

## 総 説

# 輸入農産品の分析に関する研究(2)

出 来 三 男\*

## 1 はじめに

最近の輸入商品の多様化は、関税率表の適用に当り輸入品目の分類を複雑なものとしているが、特に輸入農産品（調製食料品も含めて）については、輸入制度上との関係でこれまで貿易商品として予想されなかった構成（組成）の製品が取引されるようになり、従来のマクロ的な分析（例えば、たんぱく質、炭水化物、脂肪）又は規格分析だけでは税表分類に当って十分な役割を果し得ない場合が多くなっている。さらに恒常的に輸入される物品は別として、税関で分析の対象となる物品は、主として新規商品であるため、その商品についての文献、情報は十分に得られない場合が多い。そのため、輸入商品の関税率表上の分類にあたっては、各種のデータが要求され、分析内容も多岐にわたるため、分析技術面で多くの興味ある問題がある。

前報においては<sup>1)</sup>、非自由化品目との関連において、肉種鑑別、魚類の加熱処理の判定、糖質、でん粉及びその誘導体の分析、混合糖質の定量、チーズの鑑別、及び調製粉乳の分析について、その現状と分析技術上の問題点を概説した。ここでは、前報に続き混合油脂の分離定量をはじめとして、各種農産品の分析において検討した結果を記述する。

## 2 混合油脂の分析<sup>2,3,4)</sup>

関税率表において動植物性の油脂及び加工、調製された油脂は原則として第15類に分類されることになっているが、バターは酪農品として第04・03号に分類され、輸入制度上も他の動植物性油脂と取扱いを異にしている。動植物性油脂が単一な場合には、その物理恒数、脂肪酸組成及びトリグリセリド分布等から種類の

鑑別は比較的容易であるが、二種以上の油脂が混合されているものについて、それぞれの油脂の種類及び相互の混合割合を定量するのは容易でない。これまで乳製品に偽和されている異種脂肪については、乳製品規格の面から取扱われ、その確認、定量法が検討されてきた。

輸入される混合油脂のうち、バターを主成分とする油脂は、バターの含量により輸入制度上の取扱いを異にしている現状から、税関においてはそのバター含量を知る必要がある。現在、バターに混用される異種脂肪は用途面から、主としてカカオ脂、パーム核油、パーム油、大豆油及び落花生油等の植物性油脂並びに牛脂、豚脂等に限られているようである。異種脂肪の存在は、定性的には脂肪酸組成、トリグリセリド分布によって確認できるが、二種以上の異種脂肪を含む混合油脂から、それらの混合割合を定量するには多くの困難がある。

乳脂肪に添加された異種脂肪の分析法については、これまで多数の研究がなされてきた。これらのうち、酪酸価法<sup>5)</sup>、特異脂肪酸含量による方法<sup>6)</sup>、トリグリセリド組成による方法、コレステロール含量による方法等が主なるものである。コレステロール含量による方法は<sup>7)</sup>、各種油脂のステロイド含量が明確にされていない現状では、十分に期待できない。

酪酸は乳脂肪の構成脂肪酸として、特徴的な脂肪酸であり、したがって、その酪酸含量を表わす酪酸価は混合油脂中の乳脂肪含量と対応するものと考えてよい。しかし、酪酸価の測定法は、試料を鹼化後一定の条件下で揮発性酸を蒸留により採取し、滴定により酪酸価を定量する方法によっているので、たとえば、カプロン酸（C<sub>6</sub>）を含む油脂が、異種脂肪として乳脂肪中に加えられている場合には、高い乳脂肪含量として定量されることになる。一般に乳脂肪中の酪酸価は平均20（外国産品では、22～23）といわれている。この方法

\* 大蔵省関税局輸入課 東京都千代田区霞ヶ関3 - 1 - 1

では蒸留液の採取量によって定量値の変動が大きいので、蒸留操作は厳密に行う必要がある。

特異脂肪酸による乳脂肪含量の定量方法では、上記酪酸の他に、カプリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等の含量を利用することが多い。脂肪酸含量を求めるにはガスクロマトグラフ法 (GC 法と略) が最も便利である。乳脂肪のように短鎖脂肪酸を含む油脂ではエステル交換 抽出の操作において、 $C_6$  以下の低級脂肪酸エステルの損失がみられる。特に構成脂肪酸をメチル又はエチルエステル化したものでは酪酸の回収率が悪く、満足な結果は得られない。そこで、酪酸の回収率を高めるため、プロピルエステル化を試みた。すなわち、試料を 0.6 規定ナトリウムプロピラート溶液で鹸化、エステル交換し、これを塩析したのちエチルエーテルで抽出し、抽出液を検体として GC で分離した。GC 条件は、カラム充填剤: DEGS (20%), カラム温度: 170, 注入口温度: 200 である。この方法で乳脂肪中の酪酸を定量し、混合油脂中のバター含量を精度よく定量できた。

混合されている油脂の種類が判明している場合には、構成脂肪酸の相対比から混合割合を求めることができる。

伊達<sup>8)</sup>乳脂肪に混合されたヤシ油の配合割合を  $C_{10}$  及び  $C_{12}$  の脂肪酸含量から定量している。この方法の特徴は、GC の条件による分析値のバラツキを相殺するため、 $C_{10}$  と  $C_{12}$  の比を計算に用いていることである。いま、乳脂肪に 20% のパーム核油を添加したと称する輸入品について、 $C_{10}$  と  $C_{12}$  の比からパーム核油の混合割合を求めてみた。Table 1 に示したように、原料油脂の

脂肪酸含量を同時に分析して得られた数値を用いて計算すると、理論値に近い結果が得られた。

油脂のトリグリセリド分布は GC により比較的容易に分析できる。Kukis ら<sup>9)</sup> 及び Breckenridge ら<sup>10)</sup> は、ココナツ油を直接 GC により分離し、トリグリセリドピークのクロマトグラムが得られることを示した。この方法によると、トリグリセリドは構成脂肪酸基の飽和、不飽和度には無関係であり、アシル基の炭素数が同一のものは、一つのピークとして現われる。

これらの報告をもとに、われわれは、混合油脂の GC によるトリグリセリド分布が、混合されたそれぞれの油脂のトリグリセリド分布の重ね合わせとして確認できるか検討した。天然の動植物油脂は、いずれも DEXSIL300 (2%) をカラム充填剤に用い、カラム長さ、30cm × 0.2cm、カラム温度 200 ~ 350, 5 /min 昇温の GC 条件で明瞭なトリグリセリドのピークを示すので、そのピークパターンから油脂相互の定性的な確認が可能である。GC によるバターのトリグリセリドパターンでは、 $C_{24}$  から  $C_{54}$  までの偶数炭素数の強度関係は、 $C_{38}$   $C_{40}$   $C_{36}$   $C_{50}$   $C_{52}$  となっている。

パーム核油とヤシ油のトリグリセリドパターンは類似しているが、各ピークの相対強度に差がみられ、パーム核油では  $C_{36}$   $C_{38}$   $C_{40}$   $C_{34}$ 、ヤシ油では、 $C_{36}$   $C_{38}$   $C_{34}$   $C_{40}$  となっている。バターのトリグリセリド分布のなかで、パーム核油、ヤシ油及びカカオ脂とその組成比が顕著に異なっているトリグリセリドは、 $C_{34}$ 、 $C_{48}$ 、 $C_{50}$ 、 $C_{52}$  などであり、これらのピークの相対比を、パーム核油と比較してみると、 $C_{34}$ : バター 4.49%、パーム核油 17.62%、 $C_{36}$ : バター 10.60%、パーム核油 20.12%、 $C_{50}$ : バター 10.57%、パーム核油 1.16% となっており、このような傾向は、ヤシ油でも認められる。カカオ脂については、トリグリセリド組成の中で相対比約 80% は、 $C_{50}$ 、 $C_{52}$ 、 $C_{54}$  のピークで占められており、バターの  $C_{50} + C_{52} + C_{54}$  の相対比 23.7% とは明らかに挙動が異なっている。このようなトリグリセリド分布の特徴は、異種脂肪を含むバターのガスクロマトグラムにも現われており、特徴的なピーク  $C_{34}$ 、 $C_{38}$ 、 $C_{48}$ 、 $C_{50}$ 、 $C_{52}$ 、 $C_{54}$  などは、バター含量に対応して変動しており、とくに、カカオ脂添加のバターのトリグリセリド分布は、 $C_{48}$ 、 $C_{50}$ 、 $C_{52}$ 、 $C_{54}$  に顕著な変化がみられる。しかし、 $C_{40}$  の組成比の変動はバターに、パーム核油、ヤシ油を添加したもののでも僅少であった。

Table 1 Quantitative estimation of fat adulterated in mixed fat

Mixed fats	Fatty acid composition(Found)										Ratio $C_{12}/C_{10}$
	$C_4$	$C_6$	$C_{10}$	$C_{12}$	$C_{14}$	$C_{16}$	$C_{18}$	$C_{18:1}$	$C_{18:2}$		
Butter fat	3.5	1.8	2.3	2.4	10.1	26.8	14.5	30.7	1.8		1.04
Palm kernel oil	—	0.4	6.1	47.6	16.6	9.3	3.1	7.4	2.5		7.80
Mixed fat	3.1	1.3	3.2	11.8	10.9	24.1	11.0	25.7	2.7		3.69

Where contents of palm kernel oil: X %,

$$C_{10} = 3.8X + 230, \quad C_{12} = 45.2X + 240$$

$$\frac{C_{12}}{C_{10}} = \frac{45.2X + 240}{3.8X + 230} = 3.69, \quad X = 19.5\%$$

バターに5%程度の異種脂肪が添加されたものでは、ピークパターンからその存在を推定するのは容易でないが、バターに添加された異種脂肪が10%以上のものについては、トリグリセリドピークのパターンからその混在を推定できる。前述したように、混合油脂のトリグリセリドパターンは、それぞれ混合されている油脂に特徴的なトリグリセリドピークから定性的な区別ができることを示したが、ここで特徴的なトリグリセリドから、バターとの混合割合が推定できるかどうかについて検討を試みた。定量に当っては、実験条件の変動及び産地、生産時期等の違いからくる定量誤差を最少にする目的から、ターゲットピークとして、同一トリグリセリドパターンのうちから、二つのピークを選択し、これの面積値の相対比を用いることにした。結果の一部を Fig. 1 及び Table 2 に示した。各ピークの面積値は、ピーク両端の屈曲点を結んだ内側の面積をインテグレーターにより測定した数値である。バターとラードの混合油脂では、 $C_{38}/C_{52}$ 、バターとパーム油では、 $C_{38}/C_{54}$ の比を用いて定量し、混合割合を高い精度で求めることができた。このほか、バターとパーム核油、バターとカカオ脂との混合油脂については、 $C_{34}/C_{40}$ 、 $C_{50}/C_{40}$ の比を用いて混合割合を定量し、満足できる結果が得られている。

Table 2 Ratio of peak area for specific triglyceride in mixed fat

Mixed ratio of adulterant (%)	Lard oil+Butter fat			Palm oil+Butter fat		
	$C_{38}$	$C_{52}$	$C_{38}/C_{52}$	$C_{38}$	$C_{54}$	$C_{38}/C_{54}$
1	11.7	14.6	0.80	13.0	7.0	1.85
3	11.8	14.7	0.8	12.0	8.9	1.34
5	11.6	15.5	0.74	12.3	9.3	1.32
10	11.4	17.7	0.64	12.2	11.0	1.10
25	9.0	22.4	0.40	10.3	18.2	0.56

GC によるトリグリセリドパターンはカカオ脂、パーム油、豚脂、牛脂では、 $C_{50} \sim C_{54}$ のピークが主体であり、よく類似したパターンを示しており、したがってこれらの油脂をバターに混合した場合には、そのトリグリセリドパターンだけでは添加された油脂の種類を判別するのは困難である。 $C_{50} \sim C_{54}$ のトリグリセリドパターンが類似している油脂でも、各トリグリセリド

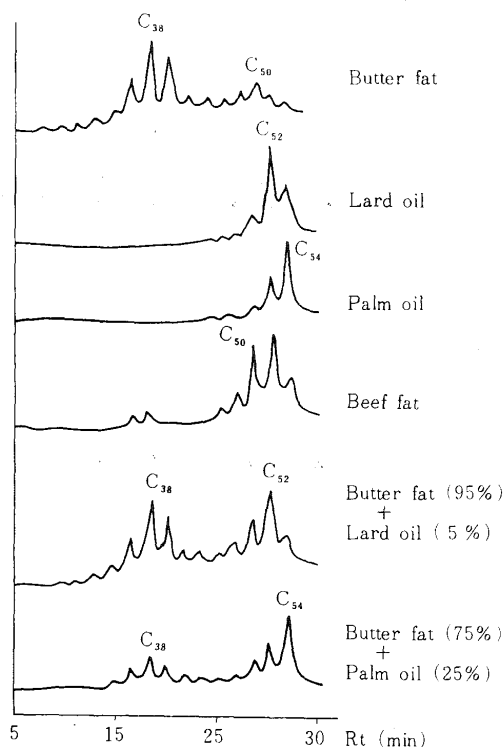


Fig. 1 Gas chromatograms of triglyceride in mixed fat and authentic samples

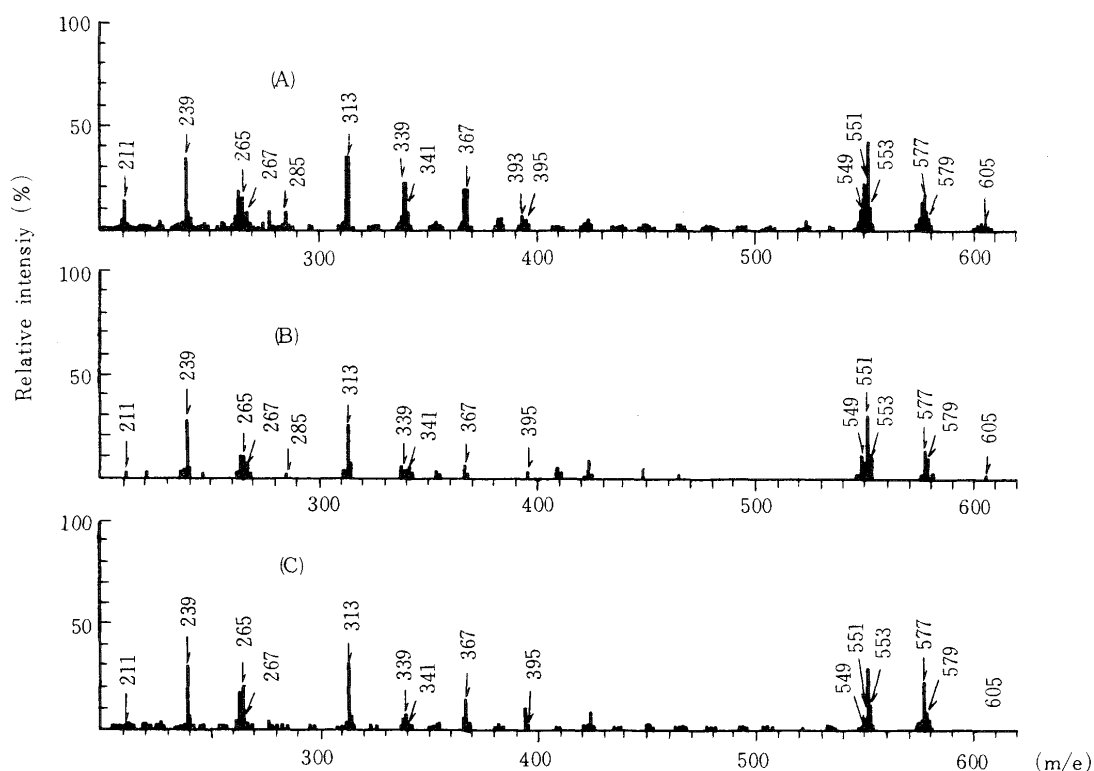
GC conditions:

Column: Dexsil 300 GC(3%), 30cmx0.2cm,

Column temp : 230 - 350 , 5 / min,

Injection part temp : 350 .

のマスフラグメントイオンは、構成脂肪酸基の不飽和度、アシル基の炭素数の種類によって異なっており、その特徴的なフラグメントイオンから、これら油脂相互の区分は可能である。Rhyhage 及び Stenhagen ら<sup>11)</sup>は混酸トリグリセリドのマススペクトルを示した。Barber ら<sup>12)</sup>, Lauer ら<sup>13)</sup> Murata ら<sup>14)</sup>もトリグリセリドのマススペクトルでは、 $M - RCO_2$ ,  $M - RCO_2 - CH_2$ ,  $RCO + 74$ ,  $RCO + 115$  及び  $RCO + 128$  が特徴的であり、これらのフラグメントイオンからトリグリセリドの脂肪酸基が確定できると報告している。たとえば、 $C_{50}$  トリグリセリドのマススペクトルにおいて、 $RCO$ ,  $RCO + 74$ ,  $RCO$

Fig. 2 Mass spectra of  $C_{50}$  triglycerides

(A): Butter fat, (B): Cacao fat

+128, M-RCO<sub>2</sub> のフラグメントイオンをみると、バターでは  $m/e211$  ( $R_{14}CO$ ),  $m/e285$  ( $R_{14}CO + 74$ ),  $m/e313$  ( $R_{16}CO + 74$ ),  $m/e341$ ,  $339$ ,  $337(R_{18}CO + 74)$ ,  $m/e367(R_{16}CO + 128)$ ,  $m/e395$ ,  $393$  ( $R_{18}CO + 128$ ) が観察される。M-RCO<sub>2</sub> イオンは,  $m/e551$ ,  $549$ ,  $547(R_{18})$ ,  $m/e579$ ,  $577$ ,  $575(R_{16})$ ,  $m/e607$ ,  $605$ ,  $603(R_{14})$  に現われており, これらのフラグメントイオンからバターの  $C_{50}$  トリグリセリドを構成している脂肪酸基が推定できる。

一方、牛脂、カカオ脂の  $C_{50}$  トリグリセリドのマススペクトルでは,  $m/e211$ ,  $285$ ,  $m/e603$ ,  $605$ ,  $607$  の各フラグメントイオンは観察されない。これらのフラグメントイオンは前述したように、トリグリセリドを構成する  $C_{14}$  脂肪酸基に由来するものと解釈できるので、この結果からカカオ脂、牛脂では、 $C_{50}$  トリグリセリドの構成脂肪酸基としてラウリン酸 ( $C_{14}$ ) を欠いているものと推定できる。このような特徴的なフラグメント

イオンの挙動は、マスクロマトグラフィー又はマスフラグメントグラフィーによって知ることができる。たとえば、ココナツ油の脂肪酸組成の特徴は、ラウリン酸 ( $C_{12}$ ) 含量が他の油脂に較べて高く、したがって、 $C_{34}$  トリグリセリドのマススペクトルにこの特徴がよく現われている。 $R_{11}CO + 128$  のフラグメントピークをターゲットイオンとして、全トリグリセリドのマスクロマトグラムを測定した結果を Fig.4 に示した。ココナツ油では、 $C_{34}$  トリグリセリドに  $R_{11}CO + 128$  の分布が顕著であり、 $C_{36}$ ,  $C_{38}$ ,  $C_{40}$  にも分布している。

これに対して、バターでは、 $R_{11}CO + 128$  のフラグメントイオンは、 $C_{38}$  と  $C_{40}$  に分布しているのみであり、ココナツ油との間に著しい相違がある。これらの結果は、混合油脂の定性だけではなく、混合割合の定量分析の可能性を示している (Fig. 3, Fig. 4)。

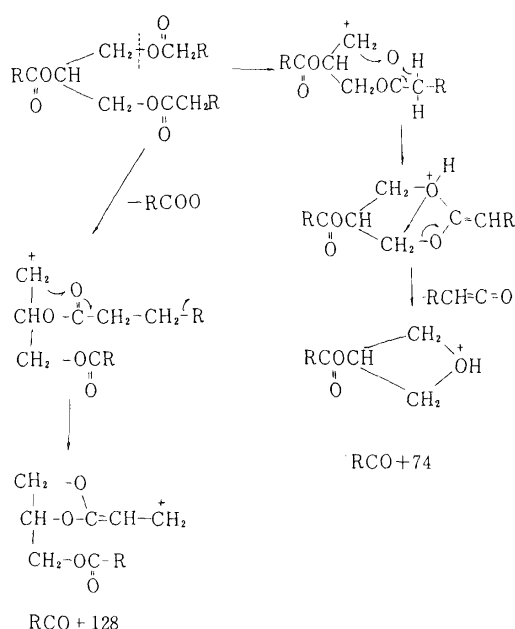


Fig. 3 Fragmentation scheme of triglyceride

GC によるトリグリセリドの分析は、前処理なしに直接分離することができるため、油脂の鑑別法として簡便な方法であるが、その分離に 200 ~ 350 という極めて高い温度を必要とする欠点がある。さらに、GC で現われるトリグリセリドのピークは、アシル基の炭素数の総和として示され、トリグリセリドを構成する脂肪酸基の不飽和度数とは無関係であり、とくに不飽和脂肪酸含量の高い油脂相互のガスクロマトグラムの区別が明瞭でない。最近高速液体クロマトグラフィー（以下 HPLC と略）の開発が進み、GC とほぼ同様の分析時間で各種成分の分離が可能となった。グリセリドの分離についてもいくつかの報告がなされているが、トリグリセリドの HPLC による分析については、 $\mu$ -Bondapack - C<sub>16</sub> をカラム充填剤とし、メタノール-クロロホルム混液を用いて大豆油のトリグリセリド組成を検討した Wada ら<sup>15)</sup>の報告がある。われわれは、Permaphase - ODS をカラム充填剤とし、アセトン-アセトニトリル混液（45 : 55<sub>v/v</sub>）を用いてヤシ油及び大豆油のトリグリセリドの分離条件について検討した。<sup>16)</sup> ヤシ油では、8 個のピーク、大豆油では 5 個のピーク

が現われる。大豆油のピーク数は GC でのピーク数よりも多く現われており、ピーク数からみて、GC で分離できなかった不飽和度によっても分離されているものと考えられる。また、キャパシティファクター K とトリグリセリドの炭素数との間には一定の関係があることを明らかにした。混合油脂分析への応用は、今後の検討課題とした（Fig. 5）。

### 3. 個別品目の分析例と分析技術上の問題点

#### 3-1 脱脂粉乳とココア又はコーヒーエキスの混合調製品

脱脂粉乳に少量のココア粉末又はコーヒーエキス粉末を添加した物品は、ミルクココア又はミルクコーヒーの原料として輸入されている。ココア製品中のココア分量として Schütz ら<sup>17)</sup>の方法が知られているが、この方法は、試料の熱水抽出液を除蛋白したのち、セライト 545 カラムを用いてクロロホルムで分別溶出し、テオブロミン画分を分取し、276nm、307nm の吸光度からテオブロミンを定量する方法である。この場合、無脂肪、無水ココア粉末中のテオブロミン含量を 2.5% としてココア分を計算している。この方法ではセライト 545 の詰め方、溶出液の流速等により定量値の変動が大きいので、条件設定を厳密にする必要がある。Schütz らによると、最初の溶出液 50ml でカフェインが溶出してくると報告されているが、自動紫外線検知器を用いて、溶出性状を追跡したところ最初の 40ml でカフェインが溶出し、50ml では、テオブロミンが溶出しはじめることが判った。したがって、Schütz らの方法で、テオブロミンを定量する場合には、最初の溶出液 45ml（カフェイン画分）を捨て、続いて溶出液 250ml を正確に採取して検体とすることとしている。

食品中のカフェイン及びテオブロミンを吸光度法で分離定量する場合には、あらかじめアルカロイド類の抽出、除蛋白等の操作が必要である。これに対して薄層クロマトグラフィー（以下 TLC と略）は、試料の前処理が簡便であり、分析所要時間も短い利点がある。たんばく質を多量に含む試料からアルカロイド類を抽出するために、酢酸 - n - ブタノール（1 : 1<sub>v/v</sub>）混液を用いた<sup>18)</sup>。テオブロミンの溶解度を考慮して試料採取量は 2gr とし、100ml の前記混合溶剤で加温抽出し、抽出液をろ過後これを検体とした。シリカゲル薄

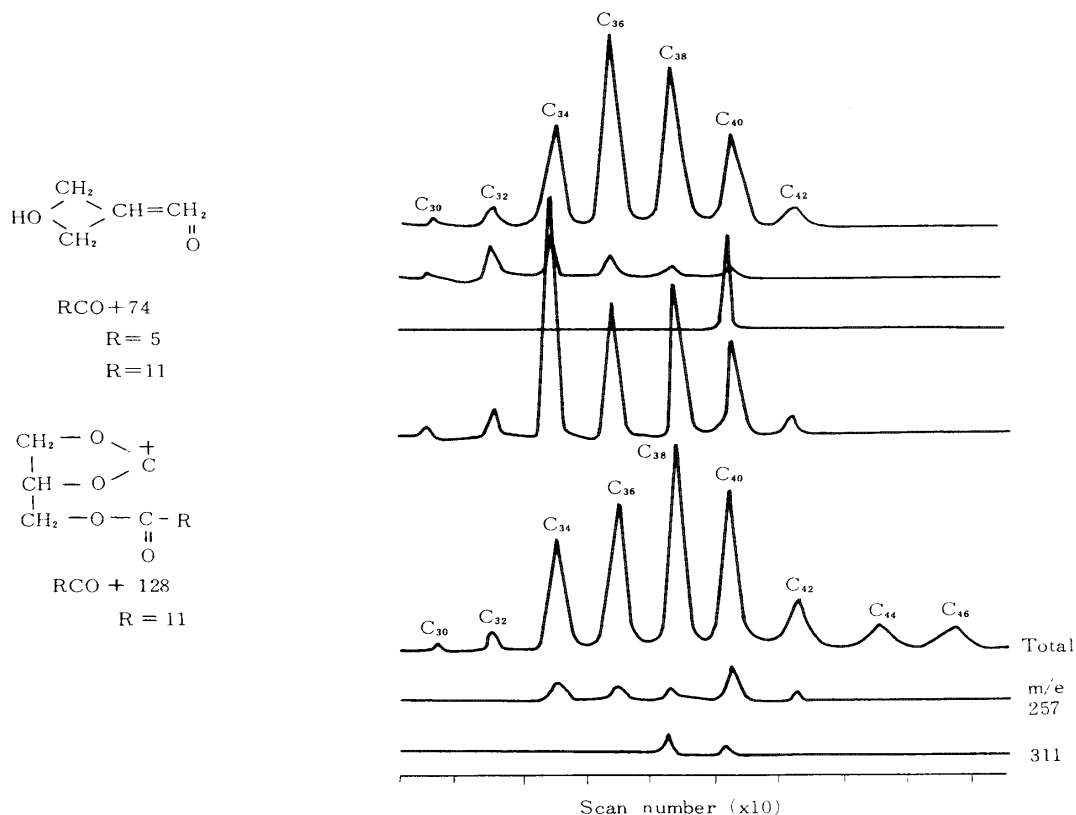


Fig. 4 Mass chromatograms of triglyceride

Column: OV - 1 (3%) 15cm×3 mm, Column temp:  
250 - 300 5 / min, Ionization voltage70 eV,  
Accerallation voltage:3.5 KV, trap current60 μA,  
CPU system Shimazu GC - MSPAC 300; LKB - 9000.

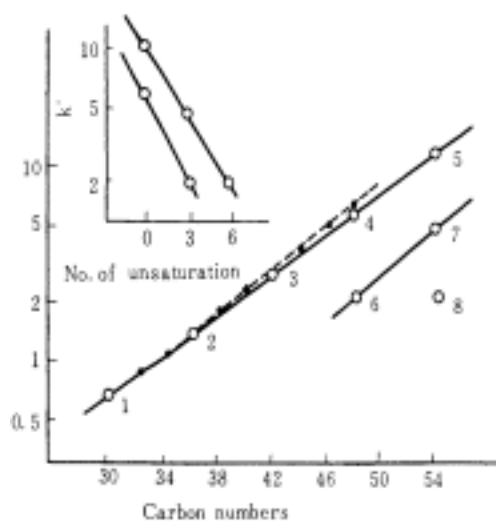



Fig. 5 Relation of capacity factor( $k'$ ) and carbon numbers of acyl groups of triglyceride

- 
- |                |                   |
|----------------|-------------------|
| 1. Tricaprin   | 2. Trilaurin      |
| 3. Trimyristin | 4. Tripalmitin    |
| 5. Tristearin  | 6. Tripalmitolein |
| 7. Triolein    | 8. Trilinolein    |

Column : Permaphase-ODS,  
Eluent : Acetone- Acetonitrile (45 : 55%)  
Flow rate : 0.138ml/min, Pressure : 30kg/cm<sup>2</sup>,  
Detector : 16×10<sup>-5</sup>RIU

層板を用い、展開溶剤としてアセトン・クロロホルム・エチルアルコール (6 : 4 : 1  $V/V$ ) 混液を用いて上昇法により展開し、展開後、溶剤を完全に蒸発させ、そのまま二波長ジグザクスキャナーにより波長 270nm (対照側 320nm) でクロマトグラムを作図した。内部標準としてフェナセチンを用い、面積比から、テオブロミンを分離定量した。この条件で、カフェインとテオブロミンの TLC による分離は良好であり、内部標準にフェナセチンを用いた場合、検量線は原点を通る直線を示した。検出限界は、0.1  $\mu$ g であった。酢酸・n-ブタノール (1 : 1  $V/V$ ) 混液ではテオブロミンの溶解度が低く、0.2%程度にすぎないが、ココア中のテオブロミン含量も低いいため、2g 程度の試料採取であれば、溶解度は問題にならなかった。なお、水酸化ナトリウム溶液を抽出液として用いるとアルカロイド類の抽出は十分であるが、アルカリ液中でのテオブロミンの経時変化が著しいため使用できない。食品中のココア分の定量法として、吸光度法、TLC 法は、共存成分

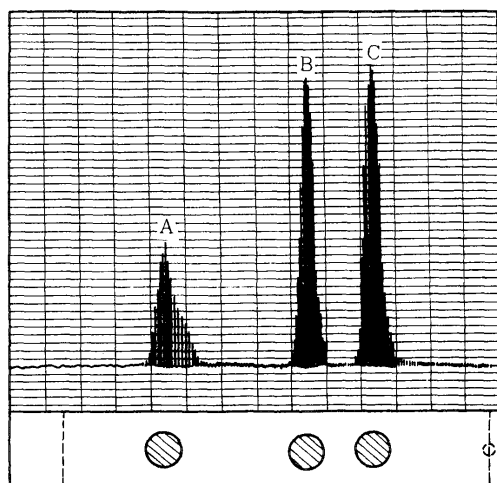


Fig. 6 TLC chromatogram and UV absorption profile  
Solvent system: Acetone-chloroform-ethanol (6 : 4 : 1  $V/V$ ),  
A: Phenacetine, B: Caffeine, C: Theobromine

の妨害、抽出操作の煩雑さ、アルカロイドの溶解性等いくつかの難点がある。これに対して、二波長分光光度法は、共存する妨害成分を排除して目的成分だけを

定量できる点に特徴がある<sup>19)</sup> (Fig. 6)。脱脂粉乳及びココア粉末を 0.1 規定水酸化ナトリウム溶液に溶解し、紫外外部吸収スペクトルを測定すると、ココアでは 270nm、脱脂粉乳では 290nm に  $\lambda_{\max}$  が観察される。この場合、脱脂粉乳が多量成分であるので、この吸収を消去するため二波長測光を行った。 $\lambda_2$  をココアの吸収極大値附近の 272nm に設定し、脱脂粉乳について  $\lambda_2 - \lambda_1 = 0$  になる  $\lambda_1$  を選択すると、 $\lambda_1 = 295.5\text{nm}$  が求められる。そこで、 $\lambda_1 = 295.5\text{nm}$ 、 $\lambda_2 = 272\text{nm}$  における  $\lambda_2 - \lambda_1 = \Delta\lambda$  を測定した結果、ココア含量に対応して  $\Delta\lambda$  は変動しており、両者の間には、直線関係が認められた。

この方法により、脱脂粉乳中に 0.5% 以上のココアを含む試料については、変動係数 2% の精度で定量できることを明らかにした。

脱脂粉乳中に添加されたコーヒーエキスの含量も同様な方法で定量できる。脱脂粉乳及びコーヒーエキ스는水溶液中で、それぞれ脱脂粉乳は、275nm、コーヒーは 277nm と 320nm に  $\lambda_{\max}$  を示す。常法に従い、コーヒー水溶液の  $\lambda_{\max}$  附近で  $\lambda_2$  を設定し、脱脂粉乳の水溶液の吸光度が濃度によって変化しない波長を  $\lambda_1$  として微分スペクトルを測定した。 $\lambda_1 = 347$ 、 $\lambda_2 = 345\text{nm}$  で  $\lambda_1 - \lambda_2$  を測定した結果は Fig. 7 に示してある。この方法では、0.2% のコーヒー含量まで定量することができる (Fig. 7)。

脱脂粉乳に添加されたココア又はコーヒー粉末の分析にみられるように、税関の分析では商品の一つの単位として数量で把握する必要が起る場合が多い。たんに質含量とか、テオブロミン含量という化学成分で数値をだすのは容易であるが、ココア分、コーヒー分などのように商品の構成成分を求めるのは容易でない。しかし、このような分析においても、輸入商品の製造に用いた原料の提供があれば、比較的よい精度で混合割合の定量ができることを示した。

### 3 - 2 くん蒸麦芽の香気成分<sup>20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27)</sup>

麦芽は、食品加工、醸造用に主として酵素剤として広く利用されており、特にウイスキー、ビールなどアルコール醸造においては、主原料となっている。

ウイスキー用の麦芽は、ビール用麦芽と異なり、麦芽を泥炭でくん蒸したものが使用されており、わが国ではそのほとんどが英国、カナダ、フランス等からの輸入に頼っているのが現状である。

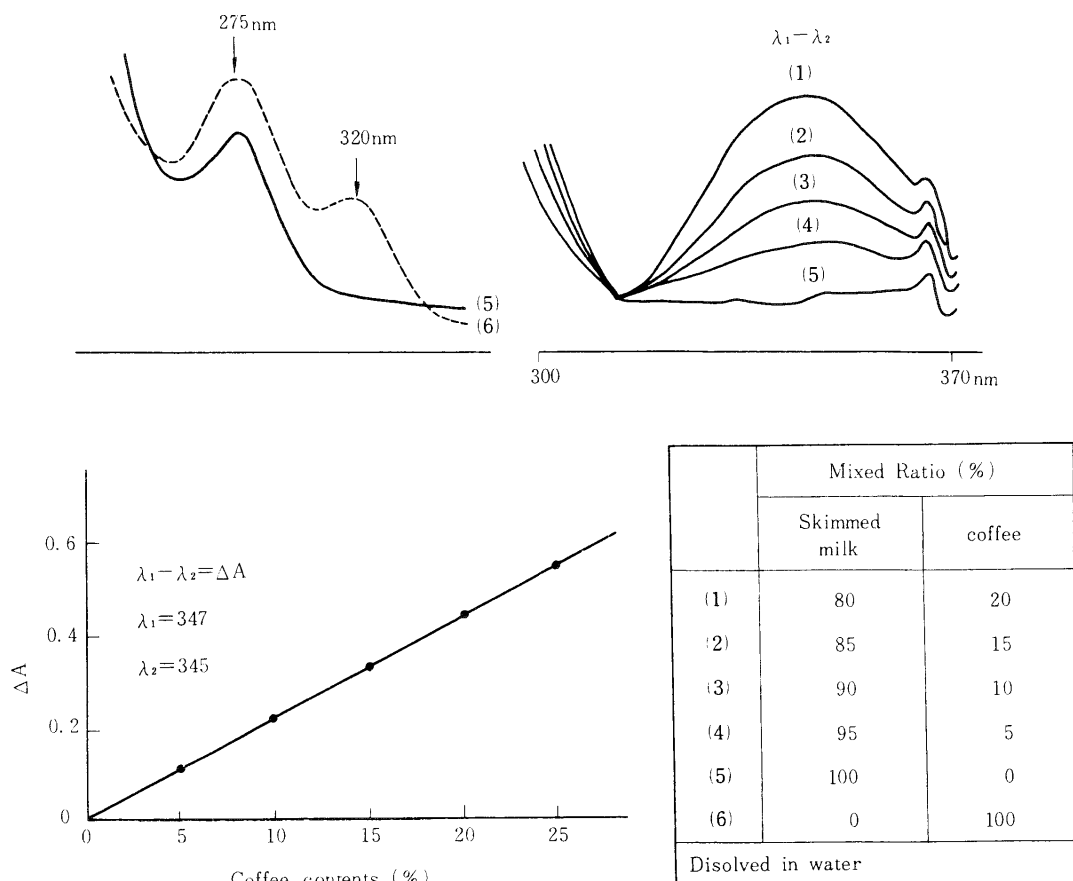


Fig. 7 UV spectra and calibration curve of coffee

ビール用の麦芽は泥炭によるくん蒸が行われないので、両者を鑑別するには、麦芽のくん煙成分の有無を明らかにすればよい。食品のくん蒸処理は、古くから食品の保存を目的として行われてきたが、最近では、食品保存の面よりもむしろ、くん煙付香による嗜好性の向上が重視されており、ウイスキーの原料として使用される麦芽がくん煙で処理されるのも、スモークフレーバーをウイスキーに付与するためである。泥炭でくん蒸しながら乾燥された麦芽には、泥炭の熱分解生成物が付着されているので、これらの熱分解生成物を水蒸気蒸留によって採取し、フェノール性、中性、塩基性及び酸性画分に分別してその成分をGC-Massにより確認した。泥炭をくん蒸するとき生成する熱分解生成物についての報告はない。またくん蒸麦芽を用い

たウイスキーの香気成分と泥炭くん蒸との関係についての報告も少ない。Schidrowitz ら<sup>28)</sup>がポットスチルウイスキー中のフェノール類がくん蒸麦芽に起因するものであると指摘しており、McFarlane<sup>29)</sup>はウイスキー原料麦芽の総フェノール量は、くん蒸の程度によって異なることを報告している。そこで、泥炭くん蒸と、くん煙成分との関係を明らかにするため、先ず、わが国に輸入されているくん蒸麦芽の総フェノール類を定量した (Table .3)。

くん蒸麦芽では、産地によって差があり、最低 2.1ppm、最高 15.1ppm であり、4 ~ 6 ppm の範囲のものが、一般に多い。これに対して、くん蒸処理をしてないビール用麦芽の総フェノール量は 0.5 ~ 2.0ppm の範囲で分布しており、くん蒸麦芽との間に差がみられるが、



Table 3 Total phenol contents in malt

Sample No.	Total phenol (ppm)		
	Nonpeated malt	Lightly peated malt	Heavily peated malt
1	1.5	3.8	8.5
2	1.0	2.4	7.5
3	1.4	4.1	11.3
4	0.6	4.3	8.8
5	0.5	4.8	15.1
6	1.6	2.1	6.1
7	1.8	4.8	7.8
8	2.0	4.5	6.9
9	1.8	4.1	7.4
10	1.1	3.9	6.4

軽度に泥炭でくん蒸した麦芽と、近似した値を示すものがあり、総フェノール量だけでは、区別できない。したがって、総フェノール量の定量値は泥炭くん蒸麦芽とくん蒸処理をしてない麦芽の区分基準値としては、適当でないと考えられる。

そこで、麦芽のくん蒸工程でキルンから発生する泥炭の分解ガスを、水に吸収させて採取したくん蒸液（ベルギーのモルトメーカーDe Wolf氏の好意による）についてフェノール性画分をGC - Mass により分離し、分解生成物の挙動を比較検討した（Fig. 8）。泥炭のくん蒸液及び麦芽からの香氣成分の捕集は、水蒸気蒸留法によった。

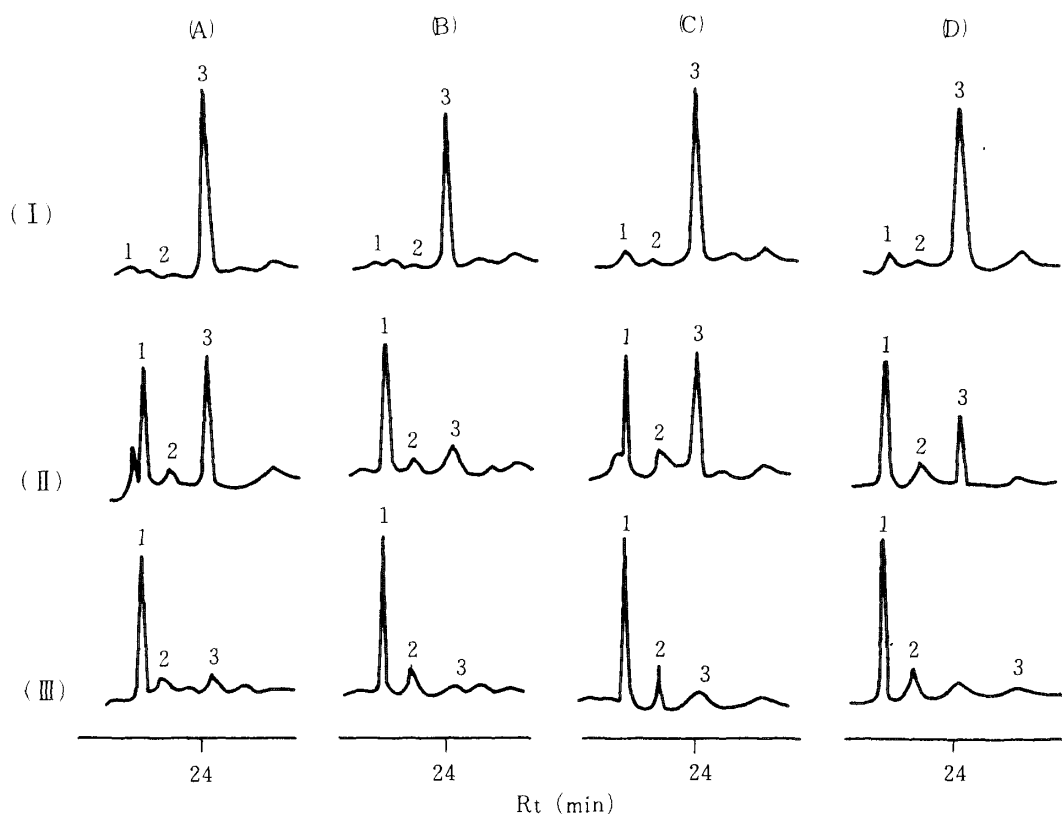


Fig. 8 Gas chromatograms of phenolic fraction of malts imported from several countries

( ) : Nonpeated malt, ( ) : Lightly peated malt,  
( ) : Heavily peated malt.

(A): England malt, (B): Japan malt, (C): Czechoslovakia malt, (D): Canada malt,

Peak 1 : Phenol, Peak 2 : o - Cresol, Peak 3 :

Butylphenol.

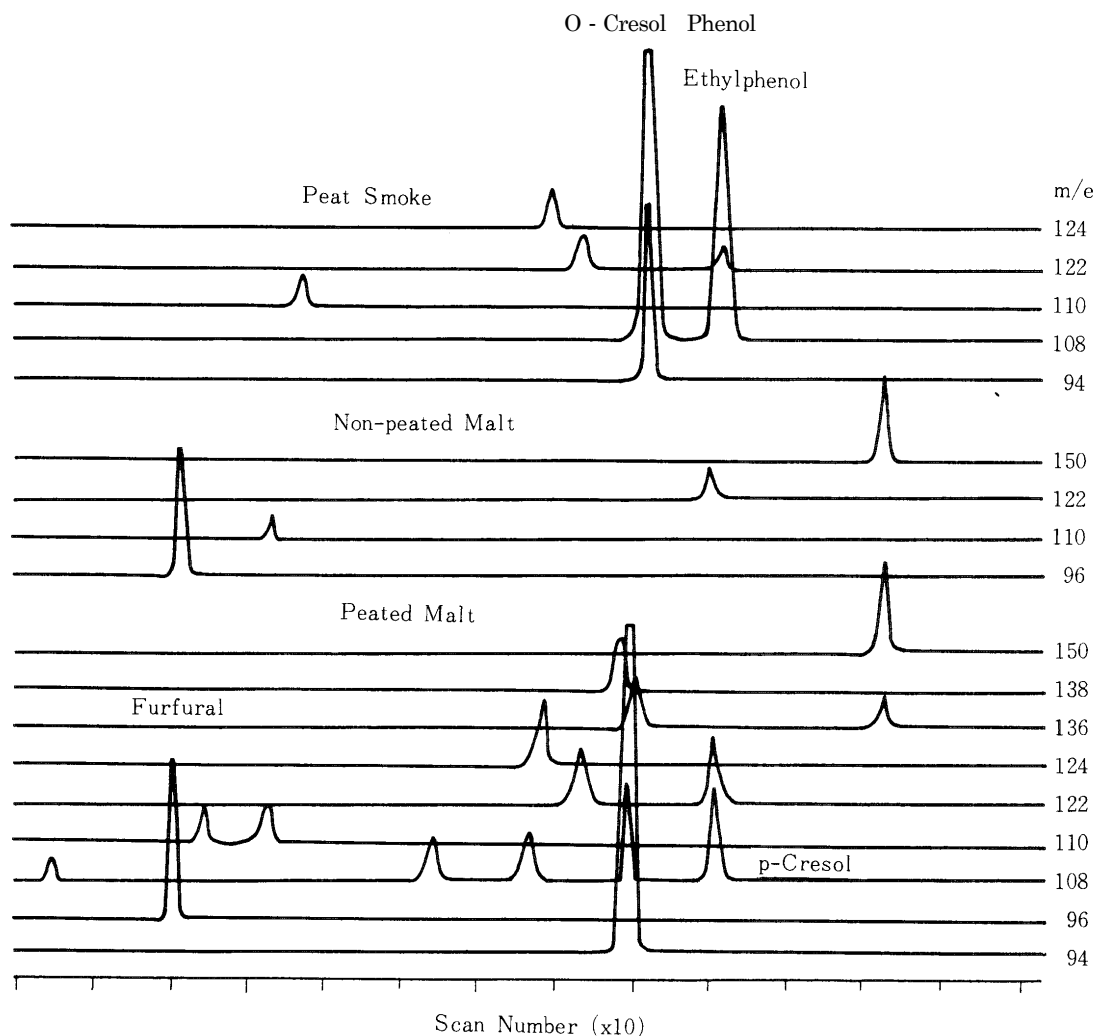


Fig. 9 Mass Chromatograms of Phenolic Compounds of Peated Malt

Column: PEG 20M(5%), Column Temp. : 80 - 250 ,  
5 /min

GC - Mass-Ionization voltage: 50eV, Accerlating vol -  
tage: 3.5kV, Trap current: 60  $\mu$  A.

また、水蒸気蒸留液から各画分の分別は、エチルエーテルを用いる常法に従った。Fig. 9 に示したように、泥炭の熱分解物のフェノール性画分では、フェノール (m/e94), o - クレゾール (m/e108) 及び p - クレゾール (m/e108) 類のピークが、顕著に現われている。これに対して、くん蒸処理しない麦芽では、ブチルフ

エノール (m/e150) と、フルフラール (m/e96) が、特徴的なピークとして現われている。くん蒸麦芽では、ブチルフェノール (m/e150), フルフラール (m/e96) のほか、泥炭の熱分解生成物に由来するフェノール (m/e94), o - クレゾール (m/e108), p - クレゾール (m/e108) のピークが顕著に観察される。これらの結

果は、くん蒸麦芽とビール用麦芽の鑑別の基準とされているものである。

揮発性カルボニル化合物が、食品フレーバーに寄与していることはよく知られているところであるが、ことに食品の調理、焙焼など加熱処理によるフレーバーの非酵素的生成と関連して、カルボニル化合物の挙動が検討されている。一般に、これらの揮発性カルボニル化合物は、ヘッドスペース成分として、食品香気に寄与している場合が多く、その量は、極めて、微量である。したがって、これらの微量成分は、2,4-DNPH)として捕集し濃縮する方法がとられている。2,4-DNPH 混合物の分離については、GC、TLC、及びHPLC等による方法が知られているが、Rallsら<sup>30</sup>のGC法での非酵素的生成と関連して、カルボニル化合物の挙動が検討されている。一般に、これらの揮発性カルボニル化合物は、2,4-DNPHをもとのアルデヒドに熱分解してGCで分離する方法であり、GCに熱分解装置を結合さ

せる煩雑さがある。しかし、適当なGC条件を選択することにより、2,4-DNPHを直接GCで分離し、さらにGC-Massにより個々の成分を同定できることが明らかになった。すなわち、 $C_1 \sim C_9$ のアルデヒド類の2,4-DNPHは、OV-101(2%)、カラム温度190のGC条件で、よく分離したピークを示す。Kleipoolら<sup>31)</sup>は $C_2 \sim C_{10}$ の直鎖脂肪族アルデヒドの2,4-DNPHのマススペクトルを測定し、Wangら<sup>32)</sup>も焙焼クルミのカルボニル成分の2,4-DNPHをTLCで分離したものについて、マススペクトルを測定している。しかし、2,4-DNPH混合物を直接GC-Massで測定した報告はない。これらの2,4-DNPHのフラグメンテーションについては、Djerassiら<sup>33)</sup>の検討がある。一般に、2,4-DNPHのマススペクトルでは、分子イオンが観察される。GC-Massによるマススペクトルでも分子イオンが現われていることから、GC分離中に、2,4-DNPHの分解は起こっていないことがこれによって明らかにされた(Fig. 10, Fig. 11)。

ホルムアルデヒド2,4-DNPHでは分子イオン $M^+210$ のほかに、 $m/e183$ の強いピークが観察される。このフラグメントイオンは、 $M^+ - HCN$ に相当するものであり、N-N結合の開裂によるものと考えている。アセトアルデヒドの2,4-DNPHでは、分子イオンのほかに、 $m/e180, 152, 122$ が観察され、これらの偶数イオンは、 $C_2$ 以上の2,4-DNPHに共通している。プロピルアルデヒド2,4-DNPHの開裂をミリマスの結果から推定すると、 $m/e180$ は、 $C_6H_4N_2O_3$ であり、これは分子イオンから $C_3H_6O$ が脱離して生成したイオンであり、この開裂は、メタステーブルイオン $m/e136.1$ の存在からも説明できた。 $C_4$ 以上の2,4-DNPHでは $m/e206$ が特徴的であり、このフラグメントピークは、アルキル鎖での環状遷移によるオレフィン脱離に続いて脱水されたイオンによることが、ミリマスの結果から推定された。芳香族アルデヒドの2,4-DNPH類も分子イオンピークが観察され、また、芳香核の開裂イオンから、化合物の同定は、容易であった。カルボニル化合物の2,4-DNPHについてのマスデータをTable4に示した。この方法により、くん蒸麦芽、ラム酒等のヘッドスペース中のカルボニル化合物を同定した。

くん蒸麦芽の香気成分としてGC-Mass法により、同定した化合物は約76種類であり、確認された化合物類について、くん蒸処理をしない麦芽の香気成分と比

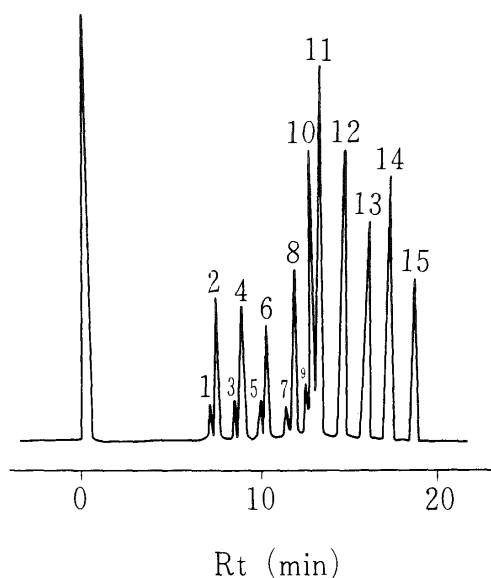


Fig. 10 Gas chromatogram of 2,4-DNPH of carbonyl compounds  
GC conditions: Column 3% OV-101, Column temp. 140-300, 5/min, He flow rate 60 ml/min.  
Peak2: Formaldehyde, Peak4: Acetaldehyde, Peak6: Propanal, Peak8: Butanal, Peak10: Isovaleraldehyde, Peak11: valeraldehyde, Peak12: Hexanal, Peak13: Heptanal, Peak14: Octanal, Peak15: Nonanal, Peak1, 3, 5, Isomeric compound of the later peak

Element table of propylaldehyde- 2,4 -DNPH			
No.	Intensity	m/e (observed)	Elements
11	2	39.0235	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>
12	2	41.0387	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>
13	2	43.9904	C O <sub>2</sub>
14	2	51.0239	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub>
15	2	59.0493	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O
16	2	63.0242	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>
17	1	69.0696	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>
18	2	75.0228	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>
19	2	78.0340	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N
20	4	79.0171	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> O
21	1	81.0712	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub>
22	1	91.0380	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O <sub>3</sub>
23	2	92.0247	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
24	1	115.0541	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub>
25	3	122.0246	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N O <sub>2</sub>
26	3	152.0222	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
27	2	180.0263	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>
29	8	238.0719	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>

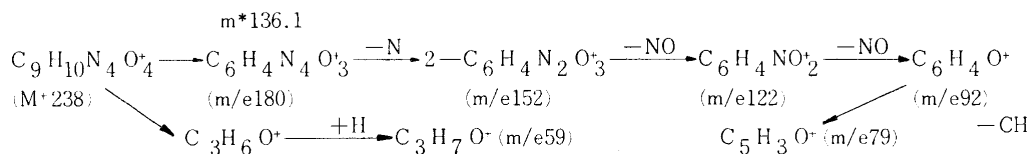


Fig. 11 Element table and fragmentation scheme of propylaldehyde - 2, 4 - DNPH

Table 4 Mass spectra of 2, 4 - DNPH of carbonyl compounds

Peak No. a)	Compounds	Rt (min)	Relative intensity of main peaks m/e (%)
2	Formaldehyde	1.2	M <sup>+</sup> 210 (50), 183 (70), 148 (20), 91 (85), 79 (85), 63 (100), 51 (45), 41 (50)
3	Acetaldehyde	1.6	M <sup>+</sup> 224 (90), 184 (18), 183 (20), 153 (30), 122 (25), 91 (22), 79 (100), 63 (50)
4	Acetaldehyde	1.9	M <sup>+</sup> 224 (90), 184 (5), 183 (10), 180 (20), 152 (18), 122 (18), 91 (15), 79 (100)
6	Propylaldehyde	3.0	M <sup>+</sup> 238 (100), 152 (50), 122 (45), 91 (50), 79 (90), 59 (60), 56 (70), 41 (90)
7	Isobutylaldehyde	3.7	M <sup>+</sup> 252 (100), 217 (60), 203 (65), 187 (60), 173 (50), 152 (60), 122 (56), 79 (60)
8	Butylaldehyde	4.6	M <sup>+</sup> 252 (100), 152 (75), 122 (70), 79 (85), 63 (57), 55 (70), 43 (98), 41 (98)
10	Isovaleraldehyde	5.8	M <sup>+</sup> 266 (100), 206 (95), 149 (40), 122 (45), 79 (50), 75 (68), 55 (56), 41 (95)
11	Valeraldehyde	7.2	M <sup>+</sup> 266 (100), 206 (75), 149 (69), 122 (70), 79 (60), 75 (30), 69 (65), 41 (95)
12	Capronaldehyde	7.9	M <sup>+</sup> 280 (35), 251 (25), 245 (20), 206 (40), 149 (45), 122 (45), 93 (55), 83 (100)
	Furfural	10.9	M <sup>+</sup> 276 (100), 214 (15), 155 (40), 122 (45), 97 (75), 95 (80), 65 (60), 39 (85)

a): Peak numbers are same as cited in Fig. 10,

較した。イソバレルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール、プロピルアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、5-メチルフルフラール、2-アセチルフラン等は、穀類に共通したアルデヒドであり、泥炭くん蒸に起因するものではない。フェノール、グアヤコール、クレゾール類、メチルグアヤコール、エチルグアヤコール類は、ビール用麦芽からはごく僅かしか検出されないのので、これらのフェノール類のほとんどは、泥炭の熱分解生成物に起因するものと結論した。*p*-エチルフェノール、ブチルフェノール、バニリン等はビール用麦芽にも検出されるので、麦芽固有の成分であり、泥炭くん蒸処理との関係を明確にできなかった。このような香気成分の分析において、GC-Massによるマスキロマトグラムは、特徴成分の比較検討に極めて有効であることがわかった。

### 3-3 食品の香気成分

食品香気に関する研究は、ガスクロマトグラフィー及び質量分析法の開発により急速に進展し、各種の食品類の香気について多数の報告がみられるようになった。食品香気の研究においては、主として植物の精油成分及び合成香料の開発が中心となっていたが、最近では、コーヒー、紅茶、ローストビーフなどのように食品の加熱処理によって生成する香気、醸造食品の素性を反映するものであるとの観点から、輸入される調製食品類の鑑別に香気成分が如何なる役割を果たしているか検討しているところであり、これに関連していくつか報告してきた。

醸造酒をはじめとして、アルコール飲料については、古くから品質鑑定の基準のひとつとして官能検査による鑑定が行われている。税関における酒類の分析は、品質をもととした同一性の確認が中心となる。この場合主成分のエチルアルコールは別として、酒類中の微量香気成分から鑑別を行うことになる。酒類の香気成分は、その原料に直接依存しているもののほか、原料から発酵過程で酵素的に生成する成分が含まれる。小麦を原料とする発酵液に含まれているビニルフェノール類は、フェノールカルボン酸の脱炭酸によって生成するが、還元的には、アルキルフェノールが生成し、とくにフェルラ酸からエチルグアヤコール、*p*-クマル酸から*p*-エチルフェノールが生成することが、Steinke<sup>34)</sup>により報告されている。大塚ら<sup>35)</sup>も、ウイスキー、ブ

ランデー中のフェノール量と熟成度との関係を明らかにしている。ラム酒の香気成分については、Wolbenら<sup>36)</sup>、Timmerら<sup>37)</sup>の報告があり、フェノール類として、グアヤコール、*p*-エチルグアヤコール、*p*-クレゾール、ジヒドロオイゲノール、*p*-エチルフェノール、オイゲノールを同定しており、また含窒素化合物として、アルキルピラジン類、チアゾールの存在を確認している。ポットスチルウイスキー中のフェノール類は、麦芽及び泥炭に由来するものが多いが、Brausら<sup>38)</sup>は、フェノールの一部は発酵中リグニンの代謝分解によって生成すると推論している。このように、酒類の香気成分は、その原料組成を反映していることが多い。ラム酒は糖みつを原料とした蒸留酒であり、特徴的な香りをもっている。このラム酒と他の蒸留酒とは芳香成分に本質的な差はみられないが、芳香成分の相対的な割合に特徴がある。Marseら<sup>39)</sup>、Nykönenら<sup>40)</sup>はジャマイカラム酒からGCにより多数の揮発成分を確認し、ウイスキー、ブランデーの香気成分と比較している。輸入される粗留ラム(アルコール分88%)が、ラム酒に相当するものであるかを検討するために、アルデヒド類、アルコール類、酸性物質についてGC-Massにより分離同定し、各成分を市販のラム酒と比較した。<sup>41), 42)</sup>イソブチルアルデヒド、プロピルアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類のほか、イソブタノール、イソアミルアルコール及びフェネチルアルコール等が、粗留ラム酒中の特徴的な成分であり、相対的な割合は市販のラム酒によく類似している。脂肪酸及びそのエチルエステル類は、他の蒸留酒に共通した成分であり、定性的には、他の蒸留酒との間に顕著な差はみられない。ラム酒とブランデーの中性画分のマスキロマトグラムをFig. 12に示した。フェーゼル油成分のうち、イソアミルアルコール、フェネチルアルコール及び脂肪酸エチルエステル類の相対比は、両者の間で顕著な差がみられる。このように、フェーゼル油組成は、ラム酒とウイスキー、ブランデー及び焼酎<sup>43), 44)</sup>との間で量的に差がみられるので、これらの含量を比較することにより相互に鑑別し得る。

食品の加熱、調理による香気成分の生成は、コーヒー、紅茶、麦茶、パン、ローストチキン等について多数の報告がある。加熱処理により生成する揮発性香気成分は、食品を構成する主要成分の直接分解生成物のほか、一般には、メイラード反応、ストレッカー反応

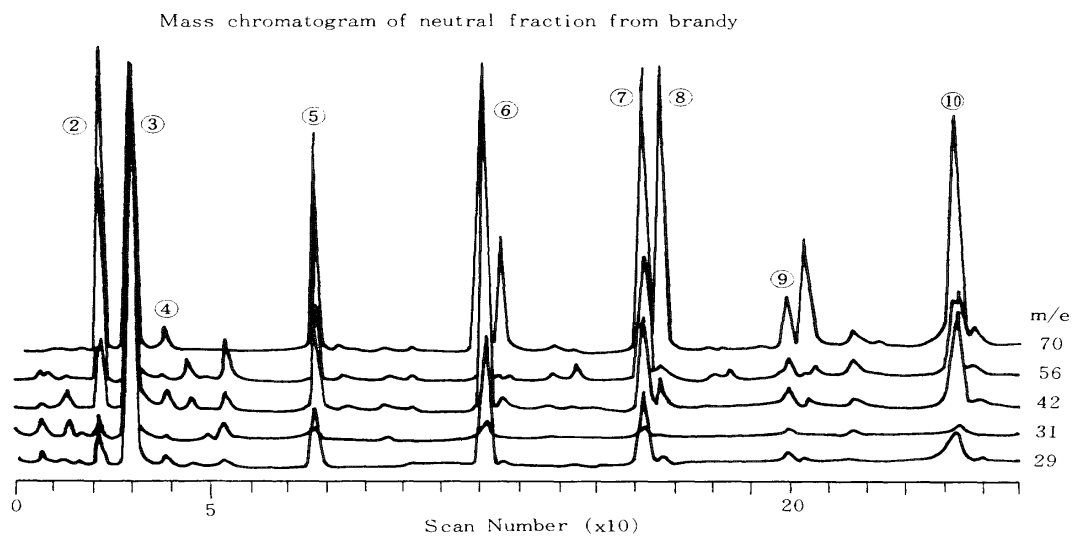
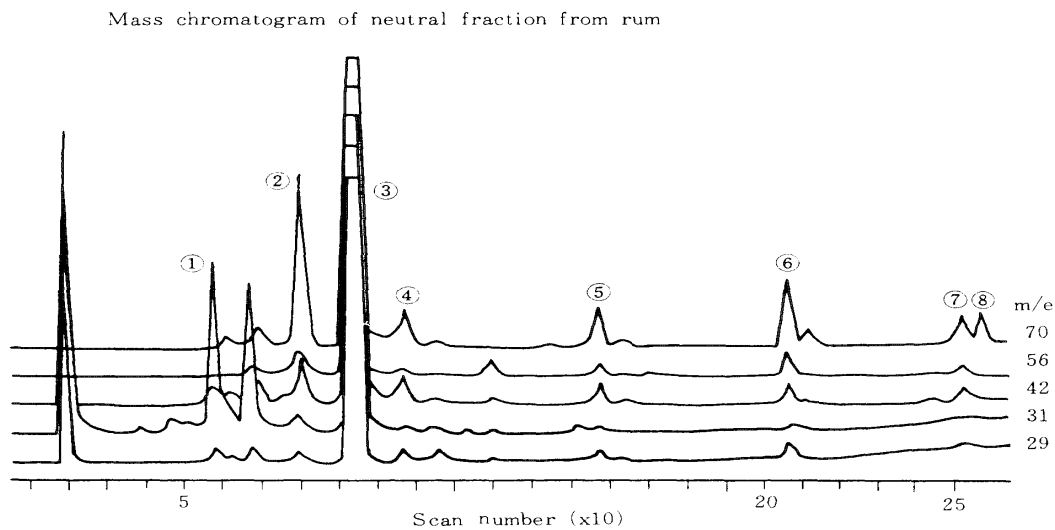


Fig.12 Mass chromatograms of rum and brandy

GC - Mass conditions:

Column, Thermon 1000( 5% ) , 6 m x 2 mm; Column

Temp., 80 - 250 C, 5C/ min, Ionization voltage, 70 eV

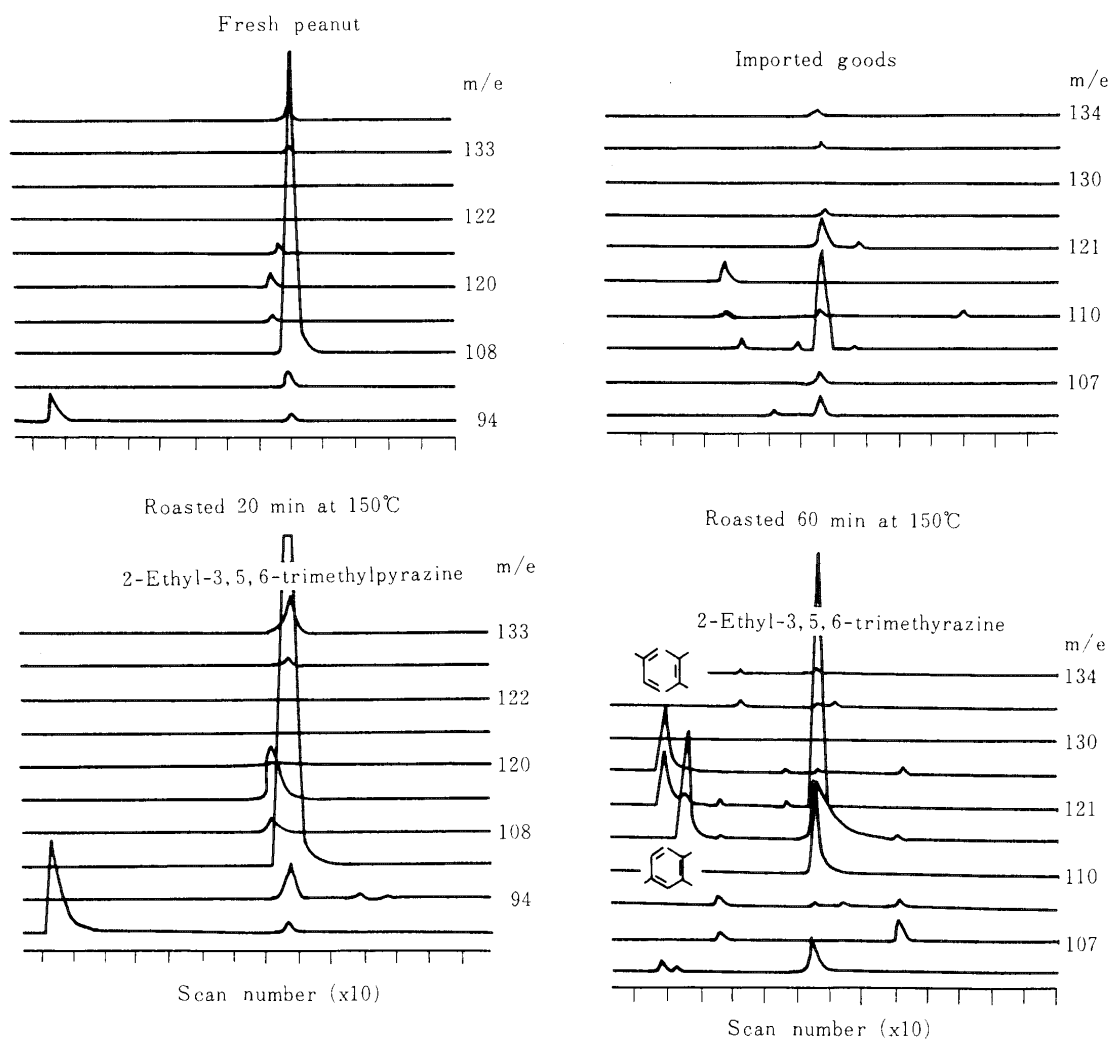
trap current, 60  $\mu$  A, Accelerating voltage, 3.5 KV.

1.n - Propanol, 2.Isobutanol, 3.Isoamylalcohol,

4.Ethylcaproate, 5.Ethylcaprylate, 6.Ethylcaprate,

7.Ethyllaurate, 8.Phenylethylalcohol, 9.Ethyl myristate,

10.Ethylpalmitate.



Column: OV-101 (3%), 6 m x 2 mm: Column temp.: 80-270°C 5°C/min

Fig.13 - 1 Mass chromatograms of roasted peanut flavour

などによる分解，生成物が主要なものとなっている。ミルクの加熱処理により生成するフルフラール，ヒドロキシフルフラール，ジアセチル，マルトール，3-メチルブタナール等は，ストレッカー分解生成物及びメイランド反応中におこる糖の分解，脱水による生成物である。

でん粉又はグルコースの熱分解生成物はフルフレー

ル，アルキルアルデヒド等が主要なものであり，含窒素成分はない。<sup>45,46)</sup> 焙焼大麦，ローストピーナツ等では，糖質のほかに，たんぱく質，脂質を含むため各種の熱分解生成物が検出される。このような物質の焙焼香気としては，ピラジン類が重要な寄与をしており，アルキルピラジン類が多数同定されている。

輸入ピーナツが炒ってあるか否かの鑑別には，この

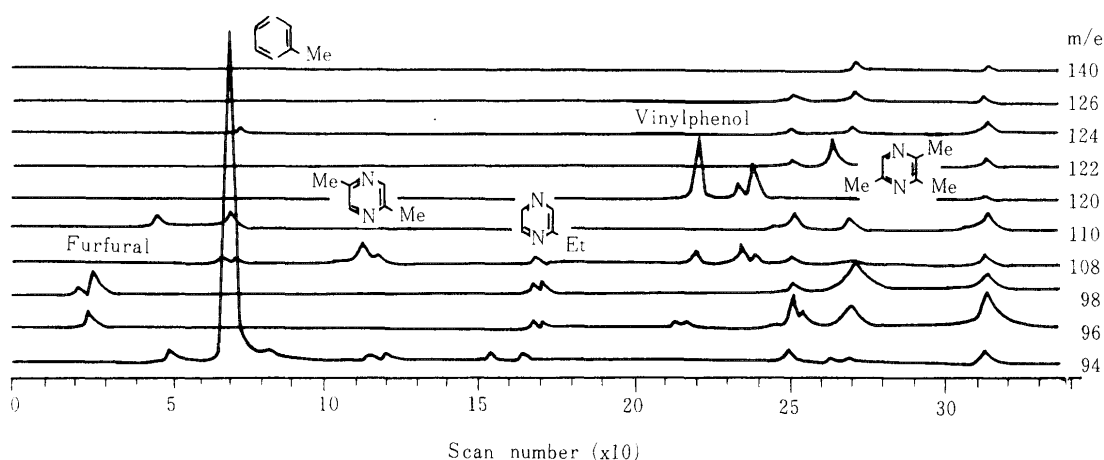


Fig.13 - 2 Mass chromatograms of flavouring substances in roasted carobe powder

Column temp.: 80 - 250 °C, 5 °C/min 50eV, 3.5KV, 60  $\mu$ A

Column: Thermon 1000(5%), 6 m x 2 mm

香気成分の確認が役立っている。Fig.13 - 1 は、ローストピーナツ (150 °C, 60 分) の塩基性画分のマスキロマトグラムである。加熱処理したものでは、アルキルピラジン類が顕著に現われており、生のピーナツのマスキロマトグラムと著しく異なっていることがわかる。

焙焼チコリーの粉末は、コーヒー粉末と外観がよく類似しており、肉眼的には、区別しにくい場合がある。焙焼チコリーの水蒸気蒸留液から、各種アルデヒド類、フェノール類、ピラジン類を確認したが、これらの成分は、コーヒーの香気成分と共通しているものである<sup>47)</sup>。しかし、焙焼チコリーではベンゾチアゾール類が比較的顕著に検出され、コーヒーと異なった挙動を示している。

ローカストビーンの果皮を焙焼後、粉末状にしたものは (Carobe flour)、チョコレート色を呈しており、ココア様の香りがある。外観は、ココア粉末と区別がつかない。主として、製菓原料として、使用されている。この carobe flour はテオブロミンを含まないので、ココアとは化学成分に違いがある。

水蒸気蒸留による留出液をフェノール性、塩基性画分に分画した香気成分について、GC - Mass により分

離同定した。フェノール性画分で特徴的な成分は、2 - シクロヘキセノンであり、この他に 2 - メチルテトラヒドロキシフラン - 3 - オン、5 - ヒドロキシアセチルフラン、フルフラール、2 - アセチルフラン、2 - ブチルフラン、5 - メチルフルフラール、2 - アセチルピロールが少量成分として確認された。また、塩基性画分の香りは、コゲ臭を呈しており、2 - メチルピラジン、2,5 - ジメチルピラジン、2 - エチル - 5 - メチルピラジン、トリメチルピラジン、2 - メチル - 3,6 - ジメチルピラジン、テトラメチルピラジン、2,5 - ジメチル - 3 - メチルピラジン等のメチルピラジン類が主要なものである。これらの成分は、焙焼香気として共通な成分であるが、ココアのアロマコンプレックスとは異なったパターンを示すので両者の判別は可能である (Fig.13 - 2)。

天然又は合成香気性物質のうち、食品工業において付香原料として使用されているものは多い。これらは、単一か又は、混合された調合香料であるかによって、関税率表上の取扱いを異にするため、調製の有無について、分析する場合が多い。天然植物精油のように、多数の芳香成分からなる物質が他の精油との混合物であるか否かを判別するのは極めて困難な分析のひとつ



Table 5 Minor amino acids content in M. S. G.

Amino acids content (mg/100g)	Raw materials for manufacture			
	Molasses	Molasses + Starch	Acetic acid	Gluten
Alanine	43.0	34.0	40.0	150.0
Arginine	6.5	0.9	1.2	180.0
Aspartic acid	4.4	14.2	3.6	130.0
Cystine	0.1	0.2	0.1	12.7
Glycine	7.4	9.5	9.5	62.0
Histidine	0.0	0.2	0.3	15.0
Isoleucine	0.0	0.1	0.0	180.0
Leucine	4.3	1.8	7.0	330.0
Lysine	4.0	6.3	2.4	58.0
Methionine	2.1	2.0	1.8	25.0
Phenylalanine	0.0	0.0	0.0	144.0
Proline	1.0	0.2	1.6	30.0
Serine	0.0	0.0	0.0	104.0
Threonine	1.4	0.7	0.6	208.0
Tryptophane	0.0	0.0	0.0	138.0
Tyrosine	0.0	0.2	0.0	138.0
Valine	1.2	0.5	0.0	107.0
Total amino acids	75.4	70.8	68.1	1,874.1

である。比較的成分の近似する精油間の混合物は微量成分、特有成分の比較から鑑別することになるが、そのためには、多数の天然精油に関する情報が必要となる。輸入ナツメグ油の分析、はつか油の鑑別、 $C_{16}$ アルデヒドの分析等は、食品工業原料として使用される香気性物質の関税率表上の所属を明らかにするために行った研究である<sup>48,49,50)</sup>。以上食品の香気成分の確認について簡単にふれた。

リンゴ、ミカン、バナナなどは、外形をとどめないものでも、香りと味で種類を判別することができる。魚や牛肉についても同じように簡単に味覚で判別できる。これは、それぞれの天然動植物産品が固有の香味を有しており、われわれはこれを経験的に知っているからである。機器による香気成分の検出が開発されたことにより、今後は香気による天然動植物産品の種類鑑別、食品類の素材確認は容易になるとと思われる。税関分析のように輸入商品の所属を明らかにする分析で

Table 6 Calcium and magnesium contents in M. S. G. determined by atomic absorption photometer

Sample No.	Raw materials for manufacture	Ca content (ppm)	Mg content (ppm)
1	Acetic acid	53	8.0
2	Acetic acid	23	6.6
3	Acetic acid	25	7.7
4	Acetic acid	20	7.2
5	Acetic acid	35	—
6	Acetic acid + Starch	99	—
7	Glucose	35	—
8	Starch	190	—
9	Starch	163	22.2
10	Starch	168	25.8
11	Starch	120	—
12	Starch + Molasses	390	—
13	Molasses	650	—
14	Molasses	680	—
15	Molasses	488	23.6
16	Molasses	538	29.2
17	Molasses	545	15.8
18	Beet Molasses	248	—
19	Gluten	34	3.4
20	Gluten	32	3.6

は、香気成分による食品鑑別法の開発も一つの方向ではないかと考えている。

### 3-4 グルタミン酸ソーダ (MSG) 中の微量成分

微生物による MSG 製造の工業化に伴い、わが国における MSG 生産のほとんどは発酵法によるものであり、抽出法、合成法によるものは少ない。発酵法による MSG 製造は、わが国においては、無体財産権で保護されており、輸入される MSG のうち、わが国の特許権に触れる発酵法で製造されたものは、申請により関税定率法第21条該当品として取扱われることになる。したがって、輸入 MSG については、その製造法を明らかにする必要がある。この目的のため、製造法の異なる各種 MSG について、カルシウム、マグネシウム及び微量アミノ酸類を定量し、比較検討した<sup>51)</sup>。カルシウム、マグネシウムは原子吸光法で直接水溶液として定量した。

また、遊離の微量アミノ酸類は、バイオアッセイにより定量した。結果は、Table 4 及び 5 に示した。甘しょ糖みつを原料として発酵法により製造した MSG では、カルシウム含量が高く、500ppm 以上であった。抽出法による MSG 中のカルシウム含量が 50ppm 程度であり著しい差がみられる。でん粉を発酵原料としたものでは、カルシウム含量 160ppm であり、酢酸を発酵原料としたものでは 30ppm と低く、抽出法のもとの差がなかった。一方、微量アミノ酸含量は、発酵法が原料の種類とは無関係に 0.05～0.08% と低いのにに対し、抽出法では、1.9% と高い値を示した。両者の鑑別は、カルシウム含量と微量アミノ酸含量によって可能であることを明らかにした (Table. 5, Table. 6)。

### 3 - 5 たばこエキス中のソラネソールの定量<sup>5,2)</sup>

ソラネソールは、たばこ葉及びばれいし葉に含まれている長鎖の非環式テルペンアルコールであり、Rowland ら<sup>5,3)</sup>によって分離された。この化合物は、非共役のイソブレン単位をもっており、ビタミン K 同族体の合成原料として重要である。古くは、ばれいし葉から抽出されていたが、最近では、たばこエキスから分離されている。含量は、1～2% といわれているが、定量法によってこの値にはかなり幅がある。Rowland ら及び Ivanov ら<sup>5,4)</sup>がシリカゲル又はアルミナカラムクロマトグラフィーにより定量した結果は、Flue-cured Tobacco 中で 0.4%、ブルガリア産たばこ葉中で 0.3% となっているが、Bilinsky ら<sup>5,5)</sup>は、アルミナカラム分別後、赤外吸収スペクトル法により定量し、1～2.5% の値を得ている。このような数値のバラツキは、定量法によって、たばこ葉中の脂質、ステロイド、ニコチン等の共存成分の影響が大きく働いているためである。TLC 及び HPLC は、未知の生体成分の分離分析法として優れた方法であり、Wollen ら<sup>5,6)</sup>は TLC によるソラネソールの定量を報告している。HPLC は、ソラネソールのように蒸気圧の低い化合物の分離に適しているものと考えられることから、HPLC によるたばこエキス中のソラネソール定量について検討した。HPLC の装置は島津デュボン 830 型を用い、充てんカラムとして、Zorbax-sil (25cm×0.21cm)、溶出溶剤として n-ヘキサン-イソプロピルエーテル (70:30v/v) を用い、溶出速度 0.1ml/min とし、ピークの検出は RID で行った。前述したようにたばこエキス中には、ソラネール

以外に多量の共存成分が含まれているので、これを直接 HPLC で分離すると、充てんカラムの劣化を早める。そこで、試料エキスをあらかじめ、5% KOH-アルコール液とベンゼン液中で、3hrs 鹼化し、不鹼化物を n-ヘキサンで抽出した。ヘキサン抽出物は、シリカゲルカラム (10cm×1cm) を用い、各種混合割合の n-ヘキサン-イソプロピルエーテル混液で分別溶出し、n-ヘキサン-イソプロピルエーテル (70:30v/v) の溶出画分 40ml を分取し、これを検体とした。内部標準物質として -トコフェロールを用いた。この予備処理はやや煩雑であるが、充てんカラムの劣化を防止するためには必要な操作である。シリカゲルカラム溶出における回収率は、標準試料を用いて行った結果、98.9% であった。一方、TLC による分析では、炭化水素、フィトール、ニコチンなどがソラネソールのスポットと近接して現われるので、これらの妨害を排除しなければならない。この場合は、試料を鹼化後、不鹼化物を分取し、これを直接検体とした。TLC の展開溶剤は n-ヘキサン-1,2 ジクロロエタン-アセトン (9:1:0.5v/v)。

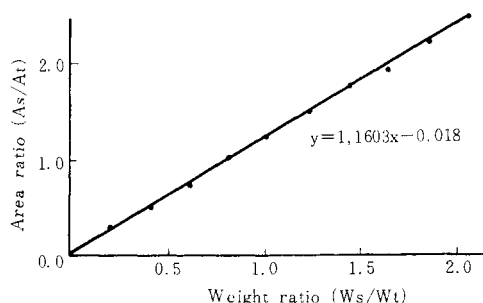


Fig.14 Calibration curve of solanesol by HPLC  
Column: Zorbax-Sil (25cm×2.1mm), Solvent: n - Hexane - isopropylether (70:30v/v), Flow rate: 0.1ml/min.  
Internal standard: - Tocopherol.  
As=Area of sample, At=Area of - tocopherol, WS= Weight of sample, Wt=Weight of - tocopherol.

Table 7 Analytical results of solanesol in tobacco extracts

Sample Name	Solanesol (%)			
	HPLC method		TLC method	
	(A)	(B)	(A)	(B)
Solanesol	9.79	9.28	10.40	9.84
Tobacco flavour	2.46	2.76	2.70	2.12
Tobacco blond absolute	0.18	0.33	1.61	0.52
Tobacco Turkish absolute	0.47	0.47	0.70	0.87

Column: Zorbax-Sil 25 cm X 2.1 mm, Solvent: n-hexane-isopropylether 70:30 v/v, Flow rate: 0.1 ml/min., Detector: RI, 32 X 10<sup>-3</sup> RIU.

(A): isopropyl substance extracted from sample after asaponification, (B): Eluate fractionated from (A) by silica gel liquid chromatography.

が適している。スポットの顕色は 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 液を噴霧し、140℃で5分間加熱する方法で行った。二波長ジグザグスキャンナーにより波長 400nm でスポットのクロマトグラムを作図し、内部標準の面積とソラネールの面積比を求めた。この面積比と濃度比との関係は、原点を通る直線関係にあり、測定した各濃度における変動係数は 0.65～5% の範囲であった。

一方、HPLC ではソラネールと内部標準 - トコフェロールとの分離は十分であり、約 20 分でこれらの 2 成分は溶出するので迅速分析が可能である。ソラネールのピーク面積と内部標準の面積との比を求め、濃度比との関係を見ると、両者の間には、原点を通る直線関係が認められた。これらの方法を各種の試料について応用した結果、TLC 法と HPLC 法の値は近似しており、いずれの方法もソラネールの定量法として利用できることを明らかにした (Fig.14, Table7)。

### 3-6 大麻の分析

古くから大麻草は、繊維原料植物として栽培されていたが、大麻草の持つ麻酔作用を利用するという習慣は、わが国においてはなかったといわれている。世界的には、1960 年頃から大麻の麻酔作用が快楽の目的で使用され、その乱用が社会的な問題となってきた。わが国では、第二次大戦後の社会的荒廃と駐留軍による持ち込みが大麻乱用の誘因となったと考えられる。大麻乱用による危険性については、1954 年に WHO が指摘し、その取締りの必要性を述べており、1961 年に麻薬条約によって大麻を規制対象品目とした。わが国においては、1932 年にインド大麻草を麻薬に指定して以

来、1943 年、1945 年、1947 年の改正を経て、現在大麻取締法によってその所持、使用等を禁止している。しかし、このような法的な規制にも拘らず、大麻乱用の風潮は衰えず、最近では一般家庭人にまで浸透し、大きな社会的問題にまで発展している。不正使用大麻のほとんどが、海外からの密輸入によるものである。1968 年以降の大麻の不正輸入にかかわる摘発量を見ると 1970 年には、大麻類 (大麻樹脂を含めて) 約 15kg とこれまでの最高を記録し、1971 年には一次減少したが、1972 年、1973 年と増加し、1974 年には再び 1970 年の水準まで達し、1977 年はこれまでの最高摘発量を記録した。このような現状から、密輸入取締りの第一線にある税関にあっては、その早期発見と不正輸入の防遏に万全の態勢をもって対処しているところである。密輸入麻薬類の早期摘発にあたって要求されることは、嫌疑物件の迅速且つ正確な確認である。麻薬類の迅速な鑑定については、これまで多数の報告がなされており、現場における確認、さらには、微量分析について著しい進展がみられる。大麻の初期確認として、渡辺ら<sup>57)</sup>によって開発された方法は、現場分析として優れたものであり、税関監視職員によるスクリーニングテストとして活用されている。税関における大麻の鑑定は、主として、呈色反応、赤外吸収スペクトル、ガスクロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィーなどによる有効成分の確認にもとづいている。ここでは、各種大麻類の組成成分について GC - Mass により検討した結果を簡単にまとめた。

大麻の成分は、生育地の気象条件によってかなりの差がみられる。主要麻酔成分とされているテトラヒドロカンナビノール (THC ( <sup>9</sup> )) の含有量は、繊維を主目的に栽培されている日本産では低く、メキシコ、ジャマイカ産では、THC ( <sup>9</sup> ) 含量は、1～7% 程度と高い値を示している。しかし、カンナビジオール (CBD) 含量は、逆の傾向を示し、日本産は比較的高い値となっている。また、ガンジャ (Ganja)、チャラス (Charas) などの樹脂中には、4～12% の THC ( <sup>9</sup> ) が含まれている。主要成分以外には、精油、ろう、不揮発性油、アルカロイド、糖、樹脂酸などが知られている<sup>58)</sup>。カンナビノイドについては Vree ら<sup>59)</sup> が詳細な報告を行っており、側鎖の異なる天然カンナビノイド 25 種を合成誘導体を用いて同定している。Strömberg<sup>60)</sup> は大麻樹脂の成分について広範な研究を続けており、

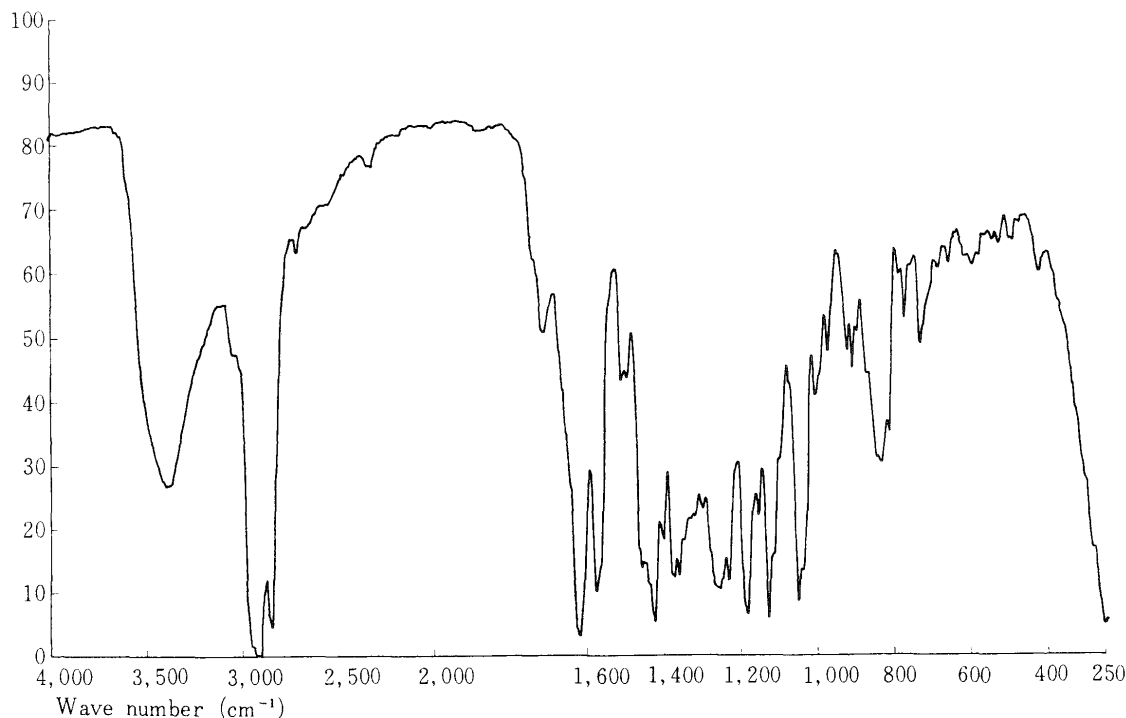


Fig.15 Infrared spectrum of fraction A of cannabis resin

GC 及び GC - Mass により、カンナビノイド類及びテルペノイド類を多数検出している。また、Strömberg は、大麻樹脂中の CBD, THC, CBN の含有量は、産地によって特徴があり、その含有量比の類似性から産地の同一性を推定できることを示唆している。

大麻樹脂オイル( Hahish oil )は、粘性のある暗緑色、タール状のもので、大麻草をアルコール、ヘキサン、クロロホルム、又は石油エーテル等の溶剤で加熱抽出したのち、溶剤を除去して密造されているといわれている。カンナビノイドの含有量が比較的高く、たとえば、総 THC 含量は、20%以上と報告されている。<sup>59)</sup>ここでは、税関で押収した大麻草及び大麻樹脂を試料として、その組成成分の GC - Mass による分離同定を行った。

### 3 - 6 - 1 抽出と分離

大麻草は、あらかじめ次の方法により分別抽出した。還流冷却器を付けたフラスコに大麻草を入れ、石油エーテルを用いて熱時抽出を行った。暗緑色の抽出液

は、シリカゲルカラムを用い、イソプロピルエーテルで溶出した。イソプロピルエーテル溶出画分(A)は、暗かっ色を呈し、大麻特有の臭気がある。赤外吸収スペクトルでは、芳香環による吸収が顕著であり、カンナビノイドが濃縮されていることがわかる。イソプロピルエーテル溶出後メタノールで溶出される画分(B)は、緑かっ色を呈し、クロロフィル類が混在しており、赤外吸収スペクトルでは、カンナビノイド類の吸収スペクトルのほか、酸成分による吸収帯が相対的に顕著に現われている。OV - 101 (5%) をカラム充填剤とし、カラム温度 80 ~ 270 5 /min の条件で分離した。TMS 化した画分(A)及び(B)のガスクロマトグラムは、よく類似しているが、画分(A)では、カンナビノイド類のピーク強度が相対的に大きいのに対し、画分(B)では、低沸点成分のピーク強度が大きくなっている。

一方、大麻樹脂オイルは、シリカゲルカラムを用いてまず、n - ペンタンで溶出(画分(C))し、ついで、n - ペンタン - イソプロピルエーテル(4 : 1v/v)混液で溶出(画分(D))した。画分(C)は、赤かっ色の液状でテ

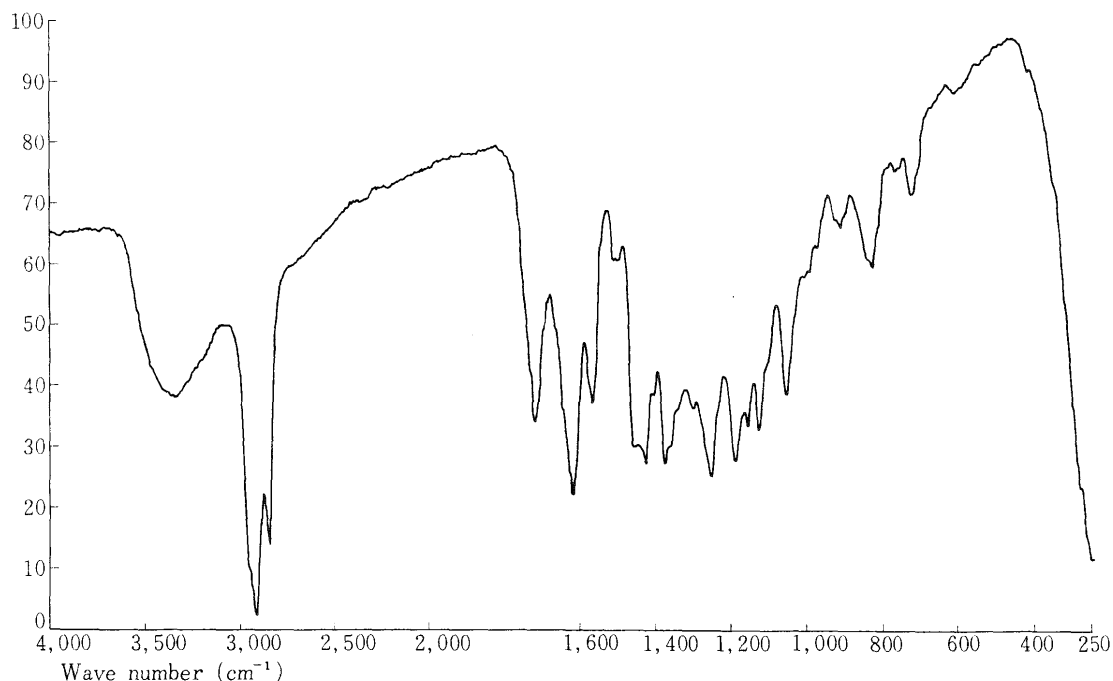


Fig.16 Infrared spectrum of fraction B of cannabis resin

ルペン系炭化水素臭がする。画分(D)は、緑かっ色、粘稠な樹脂状で大麻樹脂特有の臭気がある。画分(C)のガスクロマトグラムは、テルペン炭化水素類、画分(D)では、カンナビノイド類のピークが顕著に現われている。

### 3-6-2 マススペクトルによる成分の確認

大麻成分として分離同定されたカンナビノイド類として、特徴的な成分は、テトラヒドロカンナビノール(THC)、カンナビジオール(CBD)、カンナビノール(CBN)であり、少量成分として、カンナビジオール酸(CBDA)、カンナビジバリン(CBDV)、テトラヒドロカンナビバリン(THCV)等が知られている。

大麻草抽出物のTMS化物のGC-マススペクトルから、レゾルシノール( $M^+254$ ,  $m/e239$ ), THC- $C_1$  ( $M^+330$ ,  $m/e315$ ), TBCVA ( $M^+474$ ,  $m/e459$ ), 及び THCV ( $M^+358$ ,  $m/e343$ ), THC ( $M^+386$ ,  $m/e371$ ), CBN- $C_1$  ( $M^+354$ ,  $m/e339$ ), CBN- $C_2$  ( $M^+382$ ,  $m/e367$ ) 及び CBGM ( $M^+390$ ,  $m/e231$ ) の存在が認められた。テトラヒドロカンナビノールの異性体は、いくつ

か同定されているが、TMS 化物では、これらの異性体を確認できなかった。Fig.20 に示したように、THC のマススペクトルでは、いずれも分子イオンピークが観察されるが、一般に  $M^+-15$  イオンが顕著である。分子イオンからトリメチルシリル基が脱離するフラグメントイオンは、観察されないが、 $m/e343$ ,  $m/e315$  のフラグメントイオンの存在は、アリル鎖の脱離が優先して起っていることを示唆している。CBN のマススペクトルでも同様な傾向がみられる。カンナビノイド類のマススペクトルに TMS 誘導体を用いる利点は、CBD と THC の確認が容易になることである。しかし、CBD 及び CBDA のように TMS 化によって分子量が大きくなるものについては、必ずしも得策ではない。

大麻樹脂オイルの分画物について、GC-Mass で直接分離同定を行った結果を Fig.19 に示した。カンナビジオールのマススペクトルでは、分子イオン( $M^+314$ ) はほとんど観察できないが、アリサイクリック環でのリトロディールアルダー型開裂によるフラグメントイオン  $m/e246$  が現われるのに特徴がある。

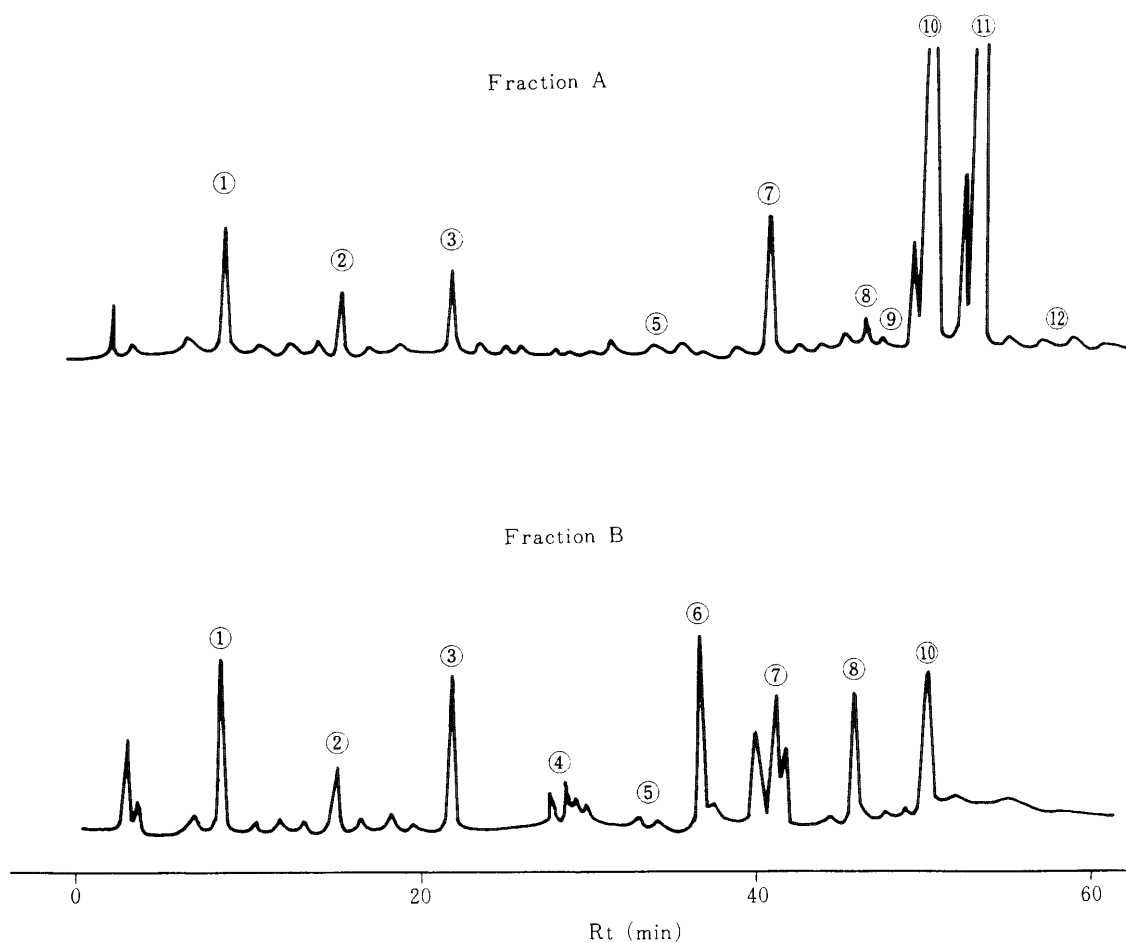


Fig.17 Gas chromatograms of cannabis resins

Fraction A: First fraction separated with isopropyl - ether by silica gel column chromatography.

Fraction B: Second fraction separated with methanol after isopropylether extraction by silica - gel chromatography.

GC conditions: Column OV - 101(5%), 80 - 270 C, 5 C/min.

Carrier gas He 60 ml/min.

Samples: Trimethylsilylated with TMS - BA.

Peak No. : (1) 2 - Ethylhexanol, (2) Unknown, (3) Resor - cinol, (4) Orcinol, (5) Sesquiterpen, (6) Se - squiterpen, (7) THC - C1, (8) THC - C3, (9) Cannabigerol monomethylether, (10) THC - C5, (11) Cannabinol, (12) Cannabidivarinic acid(C3).

カンナビジバリンは分子イオン ( $M^+286$ ) が弱いながら観察され、リトロディールアルダー開裂による、 $m/e218$ 、及び  $m/e203$  のフラグメントイオンの生成パターンは、カンナビノールとよく一致している。ピーク No. 7 は、分子イオン  $M^+328$  が現われており、カンナビノールよりも 14 質量数だけ多く、GC の保持時間から、カンナビジオールモノメチルエーテルと推定されるが

確認していない。これらのカンナビジオール類は、TMS 化物の GC - Mass では確認できなかったものである。

THC 同族体のマススペクトルは、いずれも分子イオンピークの強度が大きいため、その分子イオンから容易に確認できる。THC -  $C_1$ 、THC -  $C_3$ 、THC -  $C_5$  は、それぞれ 28 質量数だけ異なっており、開裂パターンは、

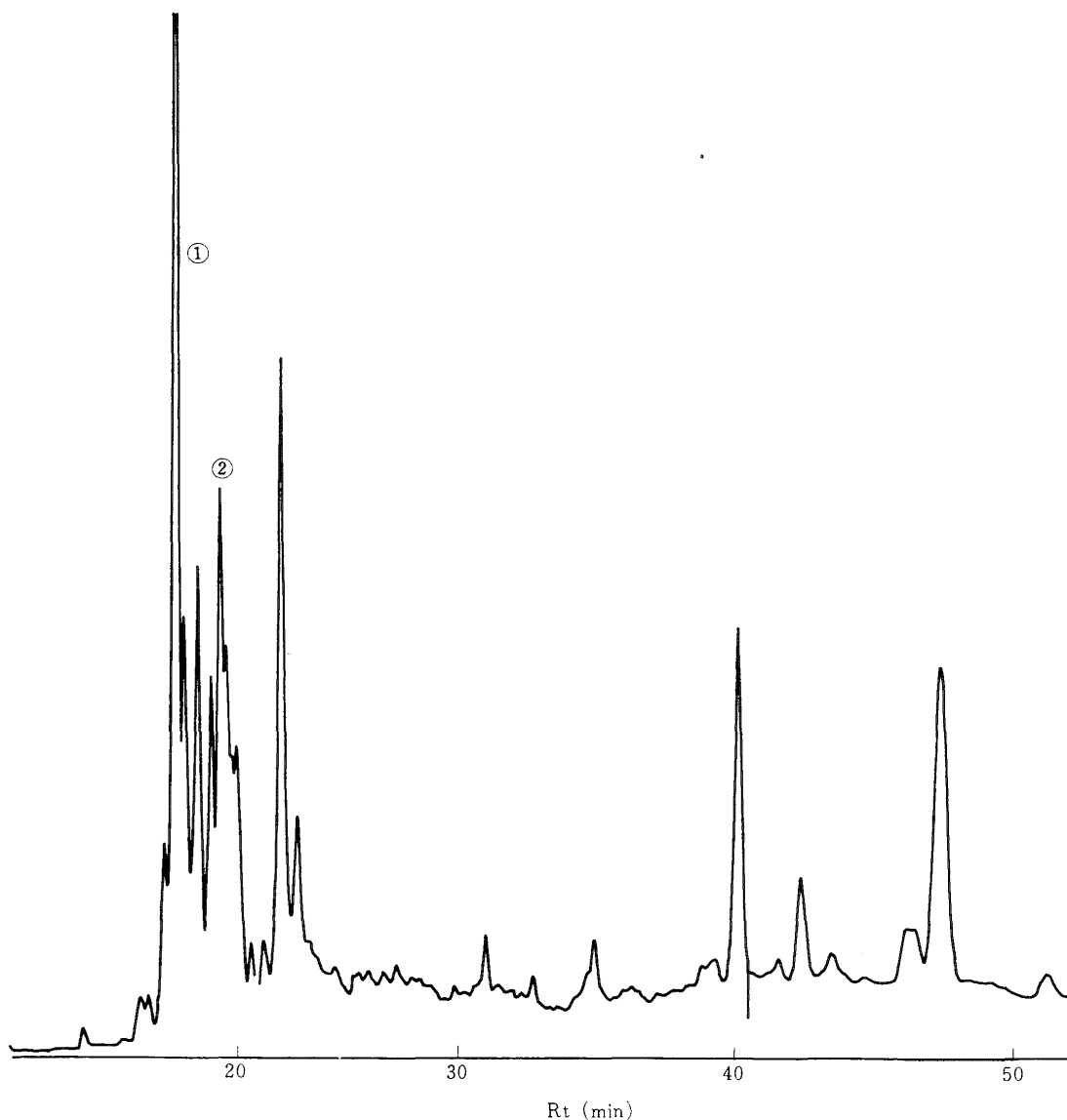


Fig.18 Gas chromatogram of cannabis resin oil  
(Fraction C)

Column condition: Same as shown in Fig.17.

Peak 1: - Caryophyllen, Peak 2: Humulene.

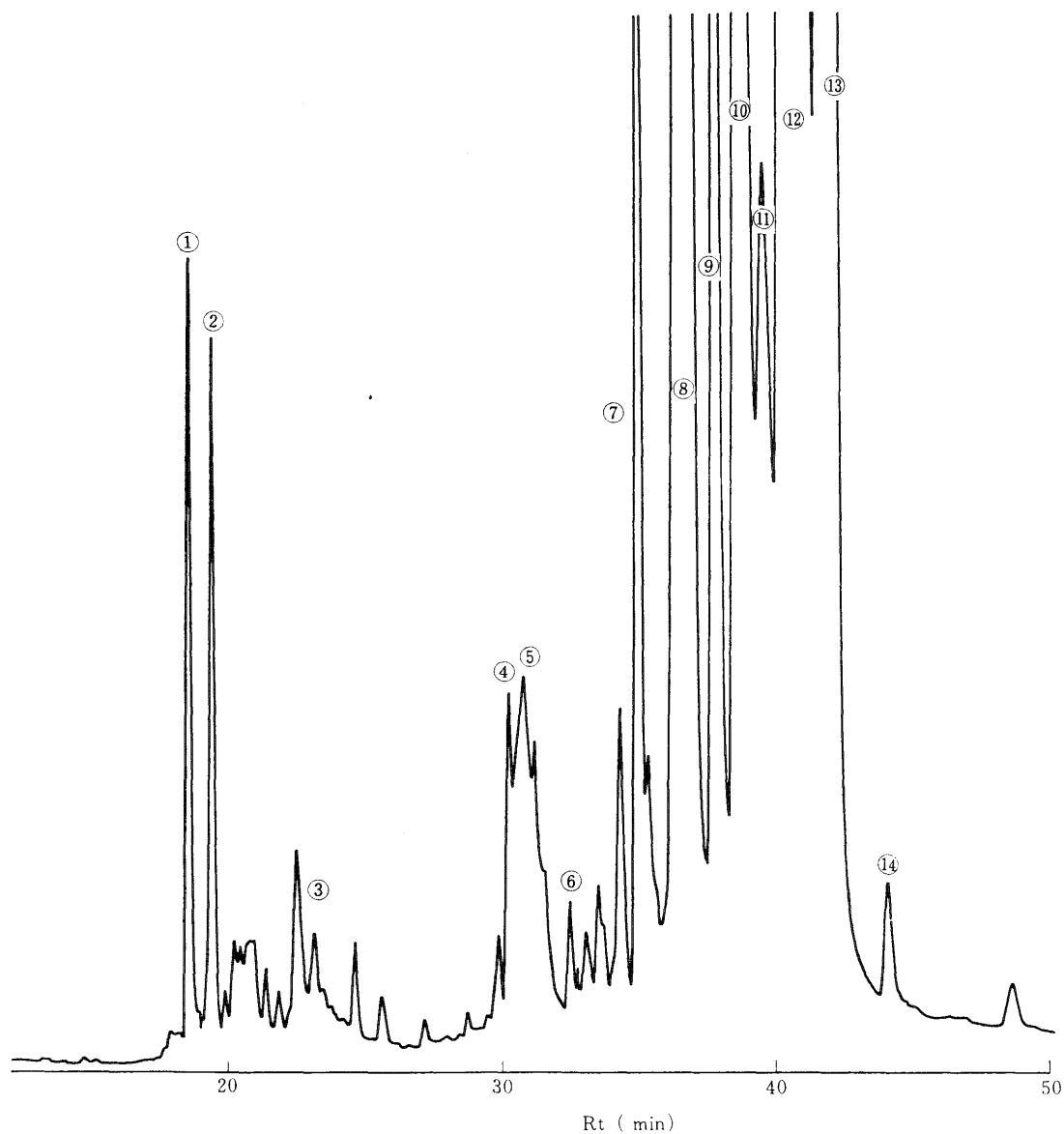


Fig.19 Gas chromatogram of cannabis resin oil  
(Fraction D)

Column condition: Same as shown in Fig.17.

Peak 1: Caryophyllene, Peak 2: Humulene, Peak 3: Linalool, Peak 4: Ethylpalmitate, Peak 5: THC - C<sub>1</sub>, Peak 6: CBD - C<sub>3</sub>, Peak 7: CBD - C<sub>5</sub> - OMe, Peak 8: THC - C<sub>3</sub>, Peak 9: CBN - C<sub>3</sub>, Peak 10: CBD - C<sub>5</sub>, Peak 11: THC - C<sub>5</sub> ( <sup>8</sup> ), Peak 12: THC - C<sub>5</sub> ( <sup>9</sup> ), Peak 13: CBN - C<sub>5</sub>, Peak 14: CBND.



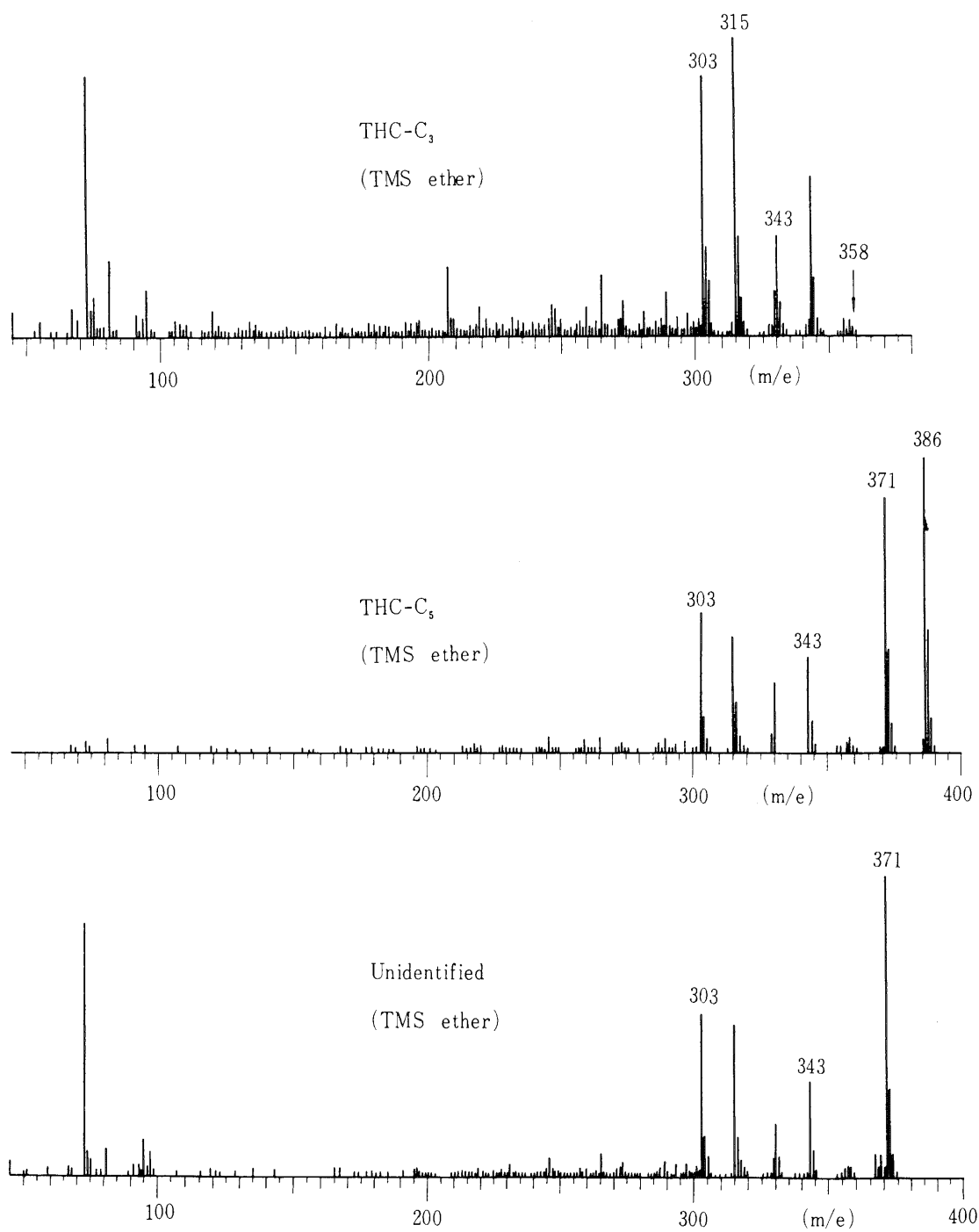


Fig.20 Mass spectra of cannabinoids

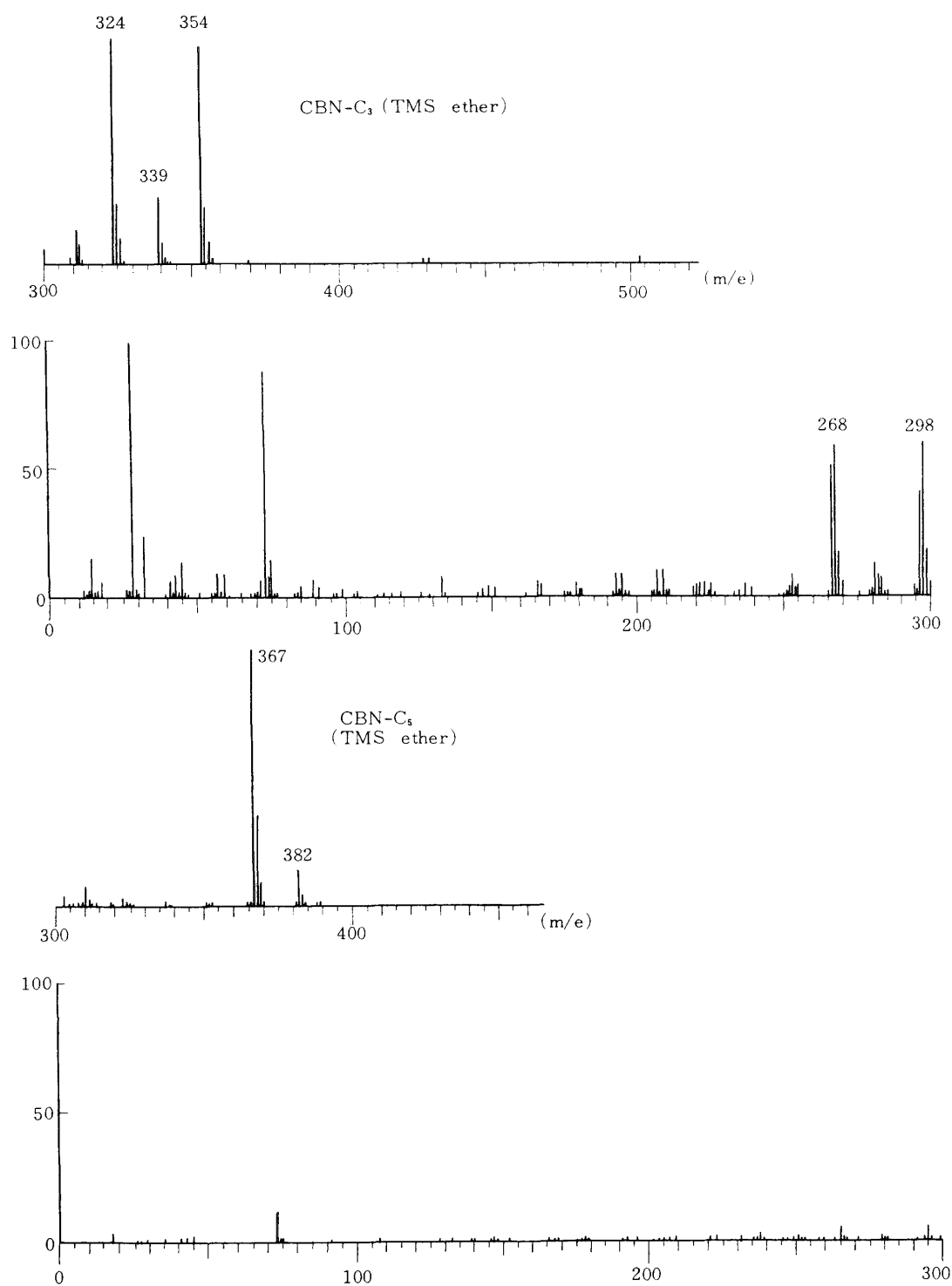


Fig.21 Mass spectra of cannabinoids

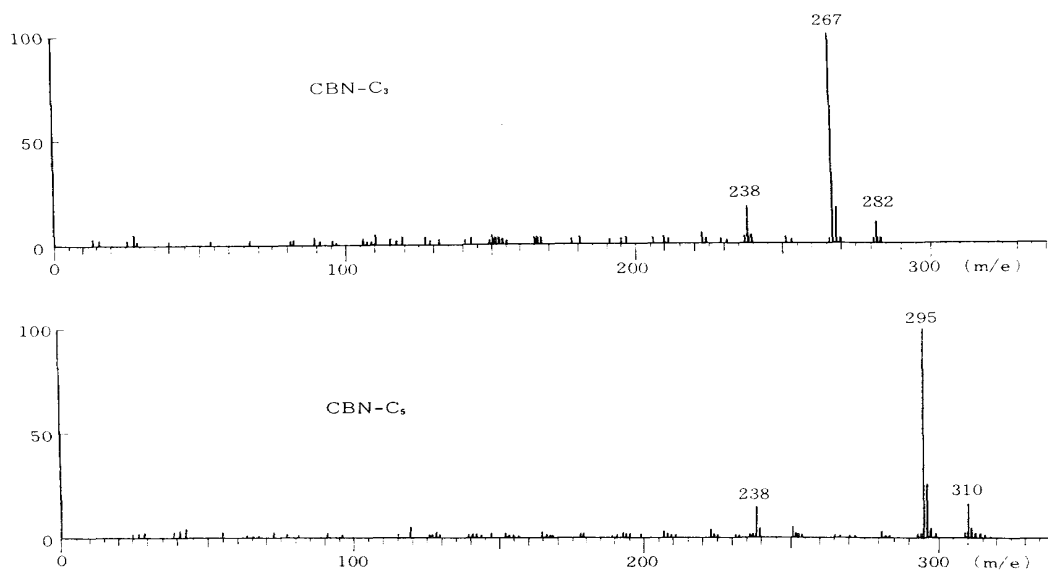


Fig.22 Mass spectra of cannabinoids

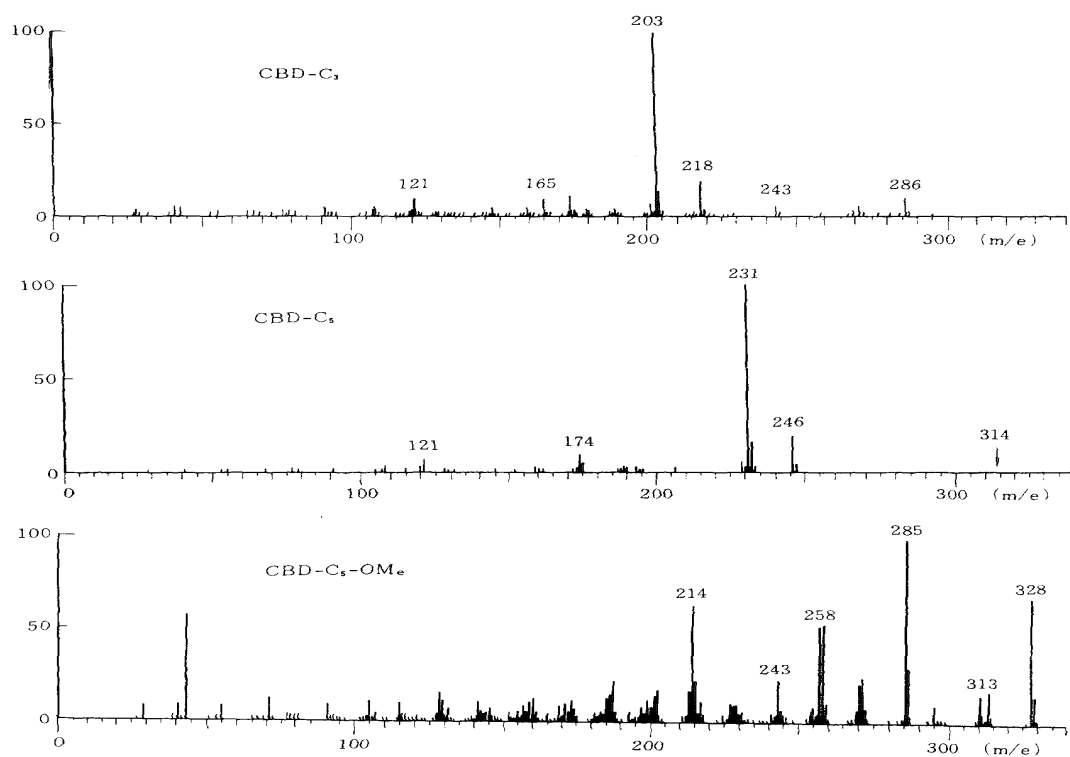


Fig.23 Massspectra of cannabinoids

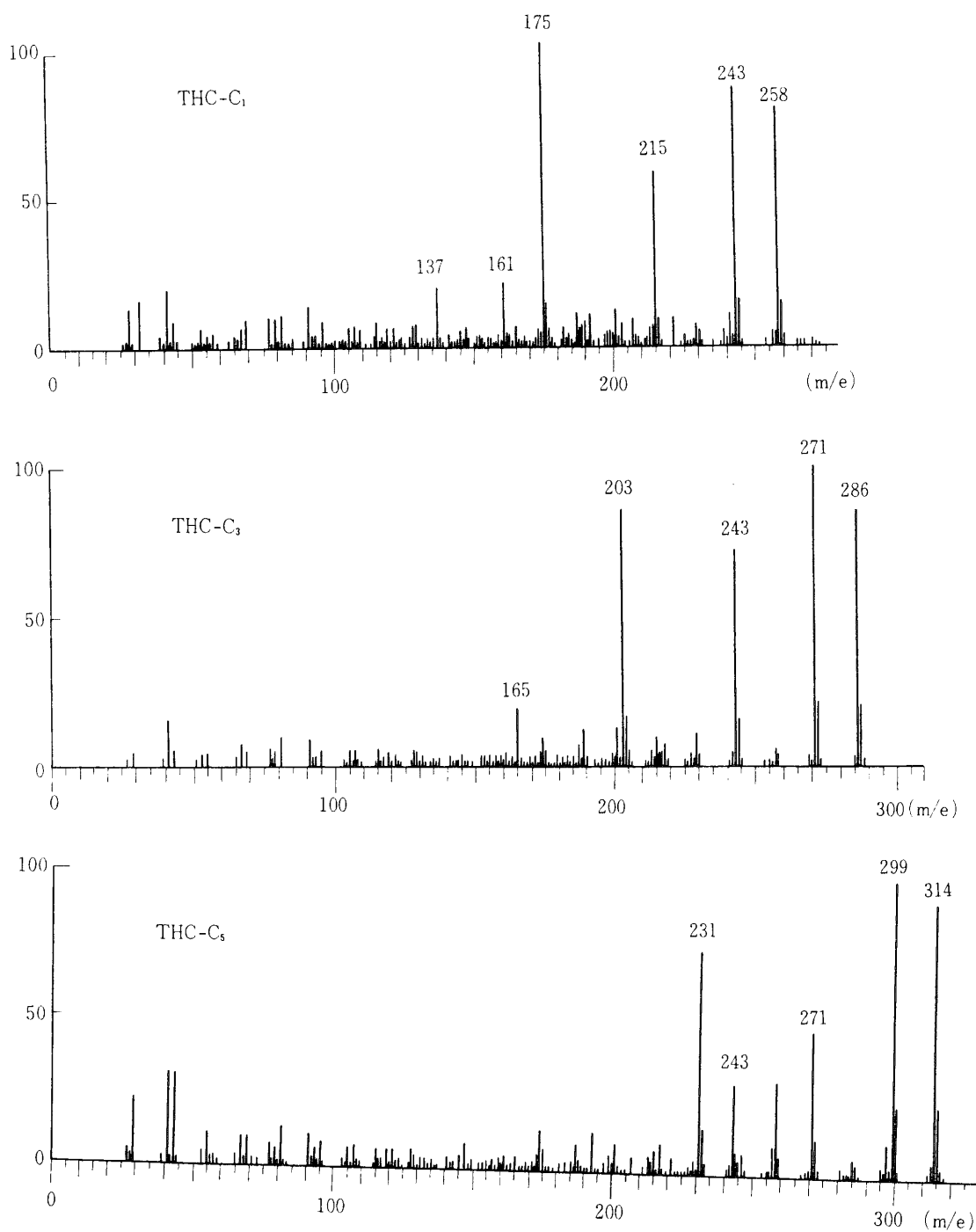


Fig.24 Mass spectra of cannabinoids

よく類似している。また、カンナビノール及びカンナビバリンのマススペクトルでは、それぞれ分子イオン  $M+310$ ,  $M+282$  が現われ、 $M+15$  が、基準ピークとなっており、THC, CBD とは異った開裂様式をとっていることがわかる。

大麻樹脂成分の定性的な分析は、Echitbrau salt B による呈色反応が特徴的であることから、現場分析として広く利用されているが、大麻樹脂の確認分析は、薄層クロマトグラフィーによる分離及び GC による特有成分の分離確認が必要となる。GC - Mass は、分離と同定を迅速に行える方法として、麻薬覚せい剤等の鑑定分析に極めて、有効な方法である。

#### 4 ま と め

前報に続いて、輸入農産品分析における技術上の問題について検討したことを紹介した。混合油脂の分析では、バターの混合割合が重要な問題であり、これについては酪酸価、脂肪酸組成及びトリグリセリド分布等から定量できることを示した。また、数種の異種脂肪を含むバターについては、GC - Mass によるマスキロマトグラムからその混合割合を知る可能性があり、今後さらに検討すべき課題として残した。食品の加熱による調理加工の程度は、当該物品の関税率表上の分類において常に問題となるところである。輸入食品類の分析において、加熱処理の有無の判定は厄介な分析のひとつであるが、たんぱく質に富む物品についてはたんぱく質の変性の程度及び酵素活性の有無等からその程度を推定し、でん粉に富む物品については、でん

粉の 化度<sup>61)</sup>が参考となる。また、食品の香気成分の組成(アロマコンプレックス)は食品の種類、加工処理の判別に役立っており、例えばくん蒸麦芽、コーヒー代用物(チコリー)、粗留ラム酒、ホップエキス及び精油成分を含む植物産品等は、微量香気成分の組成から判別を行ったものである。輸入農産品の分析においては、このような微量成分が鑑別に当て重要な役割を果たすが、これらは GC, GC - Mass, IR, NMR, HPLC 等の機器による分析を必要とすることになる。しかし、税関においては早くから機器分析法を導入し、分析法の開発に努めたことは、その後の関税率表の細分化や輸入商品の多様化にも十分対応できたものとして高く評価される。

ここでは恒常分析に属する糖質の酵素的分析法<sup>62)</sup>、エベルス法によるでん粉の定量法<sup>63)</sup>、たんぱく質の定量法等については言及しなかったが、恒常分析については分析試料のサンプリング、分析誤差の解析等検討すべき重要な問題を含んでいる。この他、でん粉誘導体の判別<sup>64)</sup>、有機酸類の定性分析<sup>65)</sup>、ホップエキスの組成<sup>66)</sup>、スクワレンの定量<sup>67)</sup>、ダイマー酸の分析<sup>68)</sup>及び麻薬類の分析<sup>69-75)</sup>についても二・三検討を行ったが、これらについては原報を参照して貰いたい。また、焙焼ピーナツ<sup>76)</sup>、くん製肉の諸成分変化についても検討したが、これらはさらに検討すべき問題を含んでいるのでここでは触れなかった。

最後に、これまで輸入農産品の分析について研究したことの概略を解説してきたが、これらの研究の多くは共同研究者をはじめとし、各税関分析室の協力によるところが大きく、ここに感謝の意を表わすものである。

#### 文 献

- 1) 出来三男：本誌，**19**，21 (1978)。
- 2) 出来三男，加藤時信，蒲谷恭一：本誌，**No.12**，11 (1972)。
- 3) 出来三男，加藤時信，吉村 実：本誌，**No.15**，105 (1975)。(英文)
- 4) 越膳 昭，出来三男：本誌，**No.15**，111 (1975)。
- 5) V. R. Bhalarao and F. A. Kummerow : *J. Dairy Science*，**39**，956 (1956)。
- 6) J. B. Roos, V. Versnel and D. M. Van Dijk : *Neth Milk Dairy J.*，**23**，89 (1969)。今村正男，新谷 助，高木嘉寿子，松本太郎：油化学，**16**，618 (1967)。
- 7) 慶田雅洋，斉藤芳枝，長尾昭雄，津郷友吉：食衛誌，**7**，388 (1969)。
- 8) 伊達洋司：宮城県衛生研究所報，**18**，A - 55 (1969)。

- 9) A. Kukis, M. J. McCarthy and J. M. R. Beveridge : *J. Am. Oil Chem. Soc.* , **48** , 934 ( 1971 )
- 10) W. C. Breckenridge and A. Kukis : *Lipids* , **3** , 291 ( 1968 ) .
- 11) R. Ryhage and E. Stenhagen : *J. Lipid Res.* , **1** , 11361 ( 1960 ) ; J. Bezard, M. Bugaut and G. Clement : *J. Am. Oil Chem. Soc.* , **48** , 134 ( 1971 ) .
- 12) M. Barber, T. O. Merreu and W. Kelly : *Tetrahedron Letter* , **18** , 1063 ( 1964 ) .
- 13) W. M. Lauer, A. J. Ausen, G. Graff and R. T. Holman : *Lipids* , **5** , 861 ( 1970 ) .
- 14) T. Murata and S. Takahashi : *Anal. Chem.* , **45** , 1816 ( 1973 ) .
- 15) S. Wada, C. Koizumi and J. Nonaka : 油化学 , **26** , 96 ( 1977 ) ( 英文 )
- 16) 川端省三 , 出来三男 : 本誌 , **No.18** , 45 ( 1978 ) .
- 17) G. P. Schütz, A. J. Prinsen and A. Poter : *Rev. Int. Choc.* , **25** , 7 ( 1970 ) .
- 18) 水城勝美 , 出来三男 : 本誌 , **No.18** , 53 ( 1978 ) .
- 19) 佐藤宗衛 , 出来三男 : 本誌 , **No.15** , 133 ( 1975 ) .
- 20) 出来三男 , 大野幸雄 : 本誌 , **No.10** , 1 ( 1971 ) .
- 21) 出来三男 : 本誌 , **No.13** , 13 ( 1973 ) .
- 22) 出来三男 : 本誌 , **No.14** , 1 ( 1973 ) .
- 23) 出来三男 : 香料 , **108** , 15 ( 1974 ) .
- 24) M. Deki and M. Yoshimura : *Chem. Pharm. Bull.* , **22** , 1748 ( 1974 ) .
- 25) M. Deki and M. Yoshimura : *Chem. Pharm. Bull.* , **22** , 1754 ( 1974 ) .
- 26) M. Deki and M. Yoshimura : *Chem. Pharm. Bull.* , **22** , 1760 ( 1974 ) .
- 27) M. Deki and M. Yoshimura : *Chem. Pharm. Bull.* , **23** , 1374 ( 1975 ) .
- 28) P. Schidrowitz and F. Kaye : *J. Soc. Chem. Ind.* , **24** , 585 ( 1905 ) .
- 29) C. Mcfarlane : *J. Institute Brewing* , **74** , 272 ( 1968 ) .
- 30) J. W. Ralls : *Anal. Chem.* , **22** , 332 ( 1960 ) .
- 31) R. J. C. Kleipool and Th. Heins : *Nature* , **203** , 1280 ( 1964 ) .
- 32) P. S. Wang and G. V. Odell : *J. Agr. Food Chem.* , **20** , 206 ( 1972 ) .
- 33) C. Djerassi and S. H. Sample : *Nature* , **208** , 1314 ( 1965 ) .
- 34) R. D. Steinke and M. C. Paulson : *J. Agr. Food Chem.* , **12** , 381 ( 1964 ) .
- 35) 大塚謙一 , 今井四郎 , 三部 操 : *Agr. and Bio. Chem.* , **30** , 1191 ( 1966 ) .
- 36) H. J. Wolben, R. Timmer, R. Ter Heide and P. J. De Valoide : *J. Food Scie.* , **36** , 464 ( 1971 ) .
- 37) R. Timmer, R. Ter Heide, H. J. Wolben, and P. J. De Valoide : *J. Food Scie.* , **36** , 554 ( 1971 ) .
- 38) H. Braus and F. D. Miller : *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.* , **41** , 141 ( 1958 ) .
- 39) H. Marse and C. Ten Noever De Brauw : *J. Food Science* , **31** , 951 ( 1966 ) .
- 40) L. Nykänen, E. Puputti and Suomalainen : *J. Food Science* , **33** , 88 ( 1968 ) .
- 41) 出来三男 , 加藤時信 : 本誌 , **No.11** , 1 ( 1971 ) .
- 42) 出来三男 , 加藤時信 : 本誌 , **No.12** , 89 ( 1972 ) .
- 43) 松村悦男 , 蔵前照夫 , 出来三男 , 大林晃 , 蟹江松雄 : 醸協誌 , **68** , 699 ( 1973 ) .
- 44) 秋田利彦 : 愛知食品工業試験所年報 , **7** , 38 ( 1966 ) .
- 45) 嶋田 勝 , 出来三男 : 本誌 , **No.15** , 121 ( 1975 ) ( 英文 ) .
- 46) 伊藤 汎 , 出来三男 : 食品工誌 , **25** , 549 ( 1978 ) ; H. Ito, M. Deki and M. Kamoda, *Int. Sugar J.* , **79** , 250 ( 1977 ) .
- 47) 川端省三 , 出来三男 : 本誌 , **No.17** , 63 ( 1977 ) .

- 48) 大野幸雄, 出来三男: 本誌, **No. 8**, 1 (1969).
- 49) 大野幸雄, 出来三男, 入江隆夫, 本誌, **No.11**, 21 (1971); 大野幸雄, 出来三男, 田中誠之, 分析化学, **24**, 589 (1975).
- 50) 出来三男, 吉村 実: 本誌, **No.16**, 29 (1976).
- 51) 出来三男, 天満照郎, 越膳 昭: 本誌, **No.17**, 59 (1977).
- 52) 出来三男: 本誌, **No.17**, 9 (1977).
- 53) R. L. Rowland, P. H. Latimer and J. A. Giles: *J. Ame. Chem. Soc.*, **78**, 4680 (1956).
- 54) I. Ivanov and I. Ognyanov: *C. A.*, **65**, 2645 (1966).
- 55) W. R. Bilinsky and L. Stedman: *A. O. A. C.*, **45**, 532 (1962).
- 56) B. H. Wollen and D. H. Jones: *J. chromatogr.*, **61**, 180 (1971).
- 57) 渡辺敬三: フアルマシア, **6**(9) (1970).
- 58) 厚生省薬務局麻薬課編: 大麻 (1976).
- 59) T. B. Vree, D. D. Breimer, C. A. M. Van Ginneken and J. M. Van Rossum: *J. Chromatogr.*, **74**, 209 (1972).
- 60) L. Strömberg: *J. chromatogr.*, **63**, 391 (1971); *ibid*, **68**, 248 (1972); *ibid*, **68**, 253 (1972); *ibid*, **96**, 99 (1974); *ibid*, **96**, 179 (1974).
- 61) 出来三男, 早野弘道, 入江隆夫: 本誌, **No. 6**, 89 (1968).
- 62) 出来三男, 佐藤宗衛, 斉藤 晋: 本誌, **No.12**, 19 (1972).
- 63) 出来三男, 早野弘道, 入江隆夫: 本誌, **No. 6**, 95 (1968).
- 64) 水城勝美, 出来三男: 本誌, **No.17**, 51 (1977).
- 65) 川端省三, 出来三男: 本誌, **No.19**, 49 (1978).
- 66) 加藤時信, 出来三男: 本誌, **No.16**, 71 (1976).
- 67) 出来三男, 佐藤宗衛, 小口盛重: 本誌, **No.14**, 165 (1973).
- 68) 出来三男, 大野幸雄: 本誌, **No. 8**, 55 (1969).
- 69) 出来三男, 吉村 実: 本誌, **No.15**, 45 (1974).
- 70) 出来三男, 水城勝美: 本誌, **No.16**, 23 (1976).
- 71) 吉村 実, 出来三男, 塚元久雄: 薬誌, **83**, 3 (1963).
- 72) 吉村 実, 出来三男: 分析化学, **12**, 941 (1963).
- 73) 出来三男: 本誌, **No.18**, 37 (1978).
- 74) 出来三男, 水城勝美, 児玉敬三: 本誌, **No.19**, 33 (1979).
- 75) 出来三男, 水城勝美: 本誌, **14**, 45 (1973).
- 76) 水城勝美, 出来三男, 川端省三, 宮城好弘: 本誌, **No.19**, 79 (1978).

## Studies on the Analytical Methods of Agricultural Products Imported (2)

Mitsuo DEKI\*

\* Import Division of Customs and Tariff Bureau, Ministry of Finance,  
3 - 1 - 1, Kasumigaseki, Chiyoda - ku, Tokyo, 100, Japan.

In the customs laboratories, it has been required a high techniques of analysis by CCC Nomenclature which provides a list of heading covering the various categories of goods in world trade.

On the other hand , there are many cases that agricultural products and foodstuffs are also analysed by reason of domestic regulation for importation.

In the previous paper , identification of meat animal species , behaviour of protein in foods by heating , determination of sugar mixed , estimation of natural cheese and identification of milk protein were reviewed.

In this paper , estimation of butter fat in adulterated fat , quantitative estimation of cacao in milk products , identification of volatile components in peated malt and roasted foods , minor components in monosodium glutamate , quantitative determination of solanesol in tobacco extracts and identification of some major components in cannabis resin oil ( Hasish Oil ) were described.

The results obtained from these studies will be used for discrimination of agricultural products imported.

The experimental procedure for many kind of goods imported has been investigated in customs laboratories so far , however there are still many points which must be solve on the analytical methods.

These problems remaining unsolved are subjects for a future study .

- Recieved Sept. 17 , 1979 -