

# I 研究論文集

## 1. 食品化学科, 環境化学科

### 1) ガスクロマトグラフィーによる山梨県産ブドウ酒中の合成保存料の分析

網野 英夫, 久保田 寿々代, 清水 郁子

#### 1. 緒言

ガスクロマトグラフィーは最近著しく発達し, 他の分析法に比較して妨害物質の影響を受けることが少ないこと, 再現性のよいこと, 試料によっては前処理を必要とせずそのまま分析可能なこと, 非常に高感度であること等, 種々の利点があるため, 分離分析の比較的困難な食品添加物試験においてもその有用性が認められ, 多くの報告がなされている。

今回われわれは山梨県特産のブドウ酒中の合成保存料(サリチル酸以下SAと記す)の定量分析を, 主として九州大学薬学部井口らの方法を検討し若干の改良を加えて実施したのでその結果を報告する。

#### 2. 装置

柳本ガスクロマトグラフィー GCG-5DH 型の熱伝導度検出器, 充填剤は DC 550 Silicone 30% Celite 545 (80~100mesh) を内径 3 mm, 長さ 2.25 m のステンレス製カラムに充てんし, 240 °C で一夜エージングしたものを使用した。

#### 3. 分析操作

##### 3.1 ガスクロマトグラフィーの条件

COLUMN Silicon DC 550 30% Celite 545 (80~100mesh) 3 mm×2.25 m TEMP 170°C

TCD TEMP 210°C

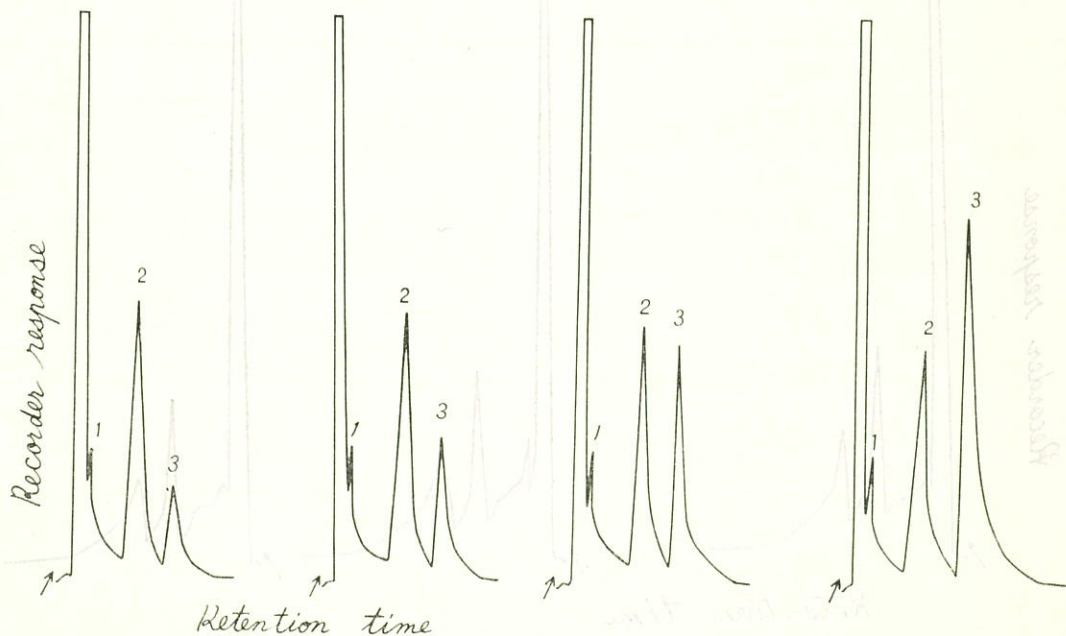
BRG. CURR 150 mA

SENS 2 mV

CARRIER GAS He 25 ml/min 1.2 kg/cm<sup>2</sup>

Fig. 1 SA 及び DMP のクロマトグラム

Peak 1. SA の一部分解した Phenol, 2. DMP (RT=2.8), 3. SA (RT=4.0)



INJECT. TEMP 210°C 50 div  
 EXHUST TEMP 250°C 60 div  
 CHART SPEED 20 mm/min

サリチル酸 8.6 mg, 13.5 mg, 23.2 mg, 48.0 mg を  
 正秤し, それぞれを内部標準物質の Dimethyl Phenol  
 (以下 DMP と記す) 1%アセトン溶液 1 ml に溶解しそ  
 の 10  $\mu$ l をマイクロシリンジを用いて上記条件のガスク

3. 2 検量線の作成

Fig 2. SA の 検 量 線

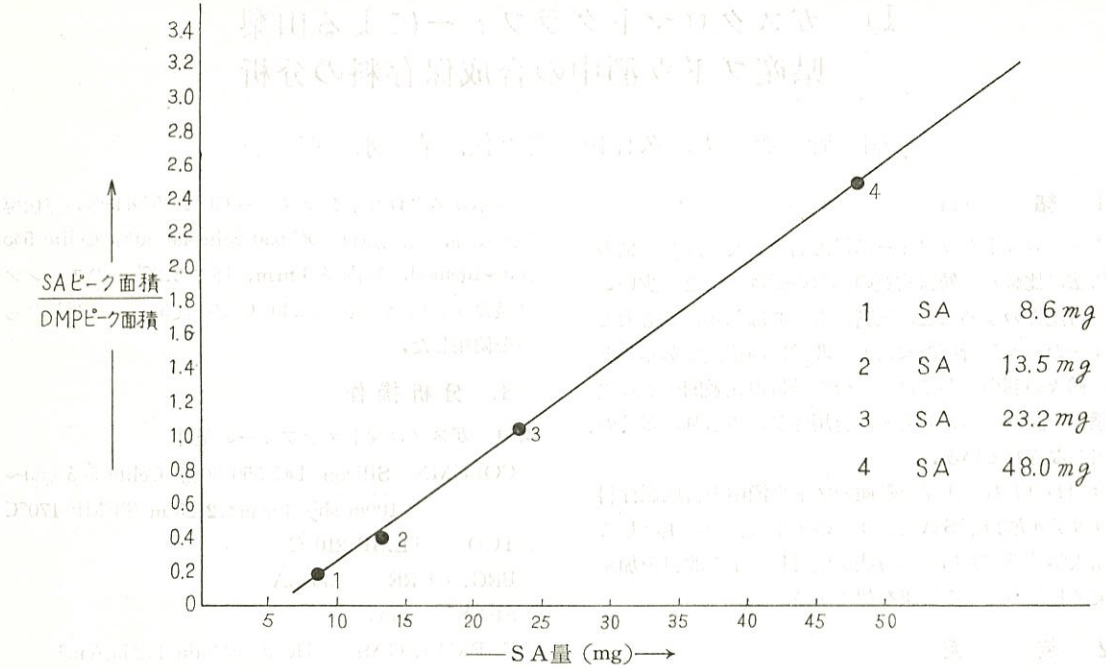
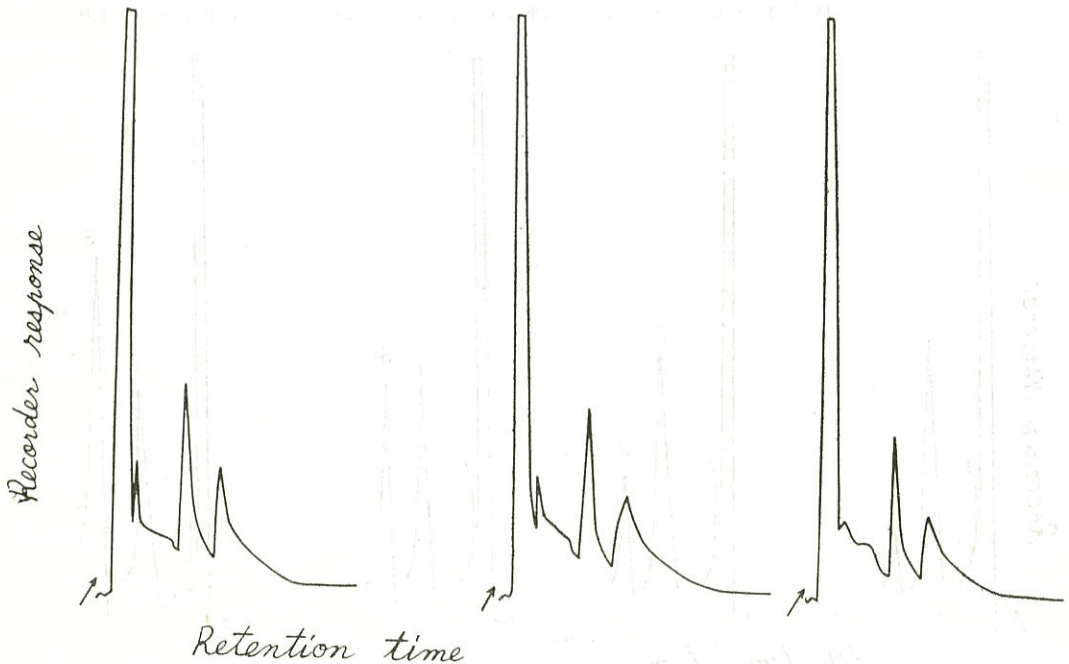


Fig 3. ブドウ酒中の SA のクロマトグラム



ロマトグラフィーに注入し、記録されるクロマトグラムから半値巾法に基くDMPとSAのピーク面積比を求めこれを縦軸に、SA量を横軸にとり検量線を作成した。

### 3.3 検体および検液の調製

対象検体は本県で製造されている白ブドウ酒29検体、赤ブドウ酒15検体、計44検体である。まず検体のブドウ酒100mlを正秤し、10%水酸化ナトリウムで弱アルカリ性とし、水浴中で全量の1/3位まで濃縮し完全にアルコール分を除去する。これをリン酸酸性で水蒸気蒸留し留液150mlを留取し10%硫酸でpH4.0位の弱酸性となしエーテル抽出を3回繰返す。このエーテル層を分取しエーテル分を除去してその残渣をDimethyl Phenolの1%アセトン溶液1mlに溶解し試験溶液とした。この試験溶液を前記の検量線作成の場合と同様にマイクロシリンジを用いて10 $\mu$ lガスクロマトグラフィーに注入し記録されたDMPとSAのピーク面積比から、さきの検量線によって検体1kg中のサリチル酸量を算出した。

### 3.4 亜硫酸塩の定量分析

ブドウ酒の醸造には不可欠の亜硫酸塩の定量試験も併せて実施した。亜硫酸塩は公定法に従い、リン酸酸性で飛沫止めのある蒸留管を用いて蒸留し、留液を2%の酢酸鉛溶液中に捕集してこれを1/100規定のヨード溶液で滴定し二酸化硫黄として算出した。以上の試験結果はTable 1に示すとおりである。

## 4. 考 察

Table 1で示すとおり保存料のサリチル酸は予想外に検出された検体が少く44検体中13検体であったが、亜硫酸塩は全検体より検出された。これはブドウ酒醸造の際の亜硫酸塩の添加目的が漂白料としてよりむしろ抗酸化剤的な目的で添加されているからだと考察される。即ちブドウ酒貯蔵容器の不要な微生物を除去して貯蔵中の防腐、或いはペクチンの加水分解による清澄作用を利用してブドウ酒の濁りを防ぐという意味で加えられている為、ブドウ酒の品質保持には亜硫酸塩だけで充分であり、更に保存料であるサリチル酸の添加は必要ないとのことである。Table 1で示すとおり今回の分析結果ではサリチル酸は1kg中100mg~200mgのものが大半を示め、過量違反は白ブドウ酒の1検体であった。亜硫酸塩は1kgにつき150mg~200mgのものが圧倒的に多く過量違反は、やはり白ブドウ酒に2検体検出された。

Table 1

検体番号	SA mg/kg	SO <sub>2</sub> mg/kg	検体番号	SA mg/kg	SO <sub>2</sub> mg/kg
1	—	14	23	120	78
2	—	158	24	—	6
3	—	177	25	—	149
4	—	188	26	144	31
5	—	214	27	—	102
6	—	215	28	—	458
7	—	161	29	90	93
8	244	77	30	—	130
9	140	169	31	—	115
10	—	98	32	—	145
11	—	78	33	—	170
12	—	43	34	—	133
13	160	85	35	—	162
14	—	686	36	150	92
15	136	179	37	痕跡	191
16	—	8	38	—	8
17	—	28	39	90	72
18	—	36	40	—	198
19	—	151	41	痕跡	75
20	—	186	42	—	111
21	320	28	43	—	182
22	136	172	44	—	144

## 5. む す び

以上の実験の過程において

(1) 充填剤にSilicon DC 200を使用し、カラムの長さ1.5m、キャリアーガス流量40ml/min、ブリッジ電流180mA、チャートスピード10mm/minの条件で試みたが、ピークがブロードで分離も悪かった。

(2) 前処理を溶媒抽出のみで行うと妨害ピークが多く、DMPおよびSAが単独のピークで記録されなかった。

(3) 従来の公定法である鉄ミヨウバン溶液による比色定量と比較して測定値に大きな変動は見られなかった。

これらのことから推察して機器の条件及び検体の前処理を適当に行うことにより今後食品中の保存料の分析に充分役立つものと思われる。

## 文 献

- 1) 井口, 山本: 衛生化学 Vol 10 (1964)
- 2) 井口: 薬学雑誌 Vol 83, No. 7
- 3) 橋府: 食品衛生学雑誌 Vol 5 No. 3
- 4) 薬学会編: 衛生試験法注解