

ノート

酒の分析(フェノール類の分析)

笹 谷 隆, 丸 山 清 吾, 矢ヶ崎 国 秀*

Analysis of Phenoles in Spirituous Liquor

Takasi SASATANI, Seigo MARUYAMA, Kunihide YAGASAKI*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance

531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan

Determination of phenols in spirituous liquor using rhodanine was examined.

Phenols were measured by spectrophotometer (520nm) in weak alkalinity after phenols react to rhodanine. Quantitation of phenols in spirituous liquor was found by this method.

1 緒 言

最近, 酒類の真正商品であるかどうかの確認のための分析依頼が増加している。このことは知的財産権の保護の意識の高まりのなかで, その商品が真正品であるかどうかの判断が求められているからであろう。従来, 酒類は, アルコール度数, フーゼル成分(香気成分)の定性定量, pH, 総酸, 官能検査による香味の違い等の項目について分析している。しかしながら, 不正商品と疑われる商品は真正品によく類似したものが多く, 1つの決定的な項目はなかなかなく, 多くのデータを集めて総合的に考え, 真正品かどうかの判断をしていく必要がある。今回は, ローダニンを発色剤とする酒中のフェノール類の定量法について検討した。

2 実 験

2.1 試料等

a) 試料

ジョニーウオーカー ブラックラベル
(以下 JWB と略す)
オールドパー (以下 OP と略す)
ヘネシーVSOP (以下 VSOP と略す)
ヘネシーVSOP として輸入申告されたもの
(以下 VSOP* と略す)
b) 試薬
没食子酸 (純正化学株式会社製)
ローダニン (和光純薬工業株式会社製)
c) 装置
島津ダブルビーム分光光度計 UV-190

2.2 没食子酸の定量方法

没食子酸の定量方法を Fig. 1 に示す。この方法は植物エキス中の没食子酸を定量するためのものである。

2.3 没食子酸及び没食子酸に構造が類似した化合物のローダニンによる発色性
初めに, 没食子酸及び没食子酸に構造が類似した化

* 大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬 531

1.5 ml 0.667 % methanolic rhodanine solution
(graduated test tube)

← 1.0 ml sample
5 min (exactly)
← 1.0 ml 0.5 N aqueous KOH solution
2.5 min
← H₂O (diluted to 25.0 ml)
5 ~10 min

absorbance at 520 nm

Fig. 1 How to measure the content of gallic acid

合物のローダニンによる発色性を調べた。

没食子酸, フェノール, カテコール, ピロガロール, フロログルシン, 安息香酸, フタル酸及びタンニン酸の構造式及び可視吸光度曲線を Fig. 2, 3 及び 4 に示す。

フェノール, カテコール, フロログルシン, 安息香酸及びフタル酸は, 520nm において吸収は示さない。

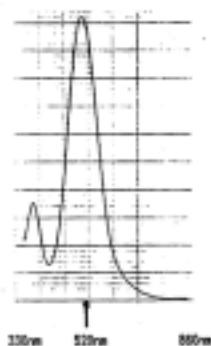
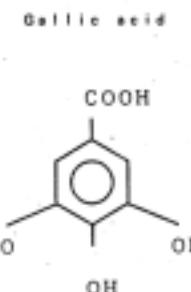


Fig. 2 Constitutional formula and Absorption spectrum of visible rays for Gallic acid

タンニン酸は 0.2mg / ml の濃度で 0.52 の吸光度を持つ。これは試薬のタンニン酸中に加水分解により没食子酸ができているためと考えられる。ピロガロールは, 0.02mg / ml の濃度で 0.402 という強い吸光度を示す。これは, 没食子酸の同濃度での吸光度 0.163 をかなり上回る。

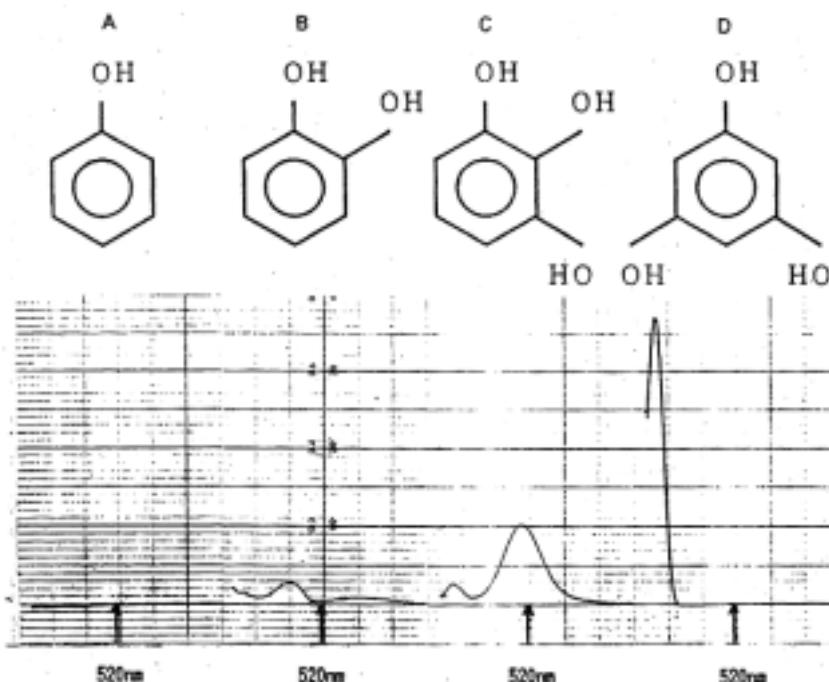


Fig. 3 Constitutional formula and Absorption spectrum of visible rays

A : Phenol

B : Catechol

C : Pyrogallol

D : Phloroglucine

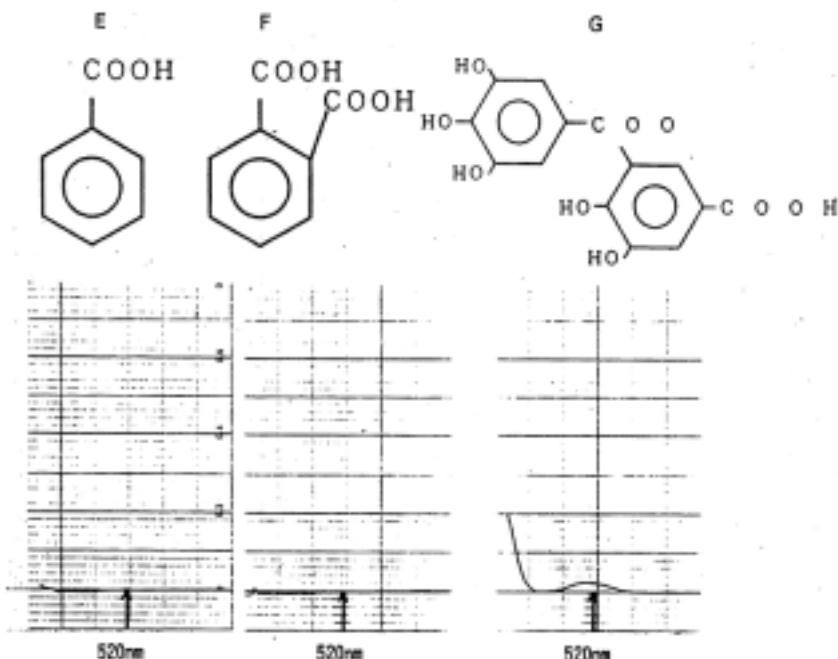


Fig. 4 Constitutional formula and Absorption spectrum of visible rays

E : Benzoic acid

F : Phthalic acid

G : Tannic acid

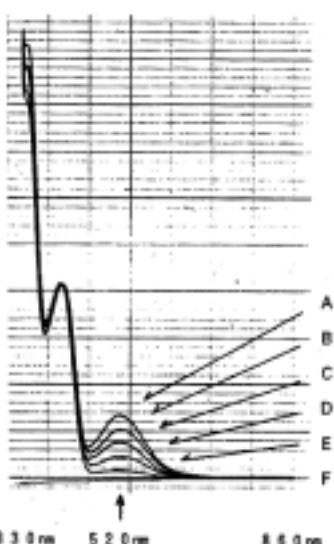


Fig. 5 Absorption spectrum of visible rays for gallic acid

A : 0.04mg B : 0.03mg
C : 0.02mg D : 0.01mg
E : 0mg F : blank

2.4 蒸留酒の他の成分による妨害について

1ml の VSOP に没食子酸を 0.01mg ずつ 0.04mg まで添加しローダニンにより発色させたときの可視吸光度曲線を Fig. 5 に、520nm における吸光度を Table 1 に示す。

没食子酸の添加量と 520nm における吸光度の関係は、相関係数 0.99978 となった。これにより、ブランデーの色は没食子酸の定量に影響を与えないものと考えた。

Table 1 Absorption at 520nm of gallic acid

Gallic acid (mg)	Absorption
0	0.044
0.01	0.104
0.02	0.163
0.03	0.206
0.04	0.277

2.5 没食子酸の測定範囲

没食子酸の測定範囲について検討した。

没食子酸の濃度を 0.002 ~ 2mg / ml とし前記の方

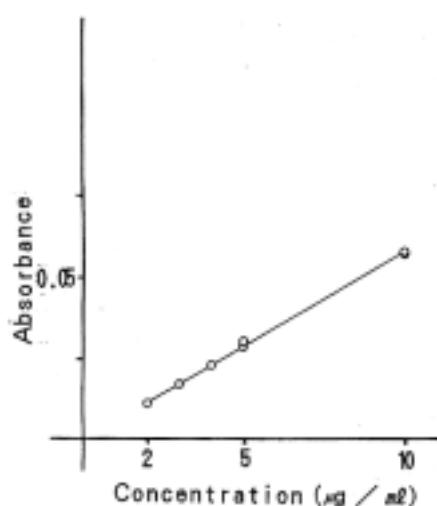


Fig. 6 Relationship between absorbance and gallic acid calibration range to 2 ~ 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$

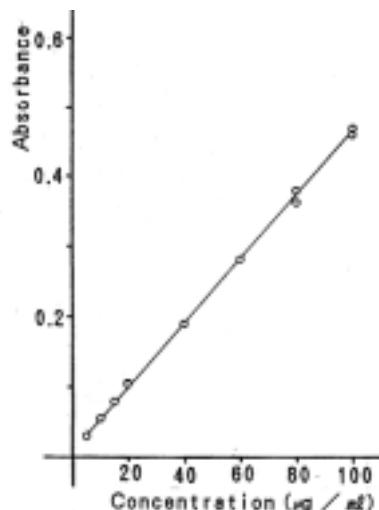


Fig. 7 Relationship between absorbance and gallic acid calibration range to 5 ~ 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$

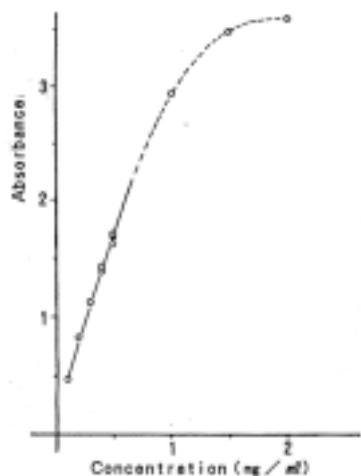


Fig. 8 Relationship between absorbance and gallic acid calibration range to 0.1 ~ 2 mg/ml

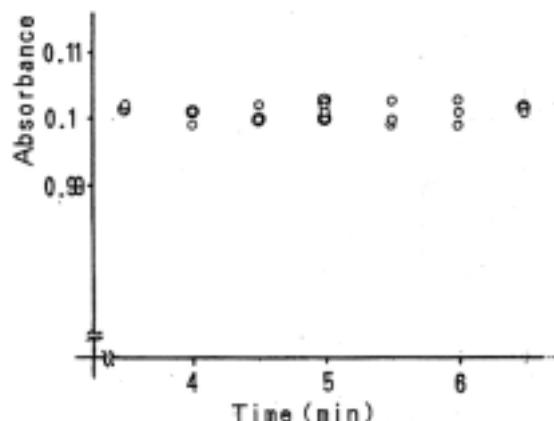


Fig. 9 Relationship between absorbance and time of reaction

法で発色させたときの濃度と吸光度との関係を Fig. 6 ~ 8 に示す。

1mg / ml 以上の濃度では、吸度との間で比例関係が成立しないが、0.002 ~ 0.5mg / ml の濃度では、良好な比例関係が成立する。

2.6 反応時間の確認

文献によれば¹⁾、反応時間だけ特に「正確に 5 分」という記述があったので、この「5 分の正確さ」の必要性について確認した。

吸光度と反応時間との関係を Fig. 9 に示す。

反応時間を 3.5 分から 6.5 分まで 0.5 分刻みで変化させたが、吸光度 0.099 ~ 0.102 となり、特に大きな影響は現れなかった。

2.7 退色について

水による希釈の後の、時間による退色について検討した。

没食子酸の濃度を 0.08mg / ml, 0.1mg / ml, 0.2

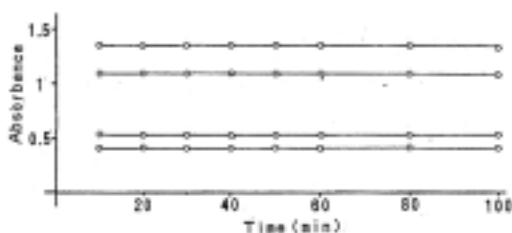


Fig.10 Relationship between absorbance and lapse of time

mg / ml 及び 0.3mg / ml として、水による希釈の後 10 分から 1 時間 40 分までの時間による変化を Fig. 10 に示す。

1 時間 40 分までであれば、明らかな変化は認められないが、わずかに減少の傾向が認められる。

2.8 サンプルの採取量について

実際のウイスキーやブランデーの試料の採取量について検討した。

JWB, OP, VSOP 及び VSOP* の採取量を 1, 2, 3 及び 4ml とし発色させたときの吸光度の増加分を Fig. 11 に示す。

吸光度の低いものでは、採取量を多くしても、定量結果に影響を与えたかったが、吸光度の高いものの採取量を多くすると、定量結果が低くなる。このことは、反応系内のブランデー自身による 520nm の吸光度が高くなり、吸光度の測定を妨害するためと考えた。

2.9 実際の酒への応用

以上の実験を踏まえ、実際の酒についてフェノール類の定量を行った結果を Table 2 に示す。

JWB, OP 及び VSOP は試料数も少ないので、瓶間の差はあまりない。VSOP* は瓶間の差はあまりないが、VSOP の差は明らかである。

3 要 約

ローダニンによる酒中のフェノール類の定量について検討した結果、次のような知見が得られた。

1) ローダニンによる発色する物質は、ピロガロー

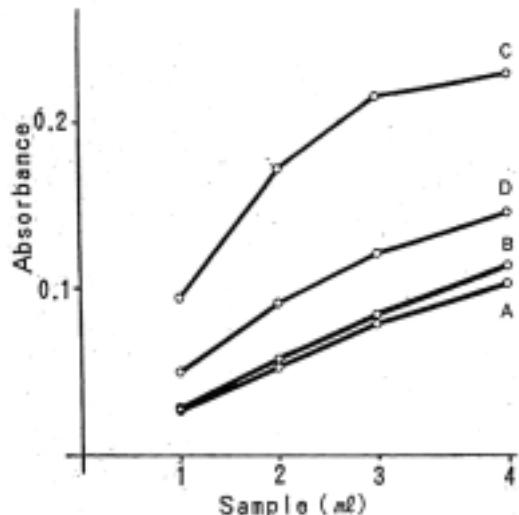


Fig. 11 Effect of sampling volume for measurement of spirituous liquor

A : JWB

B : OP

C : VSOP

D : VSOP*

	A	B	C	D	E
JWB	0. 0045	0. 0043	-	-	-
OP	0. 0050	0. 0049	-	-	-
VSOP	0. 0050	0. 0049	-	-	-
VSOP*	0. 0038	0. 0037	0. 0036	0. 0031	0. 0031

Table 2 Analytical result of phenoles in spirituous liquor (mg / ml)

ル及び没食子酸である。

2) Fig. 1 の方法により、ローダニンによる酒中のフェノール類の定量が可能である。

以上のことから、本法によるフェノール類の定量は、酒の個性を表す項目の一つとして有用であることが明らかとなった。

文 献

- 1) KENNETH H. INOUE AND E. HAGERMAN : ANALYTICAL BIOCHEMISTRY 169, 363 - 369 (1988)
- 2) 佐藤宗衛 , 尾本 薫 , 印出 進 , 白井正澄 : 本誌 , 24, 59 - 67 (1983)
- 3) 佐藤宗衛 , 白井正澄 : 本誌 , 25, 87 - 93 (1985)