0.45	0.26	0.19	58
B	0.21	0.08	0.13	38
C	0.28	0.13	0.15	54
D	0.35	0.18	0.17	49
E	0.46	0.26	0.20	43

measured at 20°C

Partial pressure of CO₂ =

$$\text{Gauge Pressure} \times \frac{\text{CO}_2 \text{ volume absorbed}}{\text{Head space volume used}}$$

3.4 炭酸ガス量の測定と計算

標準試料 (pH3) のゲージ圧から炭酸ガス吸収係数を用いて炭酸ガス量を測定した結果を Table 4 に示した。理論炭酸ガス量と実測値の間には大きな差がみられる。すなわち、理論値 0.0186% のもので 0.1973% , 0.0968% の理論値に対して、0.2686% といずれも高い値を示している。一方、実測値から理論値を控除した数値は、炭酸ガス濃度に拘らずほぼ一定値を示しており、この値は、従来の炭酸ガス量算出の計算式において、ゲージ圧 0 における炭酸ガス吸収係数を用いて計算した値に相当している。したがって、計算上は、炭酸ガス吸収係数表の 0 気圧におけるガス容積を控除す

Table 4 Analytical results of CO₂ calculated according to the usual equation *

Theoretical(A)	Found(B)		Difference
CO ₂ concentration (%)	Gauge pressure (kg/cm ² at 20°C)	CO ₂ contents (%)	(B)-(A) (%)
0.0186	0.15	0.1973	0.1787
0.0486	0.30	0.2216	0.1730
0.0968	0.58	0.2686	0.1718
0.1877	1.15	0.3615	0.1738
0.3689	2.30	0.5479	0.1790

* Usual equation :

$$\text{CO}_2 \% (\text{w/w}) = \frac{44 \times V}{224 \times S}$$

V : absorbed coefficient of CO₂

S : Specific gravity of sample

ることによって、実際の炭酸ガス量が求まることになるので、従来の計算式を次のように修正した。

$$\text{CO}_2 \% (\text{w/w}) = \frac{44 \times (V - V')}{224 \times S}$$

ここで、V : 実測ゲージ圧での炭酸ガス吸収係数

V' : 0 気圧 (at 20 °) 炭酸ガス吸収係数

S : 試料の比重

この修正式により求めた結果を Table 5 に示した。

Table 5 Analytical results calculated according to modified equation *

Theoretical	Found		
CO ₂ concentration (%)	Gauge pressure (kg/cm ² at 20°C)	Absorbed coefficient of CO ₂	CO ₂ contents (%)
0.0186	0.15	1.005	0.0249
0.0486	0.30	1.130	0.0494
0.0968	0.58	1.372	0.0967
0.1877	1.15	1.855	0.1904
0.3689	2.30	2.838	0.3779

* Modified equation :

$$\text{CO}_2 \% (\text{w/w}) = \frac{44 \times (v - v')}{224 \times S}$$

V : absorbed coefficient of CO₂ at each gauge pressure

V' : absorbed coefficient of CO₂ at gauge pressure 0

S : specific gravity of sample

理論値と実測値は、実験誤差を考慮すれば、かなりよい一致を示しており、この修正式が試料中の炭酸ガス濃度の如何に拘わらず適用できることを示した。

4 要 約

各種炭酸ガス濃度の標準試料を用いてゲージ圧と炭酸ガス量との関係を検討した。

ヘッドスペースの容積はゲージ圧に大きな影響を与えない。ゲージ圧から直接炭酸ガス量を求める従来の計算式では、低いガス圧の試料について誤差が大きく、正しい炭酸ガス量を示さない。ゲージ圧には空気分圧が加算されているので、炭酸ガス圧を求めるには、空気分圧を控除する必要がある。

炭酸飲料中の炭酸ガス量を求める従来の計算式を一部修正し、この修正式を用いてゲージ圧から直接炭酸ガス量を求めたところ良好な結果が得られた。

ノート 炭配飲料中の炭酸ガス定量についての考察

文 献

- 1) 尾崎準一編：果汁ハンドブック（朝倉書店）
- 2) 国税庁所定分析法（訓令第1号）：国税庁編
- 3) 日本薬学会編：衛生試験法註解（金原出版）