

ノート

イオンクロマトグラフィーによる果実酒中に含まれる 有機酸及び無機陰イオンの分析

尾 本 薫*, 白 井 正 澄*, 大 野 幸 雄**

Analysis of Organic Acids and Inorganic Anions in Fruit Wines by Ion Chromatography

Kaoru OMOTO*, Masazumi SHIRAI* and Yukio OHNO**

*Tokyo Customs Laboratory.

5-5-30, Konan, Minato-ku, Tokyo, 108 Japan

**Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-ken, 271 Japan

Ion chromatography was applied to the analysis of organic acids and inorganic anions in fruit wines.

By injecting diluted solution of fruit wines, lactic, succinic, malic, tartaric acid and inorganic anions such as Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , were completely separated within 10 minutes.

The relationships between the peak height and the concentration of above mentioned acids and anions were linear in a wide range. So, the method could be able to collect several objects into one group without pretreatment of the samples.

Among organic acids and inorganic anions, the content of tartaric acid in wine was very characteristic. This value (0.18 ~ 0.27%) was an useful index for the discrimination of wine, vermouth and other fruit wines.

— Received June 11, 1984 —

1 緒 言

最近、ワイン等の果実酒は、アルカリ性アルコール飲料で健康などにも良いという理由から多く飲まれるようになり、各種の果実酒が輸入されている。これらの輸入果実酒の中で、ワインは税表第 22.05 号、ワインに香味付をしたベルモットは税表第 22.06 号、ぶどう以外の果実から作られたその他の

発酵酒は税表第 22.07 号に分類されており、関税率表上の取り扱いが異なっている。したがってこれらを税表分類するに際し、それぞれの酒種ごとに香味の違いを識別する必要がある。そこで果実酒中の最も重要な基本的呈味成分であるといわれている有機酸及び無機陰イオンの組成を分析することは非常に重要であると考えられる。

これまで、有機酸、無機陰イオンの分析方法としては、TLC 法¹⁾CO 法²⁾GC 法³⁾などが検討されているが、これらの方法は、試料調製や実験操作等が複雑

*東京税関 輸入部分析室 〒108 東京都港区港南 5-5-30

**大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

で、正確に分離定量することが困難な場合があった。そこで最近脚光を浴びているイオンクロマトグラフィーを用いた方法について検討を行った結果、有機酸及び無機陰イオンの分析方法として優れており、良好な結果が得られたので報告する。

2 実験方法

2.1 試料の調製

試料を脱イオン水で 200~250 倍に希釈してイオンクロマトグラフィーの試料とする。

2.2 イオンクロマトグラフィーの条件

装置 イオンクロマトアナライザー

横河北辰電気(株) MODEL IC 100

Sep. Col. :A×1 (4.6×250 mm)

Suppresser: C×1

Temp.: 40°C

Eluent: 4 mM Na₂CO₃

4 mM NaHCO₃ 2ml/min

Scavenger: 0.05 M DBS 2ml/min

3 結果と考察

3.1 標準試薬混合溶液及びフランスワインのイオンクロマトグラム

乳酸、塩素イオン、りん酸イオン、こはく酸、りんご酸、酒石酸、硫酸イオンの標準試薬混合溶液のイオンクロマトグラムを Fig.1 に示す。それぞれの成分を約 10 分程度できれいに分離している。Fig.2 に実際に輸入があったフランスワインのイオンクロマトグラムを示す。ワインについてもピークの分離が良好であること及び短時間で分析できることからイオンクロマトグラフィーが果実酒中の有機酸及び

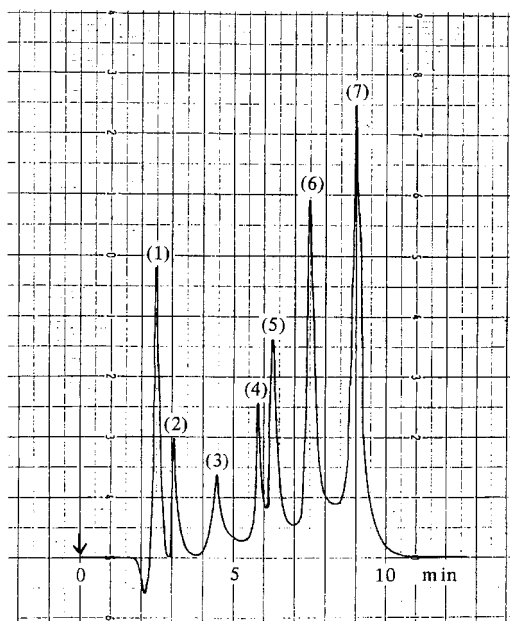


Fig.1 Typical chromatogram of organic acids and inorganic anions in a standard mixture.

(1) Lactic acid (2) Cl⁻ (3) PO₄³⁻
(4) Succinic acid (5) Malic acid
(6) Tartaric acid (7) SO₄²⁻

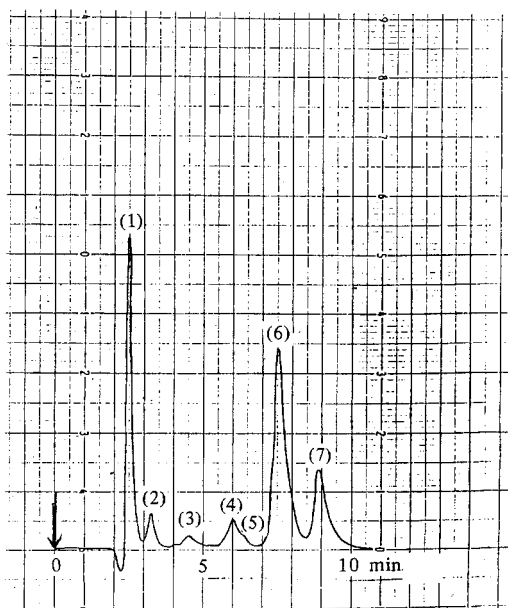


Fig.2 Chromatogram of organic acids and inorganic anions detected in a french wine.

(1) Lactic acid (2) Cl⁻ (3) PO₄³⁻
(4) Succinic acid (5) Malic acid
(6) Tartaric acid (7) SO₄³⁻

ノート イオンクロマトグラフィーによる果実酒中に含まれる有機酸及び無機陰イオンの分析

無機陰イオンの分析に適していると思われる。なお、ピークの同定方法は、保持時間の比較及び標準試料添加法を用いた。また最初のピークには乳酸の他、酢酸も含まれているが今回は乳酸として扱った。

3.2 検量線の作成

標準濃度試薬混合溶液のイオンクロマトグラムより、ピーク高と濃度との関係を求め検量線を作成した。Table 1 に検量線の一般式とその相関係数を示す。Table 1 から検量線はほぼ原点を通り、直線性に優れ正確な定量値が得られることがわかる。

Table 1 Regression equations and the coefficients of correlation

Lactic acid	$y = 3.150x + 0.03$ ($r=0.99983$)
Cl^-	$y = 1.163x + 0.458$ ($r=0.99532$)
PO_4^{3-}	$y = 0.587x + 0.184$ ($r=0.96825$)
Succinic acid	$y = 2.135x + 0.025$ ($r=0.99812$)
Malic acid	$y = 2.135x + 0.117$ ($r=0.99666$)
Tartaric acid	$y = 3.635x + 0.458$ ($r=0.99496$)
SO_4^{2-}	$y = 5.012x + 0.155$ ($r=0.99496$)

y : Peak height, x : Concentration,

r = Coefficient of correlation

3.3 本法による輸入品の分析結果

輸入果実酒 (Table 2) について、本法により分析し、得られた結果を Table 3 に示す。ワインの分析結果 (FW-1~YW-7) より、平均値、不偏分散、標準偏差、変動係数及び信頼度 95%における母平均区間について求めたものを Table 4 に示す。

Table 2 Types of fruit wines

1. French wines

FW-1 APPELLATION BORDEAUX SUPERIUR
FW-2 MEDOC CALVET BORDEAUX
FW-3 CHATEAU MONTAUD Cote DE
PROVENCE

2. Portuguese wine

PW-4 ROSE WINE "ALMANSA"

3. Italian wines

IW-5 ROSELLA VIN ROSE ACYPRUS
IW-6 VAIPOLICELLA 1980 SOAVE

4. Yugoslav wine

YW-7 YUGOSLAVIA BULK WINE

5. Other fruit wines

PH-8 PEACH WINE
AP-9 APPLE WINE
PR-10 PERRY WINE
AR-11 APRICOT WINE
CH-12 CHERRY WINE

Table 3 Composition of organic acids and inorganic anions in various fruit wines

No. of Samples	Lactic acid	Cl^-	PO_4^{3-}	Succinic acid	Malic acid	Tartaric acid	SO_4^{2-}
	%	%	%	%	%	%	%
FW-1	0.49	8.6×10^{-3}	0.020	0.050	0.014	0.18	0.030
FW-2	0.38	5.7×10^{-3}	0.041	0.065	0.014	0.18	0.030
FW-3	0.37	2.9×10^{-3}	0.016	0.065	0.015	0.27	0.038
FW-4	0.28	9.6×10^{-3}	0.016	0.073	0.054	0.23	0.046
IW-5	0.19	9.2×10^{-3}	0.024	0.146	0.160	0.19	0.032
IW-6	0.50	4.5×10^{-3}	0.026	0.051	0.019	0.18	0.038
YW-7	0.31	3.1×10^{-3}	0.023	0.089	0.097	0.27	0.034
PH-8	0.082	8.9×10^{-3}	0.30	0.025	0.026	0.033	0.034
AP-9	0.16	1.8×10^{-3}	8.5×10^{-3}	trace	0.110	trace	3.2×10^{-3}
PR-10	0.089	8.2×10^{-3}	0.015	0.056	0.210	trace	0.061
AR-11	0.096	9.2×10^{-3}	0.045	trace	trace	0.021	0.077
CH-12	0.180	0.010	0.041	trace	trace	0.021	0.075

*The description of samples is shown in table 2.

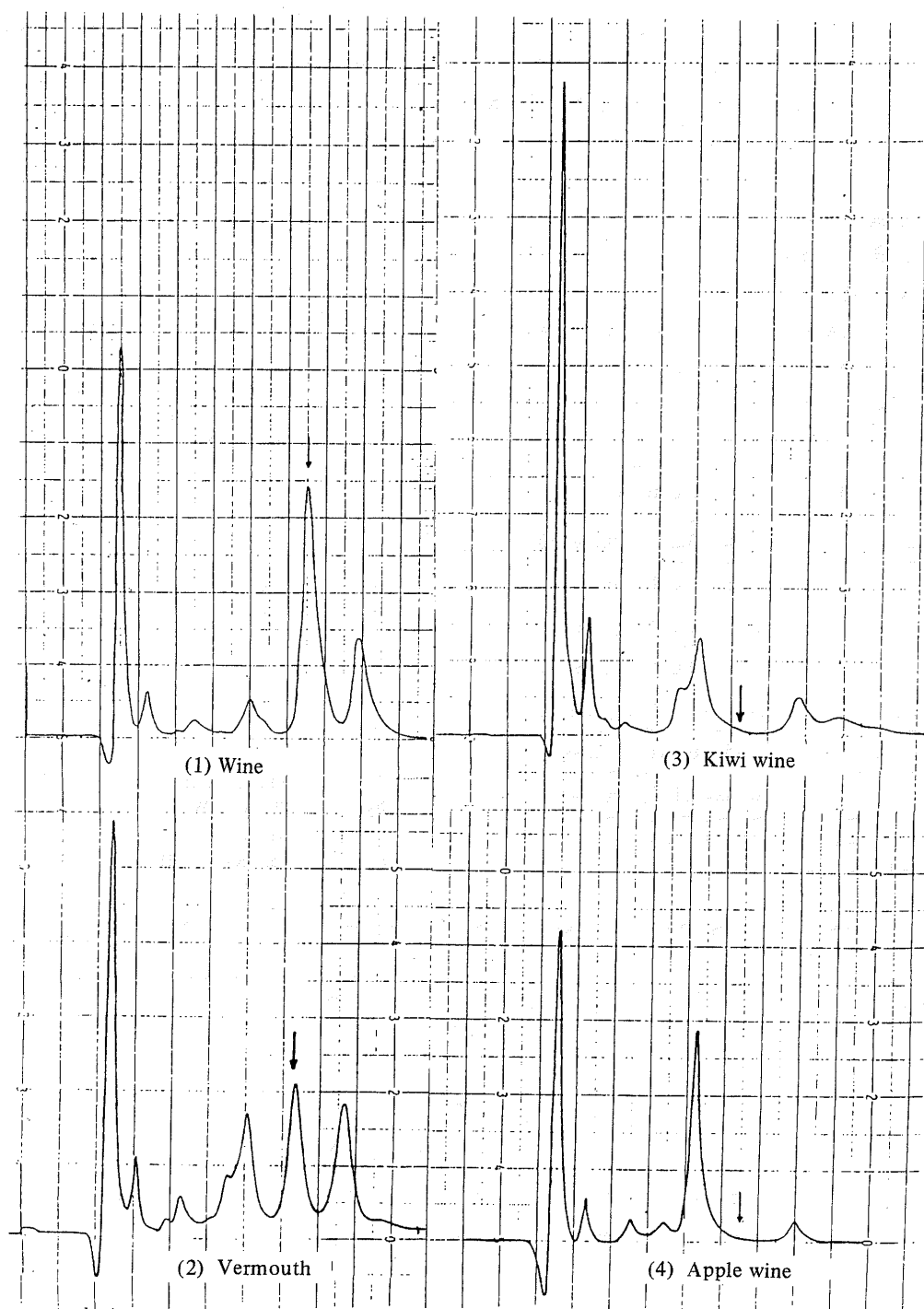


Fig.3 Chromatograms of organic acids and inorganic anions in Wine (1), Vermouth (2), Kiwi wine (3) and Apple wine (4).
Mark(↓): Retention time of tartaric acid

Table 4 Statistical analysis of the composition of organic acids and inorganic anions in Wines

	$\bar{X}$	S^2	S	C (%)	Con. Int. (95%)
Lactic acid	0.360	0.0125	0.1117	31.02	0.463~0.257
Cl ⁻	6.23×10^{-3}	8.326×10^{-6}	2.89×10^{-3}	46.33	$8.89 \times 10^{-3} \sim 3.56 \times 10^{-3}$
PO ₄ ³⁻	0.024	7.29×10^{-5}	8.54×10^{-3}	36.01	0.032~0.016
Succinic acid	0.077	1.11×10^{-3}	0.0333	43.37	0.108~0.046
Malic acid	0.033	1.01×10^{-3}	0.0318	97.21	$0.062 \sim 3.30 \times 10^{-3}$
Tartaric acid	0.214	1.76×10^{-3}	0.0420	19.59	0.253~0.175
SO ₄ ²⁻	0.035	3.29×10^{-3}	5.74×10^{-3}	16.20	0.041~0.030

X: Mean, S²: Variance, S: Standard deviation, C: Coefficient of variation, Con., Int.: Confidence interval estimation of population mean

この結果から変動係数の小さい酒石酸（0.1959）について考えてみる。信頼度 95%における酒石酸の母平均区間（0.253~0.175）をワイン以外の酒類と比較してみると、このように多くの酒石酸を含んでいる酒類が他にないことから、この区間の酒石酸濃度がワインに特徴的であるのではないかと考えられる。

3. 4 イオンクロマトグラムの比較

ワイン (APPELLATION BORDEAUX SUPERIUR), ペルモット (CINZANO), キウイ酒, チェリー酒, アップル酒のイオンクロマトグラムを Fig.3 に示す。酒石酸部分のピーク(矢印)を比較すると、ペルモット(2)は、ワイン(1)と類似しており、ワインベースの酒であることがわかる。したがって、酒石酸濃度及び酒石酸部分のピークパターンを比較することによりワイン及びワインベースのペルモットとその他の果実酒との識別に役立つものと考えられる。

本法の応用として、島津らによりワインの有機酸と品質との関係⁴⁾⁵⁾などが研究され、幾つかの興味ある報告がなされているが、イオンクロマトグラフィーを用いることにより有機酸と同じく呈味成分である

無機陰イオンをも含めたワインの品質との関係が正確に研究できるものと期待される。

4 要約

イオンクロマトグラフィーを用いて、果実酒中の主要呈味成分である有機酸及び無機陰イオンの分析法を検討した。

- (1) 乳酸、こはく酸、りんご酸、酒石酸、塩素イオン、りん酸イオン、硫酸イオン等の成分が、約 10 分で良好に分離できた。
- (2) これらの検量線は、広い範囲で直線性に優れ、正確な定量値が得られた。したがって本法は、正確、簡易、迅速な分離定量方法として非常に優れていることがわかった。
- (3) ワインのイオンクロマトグラムは、高い酒石酸濃度（0.214%）による酒石酸部分のピークパターンに特徴がある。したがって、ワイン及びペルモットのようなワインベースの酒と、その他の果実酒との識別が、ピークパターンの比較により迅速に行えることが判明した。

文 献

- 1) Y.Tokumitsu and M.Ui:Anal.Biochem., **59**, 100(1974)
- 2) W.A.Bulen, J.E.Varner and R.C.Burrel: Anal.Chem., **24**, 187(1952)
- 3) 山下市二, 田村太郎, 吉川誠次, 島本富明, 松本明芳:濃化, **48**, 77(1974)
- 4) 島津善美, 上原三喜夫, 岡村成通, 渡辺正澄:日本醸造協会雑誌, **77**, 623(1982)
- 5) 島津善美, 上原三喜夫, 渡辺正澄:同上誌, **77**, 628(1982)