

総 説

輸入農産品の分析に関する研究（1）

出来 三 男*

1 はじめに

日本の国家予算総額に対する農業予算の割合は、昭和 52 年度で約 9.3% で、対前年比 9.4% 増となっており農業保護の水準は高い。農業総産出額は昭和 51 年は 92,929 億円で対前年比 2.7% 増とほぼ横並いの状態である。一方、食料品の輸入は毎年増加の傾向にあり、昭和 50 年は対前年比 5% 減であるが、昭和 51 年は対前年比 12% 増となっており、これに対応して、食料品の自給率も昭和 50 年で 78%、昭和 51 年で 74% とやや減少の傾向を示している。なかでも、大豆、小麦、大麦、植物油脂など原料面での自給率は 3 ~ 8 % と低く、このほか砂糖、デン粉など多くの農産品の輸入依存率が高くなっている。¹⁾これらの輸入農産物の多くは国内生産の農産品と競合している。このような現状のなかで、貿易面での農業政策は、輸入農産物への高関税率適用と輸入規制の両面からなされているが、貿易の自由化と関税率の引き下げを指向する世界貿易経済下では、農産物の輸入に対する各種障壁の取り扱いが各国の重要な課題となっている。

日本における農産品の関税水準は、1976 年度実績値で平均関税率 18.1%（平均 1）となっており、オーストラリア（17.6%）、EC（14.1%）よりも高い水準となっている¹⁾。農産品に対する日本の関税率は、一般¹⁾に原料品に対しては無税又は低税率で、半製品から製品へと加工が進むにつれて税率が高くなっている。このような関税率構成のなかで、農産品に対しては、さらに輸入割当制、関税割当制、差額関税、季節関税などの諸措置がとられている。

一方、税關においては関税賦課の衡平を期すために、輸入申告された製品のうち、必要なものについては確認分析が行われている。輸入農産物については、この

ほか輸入制限品目の認定に必要な分析がなされる場合がある。関税率表分類（CCCN）において、農産品は原料品としての性格をもつ天然産品と、これを加工調製した二次製品とに大別される。単に乾燥したもの、塩蔵、冷凍したもののなどは関税率表分類では調製品の範疇には入れないが、加熱、分解、他成分の添加、抽出分離、反応などの処理を経たものは加工調製したものとして一般に取り扱われている。農産品は化学工業品と異なって、その構成成分が多種多様であり、同一品種のものでも产地、栽培時期、気候条件などによって組成成分に差がみられるなど比較データに乏しく鑑定に当たって苦慮することが多い。このことが税關分析において農産品個々の物品について統一分析法を定めるのが困難な理由となっている。輸入農産品については、粗脂肪分、粗たんぱく質分、粗纖維分、炭水化物、灰分などのような一般分析値は、税表分類上はそれほど有用でない。輸入農産品の属性を明らかにするには、むしろその特殊成分、微量成分の定性、定量分析が重要であり、このことが、税關分析の特徴となっている。税關分析は昭和 36 年の CCCN 改正による分類の細分化を契機として機器分析の時代にはいり、質的に大きな進展がみられた。農産品の分析においても、それまで砂糖分析で代表されるイメージから変貌し、その多様性においても重要な地位を占めるようになった。

われわれは、これまで輸入農産品の適正な分類のため多くの物品について鑑定に必要な分析法の研究を行ってきた。ここでは、これらの研究を中心に、輸入農産品の分析において対処してきた諸問題をとりあげ、税關分析における農産品分析の進歩について概説したい。

2 肉種の鑑別と混合肉の分離定量

外形を留めている屠肉は外観からその種類を推定す

* 大蔵省税關局企画課 100 東京都千代田区霞ヶ関 3-1-1

るのは容易であるが、小塊状又はスライスしたもの、或いはミンチにしたものは外観では鑑別できない場合が多い。ことに、このような形状にしたものを二種以上混合した場合には肉眼的に鑑別することは困難である。輸入される肉のなかで、生鮮牛肉（くず肉を含む）は非自由化品目であり、豚肉、羊肉、馬肉などとは輸入制度上の取扱いを異にしているため、これらの肉と牛肉の鑑別が必要であり、さらに、牛肉とこれらの肉が混合されているものでは、税表分類上牛肉の混合割合を知る必要がある。また、牛肉、豚肉の調製品であって、牛肉、豚肉が主成分となっているものも非自由化品目であるため、肉種の鑑別及び混合肉の割合を知る必要がある。生鮮肉種の鑑別については、免疫学的方法、^{2),3)} 組織学的方法、⁴⁾ ポリアクリルアミドゲルディスク電気泳動法⁵⁾⁻⁸⁾ など多数の報告がみられる。免疫学的方法は数種の抗体を必要とするが、定性的な鑑別法としては精度が高く、操作も簡便で比較的迅速に行える利点がある。輸入生鮮肉は、ほとんど冷凍肉であるので、これを解凍後生理食塩水を加えて磨碎し、

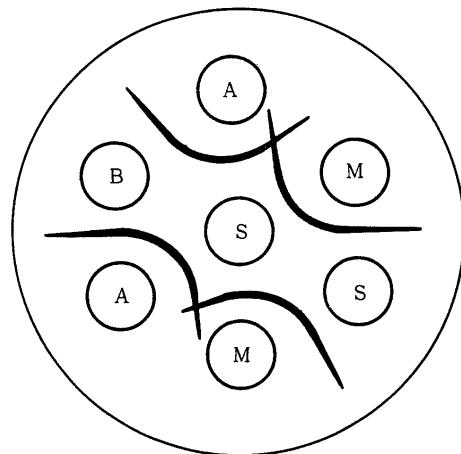


Fig. 1 Precipitin pattern resulting from antigen-antisere reaction

A : Anti-bovine serum, M : Anti-sheep serum,
B : Beef extract, S : Sample extract (beef and mutton mixture).

Incubate for 18 hrs. at 37°C.

遠心分離して上澄液を検体（抗原）として使用する。解凍及び磨碎による免疫性の減少は、定性的な鑑別では影響ないが、加熱処理した肉は抗原として使用することはできなかった。Fig. 1 は牛肉とマトン、牛肉と豚の混合肉について、免疫拡散法による結果を示したものである。

使用した抗体は、それぞれ Anti Bovine Serum、及び Anti Bovine Serum であり、1%アガロースゲル（0.01%NaN₃添加）を支持体とし、37°C、18時間拡散後の交差図である。対応する肉種間では融合がみられ、明瞭な融合線が現われており、容易に肉種の鑑別ができる。

混合してない単一な生鮮肉は、ポリアクリルアミドゲル薄層電気泳動法により肉種鑑別ができる。⁹⁾ ポリアクリルアミドゲル薄層板は、ディスク法に比較して均一な支持体が作製できるので、泳動時間が長い欠点をもっているが再現性のよい泳動像が得られる利点がある。煮沸処理した肉は、水溶性たんぱく質が減少しているので、つぎの方法により検体の調製をする。すなわち、加熱処理肉を 0.01M りん酸緩衝液（1% SDS 添加、pH7.0）で磨碎し、このスラリーを煮沸浴中で 5 分間加熱抽出し、遠心分離したのち、その上澄液を検体としてポリアクリルアミドゲル薄層電気泳動法により分離し、その泳動パターンから肉種の鑑別ができる。¹⁰⁾

油脂、脂肪酸組成など化学的成分によって混合肉種の割合を求めるることは困難である。また、免疫学的方法は多量の抗体を必要とする難点がある。そこで、肉種鑑別に応用した電気泳動法において、各肉種に特徴的なたんぱく質の泳動像から混合肉の割合を推定する方法を検討した。¹¹⁾ すなわち、生鮮肉を水と共に磨碎し、遠心分離して得た上澄液を検体とした。電気泳動用の担体は 5% ポリアクリルアミドゲル薄層板（厚さ 1 mm）とし、ゲル用緩衝液はトリス-クエン酸緩衝液（pH8.3）を用い、電極槽にはほう酸緩衝液を使用した。この条件において、各種生鮮肉は、それぞれ特徴的な泳動像を示す。アミドブラック 10 B で染色した泳動像をデンシトメーターで記録し、特徴的なピークの相対面積比から混合肉の割合を推定した。調理された混合肉の定量分析は極めて困難なものであり、今後の研究課題として残されている。

3 加熱処理によるたんぱく質系食品の諸変化

加熱による食品の物理化学的变化は、調理加工の面から興味ある問題であり、多くの研究がなされている。

関税率表上は、魚介類、肉類は加熱調理の有無によってその取扱いを異にするため、主として乾燥魚介類について加熱処理の有無が分析される。加熱処理した魚介類の組織化学的变化については詳細な報告がある。^{12)~14)}

生鮮ハマグリの風乾物と、生鮮ハマグリを3分間沸騰水中で加熱処理後風乾したものの表面構造を走査型電子顕微鏡で観察すると、生鮮ハマグリの風乾物では、菊花模様の表面構造が観察されるのに対して、3分間加熱処理したものでは、熔融したような表面構造をしており、たんぱく質の変性が推定できる。生鮮イカについて、3分間、5分間、10分間沸騰浴中で加熱処理したのち風乾したものについて、それぞれ表面構造を走査型電子顕微鏡により観察した。生鮮イカを風乾したものでは、密な表面をしているが、加熱時間が長くなるに従い、空洞が増加し、表面の乱れが観察される。

このような加熱による表面構造の変化は、たんぱく質の変性によるものと考えられる。これらの結果をPhoto. 1及びPhoto. 2に示した。

いか及び貝の加熱処理による組織変化は、比較的短時間の加熱で筋肉内部にまで及んでおり、組織化学的にたんぱく質の凝固像が観察される。このたんぱく質の変性現象は、水溶性たんぱく質の減少によっても知ることができる。Fig. 2は、いか及びえびの煮沸処理時間によるたんぱく質の変動を示したものである。すなわち、全たんぱく質(T.P.)に対する水溶性たんぱく質(W.S.P.)の比は、いずれも2分間の加熱処理では生鮮品と著しい差はないが、2分間以上加熱すると、急激に水溶性たんぱく質の減少がみられる。¹⁵⁾水溶性たんぱく質のほかに、グルテンについては酢酸可溶性たんぱく質の挙動が比較される。未変性グルテン、化学処理により変性したグルテン及び熱変性したグルテンについて、それぞれ0.1規定酢酸可溶性たんぱく質(A.S.P.)と全たんぱく質(T.P.)の比を求めた結果をTable 1に示した。未変性グルテンではA.S.P./T.P.比93%，化学処理変性グルテンではA.S.P./T.P.比58%となっており、変性による酢酸可溶性たんぱく質の減少が顕著である。このように、可溶性たんぱく質の挙動によってたんぱく質に富む食品類の加熱処理の程度を推定したが、旋光分散(ORD)、円二色性(CD)スペクトルによっても変性の程度を知ることができる。未変性グルテン及び100℃の水浴上で加熱処理したもの並びに化学処理により変性したグルテンにつ

Photo.A

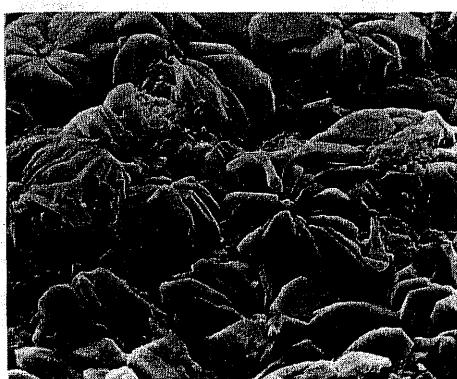


Photo.B

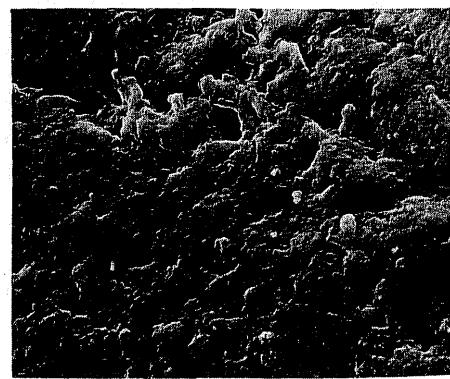


Photo. 1 Scanning microphotographs of clam

A : Fresh sun-dried, B : Fresh Boil for 3 min sun-dried, Magnification × 10,000

Photo. A

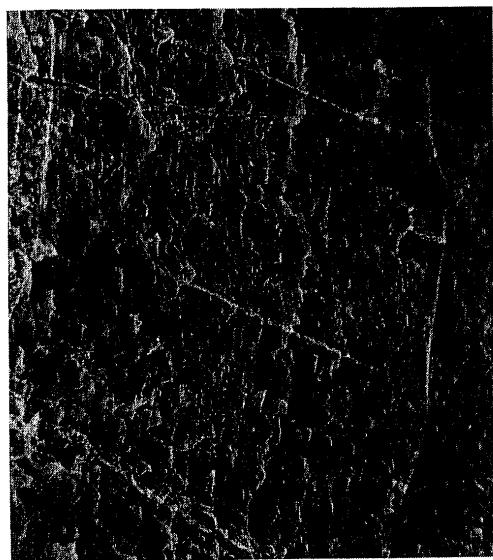


Photo. B

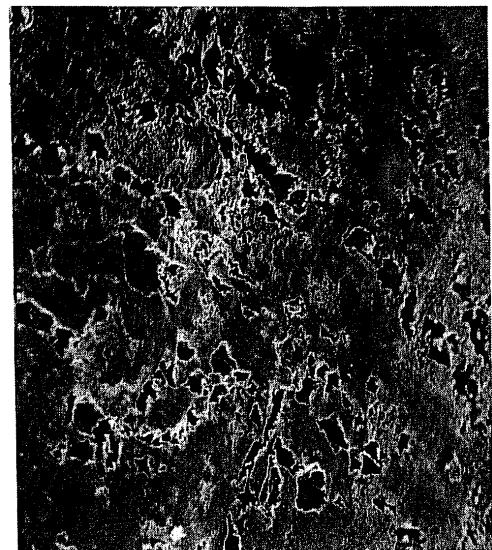


Photo. C

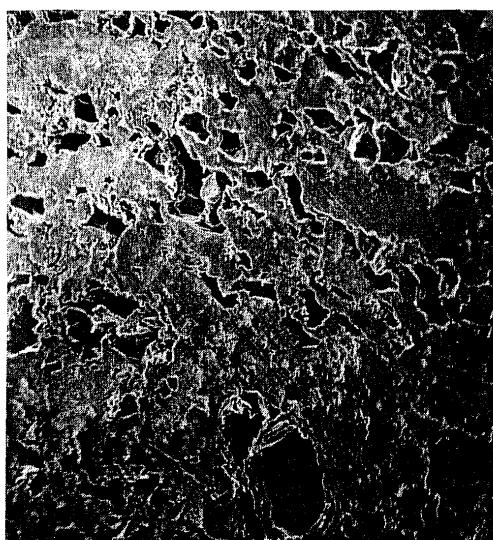


Photo. D

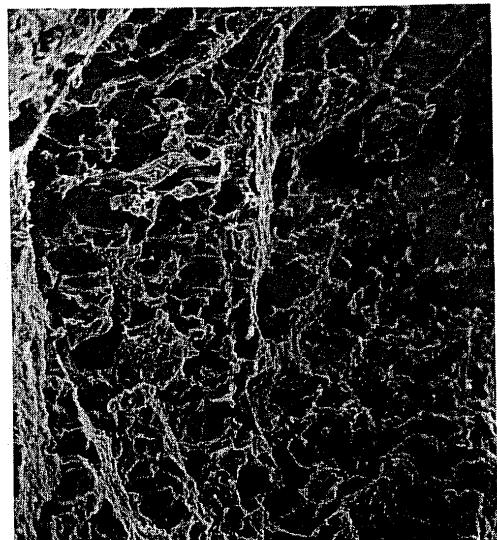


Photo.2 Scanning microphotographs of cuttle - fish

A : Fresh sun - dried, B : Fresh boil for 3 min sun - dries, C : Fresh boil for
5 min sun - dried, D : Fresh boil for 10 min sun - dried.

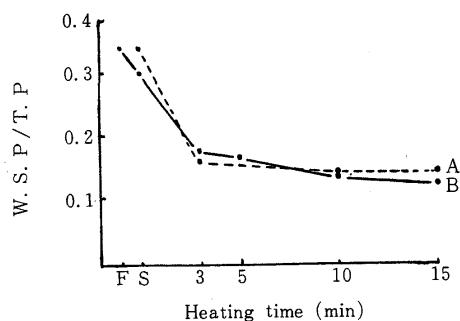


Fig. 2 Effect of heat treatments on water soluble protein of shrimp (A) and cuttle fish (B)

W. S. P: Water soluble protein,

T. P: Total protein,

F: Fresh sample,

S: Sun dried sample,

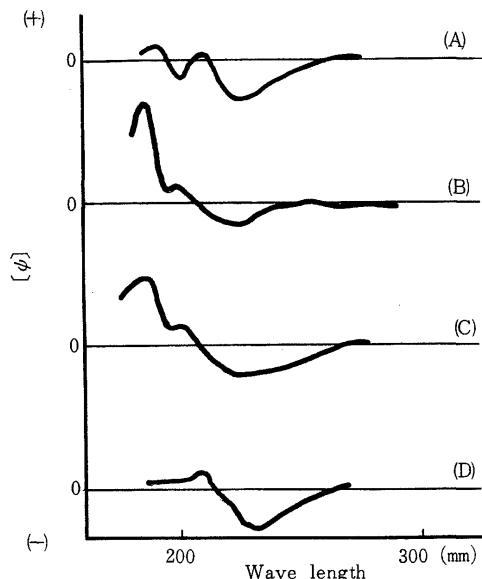


Fig. 3 CD spectra of acid soluble glutene

A: glutene, B: glutene heated for 20 min at 100 °C, C: glutene heated for 40 min at 100 °C, D: glutene treated with chemicals.

Table 1 Acid soluble protein in glutene denatured

Sample	Total Protein (T. P) (%)	0.1 N Acetic acid soluble protein (A. S. P) (%)	A. S. P	
			T. P	(%)
A	84.25	78.06	92.66	
B	83.75	61.25	73.13	
C	86.63	50.31	58.08	

Method: sample (1g) → homogenized with 0.1 N acetic acid (25ml) → stand for 1 hr. at 30 °C → → centrifuge (10 min) → supernatant → Nitrogen measurement → protein (N × 6.25)
 A: Fresh glutene, B: Glutene denatured by heating, C: Glutene treated with acid, alkali, surface active agent and reducing agent etc.

いて CD スペクトルを測定した。Fig. 3 に示したように 未変性グルテンでは 195, 210nm に正の極大, 200, 225nm に負の極大が観察されるが, 未変性グルテンを 热変性したものでは, 193, 200nm に正の極大が現われ, 230nm にプロードな負の極大が現われてあり, コットン効果に著しい変化がみられる。化学処理により 变性したグルテンも, ほぼ熱処理変性のものと類似し

た挙動を示す。岡本¹⁶⁾は, 大豆たんぱく質を 90 ~ 120 で湿熱変性させ, たんぱく質の変性と同時に化 学的分解が起こることを, 遊離アミノ基と DNFB との 反応生成物の赤外吸収スペクトルから推論している が, いか及びえびを煮沸処理したものについてこの方 法を応用したが, 顕著な差はみられなかった。¹⁵⁾たんぱく質に富む物品として, 落花生の加熱処理の有無につ いては水溶性たんぱく質, カタラーゼ活性及び油脂の 加熱による異性化の面から検討した。¹⁷⁾

輸入される魚介類, 肉類, その他穀物類は, 加熱処 理の程度により税表分類上の取り扱いを異にするた め, 税関においてはその確認分析に苦慮するが, 現行 税表分類体系のもとでは避けられないものであり, さ らに新しい分析法の開発が待たれるところである。

4 混合糖類の分離定性及び定量

税関における糖質及び糖質を含む食品の分析は, 主 として砂糖の含有量を求めるに重点がおかれてい

る。このことは、農産品に関する関税率表分類が「砂糖を含むもの」を特掲し、一般に高い関税率となっていることによるものである。天然産品のなかでは砂糖だけを単独に含むものではなく、ほとんど他の糖類と共存しており、さらに、最近の加工食品には各種の糖質が混合されているため、従来の還元力による化学的定量法では、砂糖の含有量を正確に定量することは容易でない。関税率表の細分化により、糖質の定量は単に砂糖の定量だけにとどまらず、各種の還元糖、非還元性糖の分離定量が必要になってきた。一方、食品分析において、構成糖の種類及びその割合を知ることは、食品の素材及び調製の程度を推定する上に重要な手掛りを与えてくれる。

混合糖の組成は、定性的にはペーパークロマトグラフィーが最も一般的であるが、分析所要時間が長い欠点がある。ガスクロマトグラフィーは微量の揮発性化合物の分離定量に広く利用されているが、糖質のようにそのままでは揮発性のない化合物には適用できない。したがって糖質についてはエーテル化したのちガスクロマトグラフィーにより分離することになる。揮発性誘導体としてメチルエーテル、TMSエーテル、アセチル化物が使用されているが、これらの誘導体はいずれもアノマーを生成するので、混合糖質では多数のピークが現われ定性的な判別が困難なことがある。したがって、アノマー生成を防止するため、予め糖質を NaBH_4 で還元してアルジトールとしたのちメチル化又はアセチル化することにより単一ピークを得ることができる。ガスクロマトグラム上のピークは、GC-MS法によって容易に確認同定できる。¹⁸⁾ 糖質のマススペクトルについては Lönngren ら¹⁹⁾ の総説がある。ペントース、ヘキソース及び二糖類のアルジトールアセテートでは、分子イオンは観察されない。ペントース、ヘキソースでは $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2$ が明瞭に観察されるが、二糖類のアルジトールアセテートでは $m/e603$ に最高質量数のイオンが現われている。TMS化糖もマススペクトルにおいて分子イオンを示さない。天然多糖質は相互に類似した性質を持っているので、これらを定性的に鑑別するのに多くの方法が試みられているが、GC-MS法による構成糖の確認は極めて有効であり、微生物生産の多糖を含めて多数の研究が報告されている。¹⁹⁾ 関税率表上は、でん粉、植物粘質多糖、微生物多糖、でん粉誘導体などの多糖質類は分類が異

なっているため相互の鑑別を必要とする。粘質多糖のなかには、 $1000 \text{ cm}^{-1} \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 領域の赤外吸収スペクトルに顕著な相違を示すものがあり、そのタイプ吸収帯から鑑別できる。²⁰⁾ 微生物多糖であるケルゼンでは、 1730 cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ (-COOH) の吸収が顕著に現われているので酸性多糖であることがわかるが、でん粉誘導体との判別は構成糖の分析を必要とする。糖酸による吸收帯はガラクツロン酸ではグルクロン酸よりも高波数にシフトする傾向がある。でん粉誘導体は置換度の低いものでは赤外吸収スペクトルからは判別でき

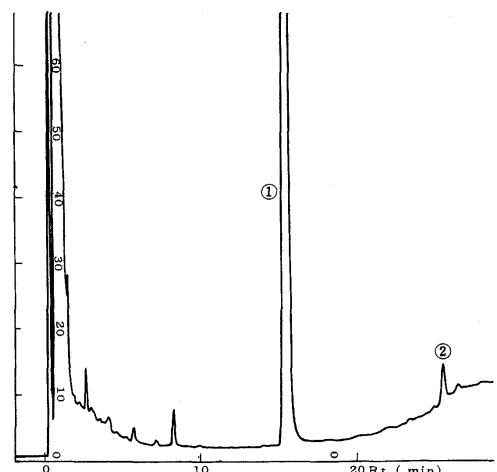


Fig. 4 Gas Chromatogram of Crude Beet Sugar
Condition : OV - 101 (3%) , 200 ~ 320 , 5 /min
Peak : Sucrose , Peak : Raffinose.
TMS ether.

ない場合が多い。加水分解によって構成糖を分析する方法は、比較的高置換度のものについては GC-MS により置換基の種類を確認できるが、低置換のものは困難である。しかし、低置換度のでん粉誘導体でも、物理的性質が異なるので、その粘度曲線から誘導体の有無は容易に判別できる。この場合、誘導体にした原料でん粉との比較が必要であること、及び添加物等の存在は考慮しなければならない。²¹⁾

てん菜糖と甘蔗糖の判別が可能かという問題がある。主成分は、いずれも Sucrose であるが、てん菜には Raffinose が含まれているので、これが精製工程で混入するため、Beet Sugar には微量の Raffinose が検出

される。Fig. 4 は粗製の Beet Sugar を直接 TMS 化したのち分離したガスクロマトグラムである。Sucrose の顕著なピークのほかに, Raffinose による弱いピークが明瞭に現われている。

混合糖の分離定量法として化学的定量法, 液体クロマトグラフ法, 酸素法などがあるが, 化学的定量法では数種の混合糖からの分離定量は困難である。酵素法と化学的方法とを併用することにより, いくつかの混合糖を定量することができる。さらにグルコースオキシダーゼ, ガラクトースオキシダーゼなどの酸化酵素を併用した比色分析法は, 微量定量法として優れたものであり, 多くの混合糖の分離定量に応用することができる。砂糖菓子, 乳製品などに含有する混合糖の分離定量について基礎条件の検討,^{22), 23)} 及び応用について検討し,²⁴⁾ この方法が税関における混合糖の分離定量法として極めて有用であることを示した。天然はちみつ中の果糖とぶどう糖の分離定量は化学的方法と酵素法の併用で定量できる。ぶどう糖はグルコースオキシダーゼ法を用い, 果糖はレゾルシン塩酸法により定量した。Roe²⁵⁾ によって開発されたレゾルシン 塩酸法は再現性に難点があり多くの改良がなされているが, 天然はちみつのように Fructose と Glucose が等量の割合で含有している試料では, Glucose の妨害がある。²⁶⁾ Feigle²⁷⁾ はケトヘキソースとアルドヘキソースの定性分析法として尿素 硫酸反応を報告しているが, この方法を果糖の定量分析法に応用した結果 約 20 倍量の Glucose 存在下でも Fructose を定量できた。²⁸⁾ この方法は試薬の調製が容易であり, 呈色が安定していることに特徴がある。

従来の一波長による比色法では, 混合糖の同時定量は困難であるが, 二波長測光法によると, 呈色の極大値に 2 nm 以上の差があれば比色法による同時定量が可能となる。輸入キシロースは, ペーパークロマトグラフィーによりグルコース及びマルトースの混在が認められるので, その純度試験に還元力による化学的定量法は利用できない。フェノール硫酸試薬による呈色はキシロースで 478 nm, グルコース及びマルトースで 486 nm に max を示し, 両者の間に 8 nm の差があり二波長測光法による定量の可能性が示された。そこでこの方法によるキシロースの定量について検討した。グルコース及びマルトースの影響を排除するため, 等差吸点を求める必要がある。Fig. 5 に示したように,

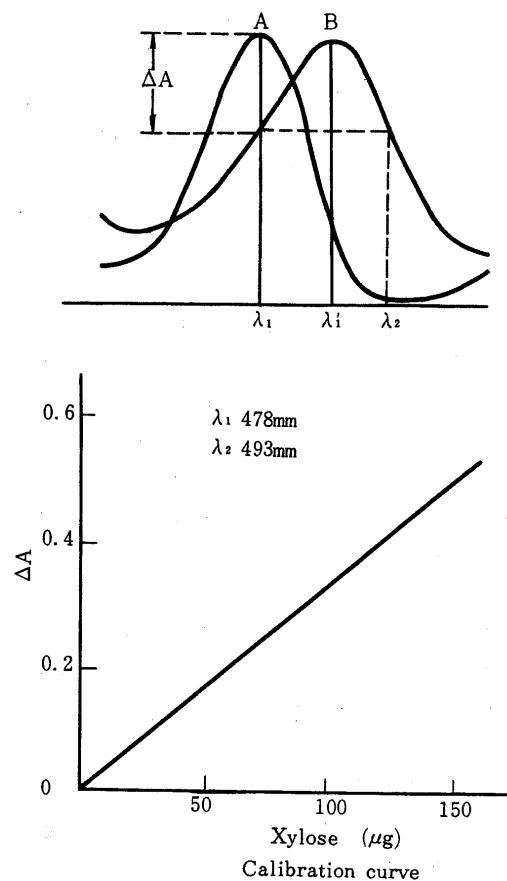


Fig. 5 Calibration Curve and Absorption spectra of Xylose (A) and Glucose (B)
 $\lambda_1: 478\text{nm}$, $\lambda_2: 486\text{nm}$, $\lambda_3: 493\text{nm}$

仮りにキシロースの max を λ_1 , 混合成分のスペクトル上の波長を λ_2 とすると, $\lambda_1 - \lambda_2 = 0$ が混合成分の濃度に関係なく成立すれば, この両波長における差スペクトル ΔA の値は, キシロースの濃度に比例することになる。 $\lambda_1 = 478\text{nm}$ とし, グルコースの等差吸点を求めると $\lambda_2 = 493\text{nm}$ となる。この等差吸点は $\lambda_1 = 478\text{nm}$ を固定し, 濃度の異なるグルコースについて λ_2 を走査することによりその交差点から容易に求めることができる。グルコース 5.0%を含む各種濃度のキシロースについて λ_1 , λ_2 における差吸光度 ΔA を測定し, キシロース濃度 0 ~ 160 μg の範囲において ΔA との間に直線関係が認められた。ここで, フェノール

硫酸試薬によるキシロース定量法の概要を示す。すなわち、試料 1.0ml を試験管にとり、5% フェノール水溶液 1.0ml を加え攪拌し、これに濃硫酸 5.0ml を滴加しよく振とうし、10~20 分間室温に放置後、 1478nm 、 2493nm で差吸光度を測定する。

動植物産品及びこれらを素材とした加工食品中には、ペントース、ヘキソース及びオリゴ糖など多数の糖が混在しているので、各糖質の分離定量は化学的方法及び酵素法だけでは十分でない。自動液体クロマトグラフィーは、分離、再現性の点で優れており、試料の調製も比較的容易であるため混合糖の分離分析に広く利用されている。カラム充てん剤に強塩基性イオン交換樹脂、溶出液にほう酸塩を用い、反応熱検出自動液体クロマトグラフィーによりはちみつ中のじょ糖を高い精度で定量できた。²⁹⁾

反応熱検出法は呈色試薬を用いない便利さはあるが、糖に対して選択性でない欠点がある。糖に特異的な呈色試薬であるオルシノール硫酸試薬を用いる比色法は、再現性がよく、多数の混合糖を共存成分の妨害なしに分離することができる。³⁰⁾ この方法によりマルトース、ラクトース及びシュークロースからなる混合糖の分離定量を行ったが、³¹⁾ 分析所要時間に 5~6 時間を要した。

高速液体クロマトグラフィー (HPLC) による糖質の分離については多くの研究がなされているが、^{32)~35)} 必らずしも満足できるものではない。 μ -Bondapack carbohydrate を充てん剤とし、アセトニトリル水溶液で溶出分離する方法は、グルコース、フラクトース及びガラクトースなどの单糖類相互の分離はよいが、二糖類相互の分離は十分でない。一方、SCR-100 (島津製) は、分子ふるいによる分離であり、水を溶出剤に使用できる利点がある。このカラムでは、二糖類は単一ピークとして溶出し、グルコース、フラクトース及びガラクトースはそれぞれ分離したピークとして検出することができる。検出器に紫外線検出器 SPD-1 (島津) を用いると安定した結果が得られた。この方法では二糖類相互の分離ができないので、酸素法を併

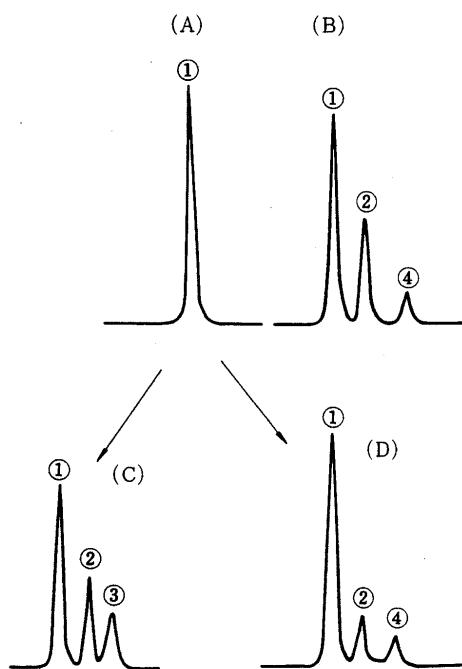
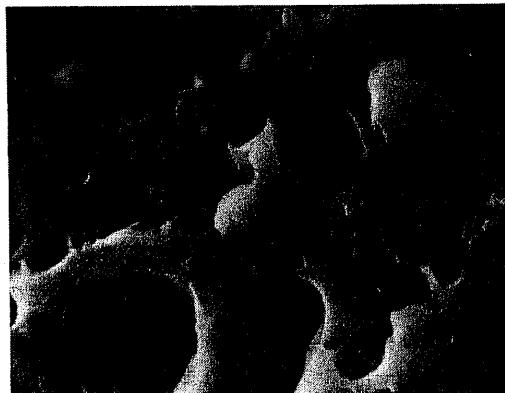


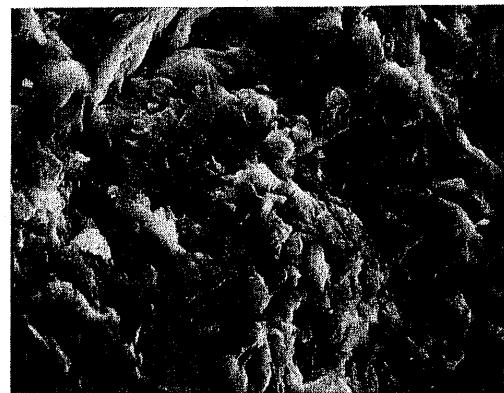
Fig. 6 HPLC Chromatograms of Sugars
Column : SCR-100, Eluent : H_2O , $30\text{kg}/\text{cm}^2$
RI detector.

A : Sucrose + Lactose, B : Authentic Sample,
C : A hydrolyzed by invertase,
D : A hydrolyzed by lactase.
① : Sucrose, ② : Lactose, ③ : Fructose,
④ : Galactose

用した分離定量法について検討し、良好な結果が得られた。この方法は定性的な確認だけではなく定量分析が可能であるところに特徴があり、例えば固定化酵素をプレカラムとして使用することにより各種の糖が同時分析できることを示している。³⁶⁾ Fig. 6 に分析の一例を示した。



Natural cheese



Processed cheese

Photo.3 Scanning microphotographs of cheese.

5 乳製品の分析

乳製品のひとつとして、チーズの消費量は年々増加しているが、わが国のナチュラルチーズ生産量は低く、52年の輸入依存率は86.3%となっている。日本人の嗜好性から、ナチュラルチーズとして食用に供されるのは少なく、ほとんどがプロセスチーズの製造に向けられているものと考えられる。輸入制度上は、プロセスチーズを非自由化品目としている。加熱熔融、攪拌、乳化剤添加などにより組織調整したプロセスチーズとナチュラルチーズとの鑑別は、乳酸菌数、乳化剤の含有量、組織観察などにより可能である。一般にナチュラルチーズでは10⁷程度の酸生成菌が検出される。未熟成チーズでは、成熟工程における乳酸菌数の変化、有機酸生成の増加を検討することによりチーズの性格を持ったものを推定できる。³⁷⁾IDFの資料によると、ナチュラルチーズでは全燐と全窒素の比、P/N比が、0.12±0.02であり、乳化剤としてくえん酸を使用したものでは乳糖とくえん酸の比、C/L比が0.04以上となるので乳化剤添加の有無を判別できるとしている。多数の輸入ナチュラルチーズ及びプロセスチーズについて分析した結果は、すべてこの条件を満足するものであった。写真3は走査型電子顕微鏡によりチーズの表面構造を観察したものである。ナチュラルチーズでは、大、小多数の気孔が観察されるが、プロセスチーズでは表面は熔融したようになっており、気孔は観察され

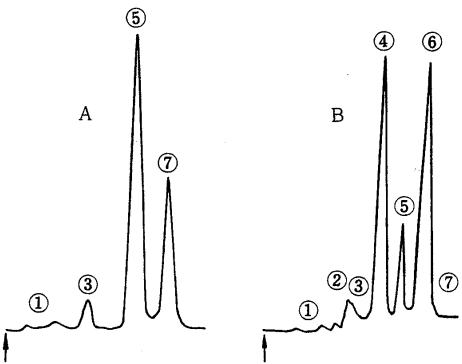


Fig. 7 Densitograms of electrophoretogram of whey powder and skimmed milk powder

A : Whey powder, B : Skimmed milk powder.

1. Immunoglobulin, 2. Serum albumin, 3. K-casein,
4. β -casein, 5. β -lactoglobulin, 6. α_s -casein,
7. A-lactoalbumine.

Tris-citrate buffer (pH 8.6), Starch gel (7M urea).
Electrode buffer : 0.3 M borate.

ずナチュラルチーズの表面と著しい相違がみられる。

脱脂粉乳、ホエー、調製粉乳などの分析は、これらの物品が輸入制限品目であるため税関において重要な分析のひとつである。単に粗たんぱく質、粗脂肪、糖質だけの分析結果では、これらの物品の関税率表上の分類はできない。各種の分析が必要であるが、なかで

もたんぱく質の組成分析は必須なものとなっている。ポリアクリルアミドゲルによる電気泳動法(7%アクリルアミドゲル, 4.5M尿素, 0.02Mメルカプトエタノール, pH9.1)は操作が簡便であるが, -ラクトグロブリンと α -カゼインとの分離が十分でない。³⁸デンプンゲル(0.76Mトリス・くえん酸緩衝液 pH8.6)を支持体とした泳動像では, カゼイン, アルブミン, グロブリンの分離が良好であり, 脱脂粉乳にホエーを添加したものでも容易に分離定量ができる。分析の一例をFig. 7に示した。

脱脂粉乳に大豆たんぱく質を添加して調製した食品でも電気泳動法によって分離確認できるが, 定量的な分析は, セファデックス, イオン交換セルロースなどを用いるカラムクロマトグラフィーが有効であり, 研

究課題のひとつとして残した。

6 おわりに

輸入農産品の種類は莫大なものであり, その多くが, 関税率上又は輸入制度上でなんらかのかかわりをもつているものである。したがって, 税関においては, 輸入品について必要な確認分析を行っているが, 輸入商品が多様化するなかで, それに対応した分析法の開発が重要であることは云うまでもない。ここでは, 輸入農産品のごく一部についてこれまで研究してきたことを紹介した。さらに引き続き次号で紹介するが, これらの研究は, 文献に記載した多くの共同研究者の助力によってなされたものであり, ここに謝意を表したい。

7 文 献

- 1) 農林省統計情報部: 農林水産統計(1978).
- 2) A. R. Hayden: J. Food Sci., **42**, 1189 (1977).
- 3) A. R. Hayden: J. Food Sci., **43**, 476 (1978).
- 4) 西尾重光: 第3回鑑定技術研究会記事(昭和48年12月3日).
- 5) Y. B. Lee, D. A. Rickansrud, E. C. Hagberg and E. J. Briskey: J. Food Sci., **40**, 380 (1975).
- 6) 飯島淑子: 日本食品工誌, **24**, 516 (1977); **24**, 648 (1977).
- 7) A. W. Khan and D. C. Cowen: J. Agri. Food Chem., **25**, 236 (1977).
- 8) F. J. Bailey: J. Sci. Food Agri., **27**, 827 (1976).
- 9) 加藤時信, 出来三男: 本誌, No.17, 17 (1977).
- 10) 加藤時信, 出来三男: 本誌, No.18, 59 (1978).
- 11) 加藤時信, 川端省三, 出来三男: 本誌, No.19, 57 (1978).
- 12) 広川 裕, 水谷清美: 本誌, No.7, 63 (1968).
- 13) 水谷清美: 本誌, No.9, 67 (1969).
- 14) 水谷清美: 本誌, No.10, 43 (1970).
- 15) 出来三男, 佐藤宗衛: 本誌, No.12, 83 (1972).
- 16) 岡本 奨: 日本食品工誌, **16**, 27 (1968).
- 17) 水城勝美, 出来三男, 川端省三, 宮城好弘: 本誌, No.19, 79 (1978).
- 18) 出来三男, 褐田泰雄: 本誌, No.15, 115 (1975).
- 19) J. Lönngren and S. Svensson: Advances in Carbohydrate chemistry and Biochemistry, **29**, 41 (1974).
- 20) 出来三男, 佐藤宗衛, 小口盛重: 本誌, No.13, 85 (1973).
- 21) 水城勝美, 出来三男: 本誌, No.17, 51 (1977).
- 22) 出来三男, 吉村 実: 本誌, No.1; 1 (1965).
- 23) 出来三男, 吉村 実: 本誌, No.2, 15 (1966).
- 24) 出来三男, 佐藤宗衛, 斎藤 普: 本誌, No.12, 19 (1972).
- 25) J. H. Roe: J. Biol. Chem., **107**, 15 (1934).

- 26) 入江隆夫, 出来三男: 本誌, **No.6**, 101 (1968).
- 27) F. Feigle: Spot Test in Organic Chemistry, P. 425 (1960).
- 28) 出来三男, 入江隆夫: 本誌, **No.4**, 8 (1967).
- 29) 出来三男: 本誌, **No.6**, 1 (1968).
- 30) 加藤時信, 出来三男: 本誌, **No.10**, 89 (1970).
- 31) 加藤時信, 出来三男: 本誌, **No.11**, 47 (1971).
- 32) J. K. Palmer and W. B. Brandes: J. Agri. Food Chem., **22**, 709 (1974).
- 33) W. H. Morrison, M. F. Lou and P. B. Hamilton: Anal. Biochem., **71**, 415 (1976).
- 34) J. E. Mrochek, S. R. Dinsmore and T. P. Walker: Clin. Chem., **21**, 1314 (1975).
- 35) M. F. Lou: Anal. Biochem., **55**, 51 (1973).
- 36) 宮城好弘, 出来三男: 本誌, **No.19**, 65 (1978).
- 37) 出来三男: 本誌, **No.7**, 25 (1968).
- 38) 西川勲, 阿部宜明, 斎藤健輔: 農化誌, **41**, 675 (1967).

Studies on The Analytical Methods of Agricultural Products Imported (1)

Mitsuo DEKI *

* Duty and Planning Section of Customs and Duty Bureau, Ministry of Finance,
3-1-1, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo, 271 Japan.

In this review, identification of meat animal species, physical properties of fish protein by heating, quantitative determination of mixed sugars, photographic pattern of cheese and identification of milk protein were described. These studies were useful for the analytical identification of agricultural products imported.

Received Sept. 18, 1978