

清酒中の茶褐色混入物質の分析

Analysis of Brown Alien Substance in Sake

理化学課 大森 茂 師尾 寿子
川越 章善 富所 謙吉

I はじめに

清酒に微量茶褐色物質の混入したものが、市内の保健所より苦情品として持ち込まれた。におい着色等より醤油と推測されたが、ナトリウム、全窒素(T-N)、及びホルモール態窒素(ホルモール態-N)の成分比較値からも、ほぼ2%から3%の醤油の混入が、推定された。さらに醤油のにおいについて、FPD付ガスクロマトグラフによる分析が、まだおこなわれていない事に注目し、ヘッドスペースサンプリング法¹⁾で調製後、FPD付ガスクロマトグラフィーを行なったところ、対照清酒中から検出されない、メチルメルカプタンとジメチルサルファイドが、苦情清酒中から微量検出されたので併せて報告する。

II 実験方法

1) 実験材料

苦情品(清酒)の対照として下記の醤油と清酒を用いた。

醤油~K社 特選しょう油

品名 こいくちしょう油

(本醸造)

清酒~苦情品と同一メーカーのもの。

2) ナトリウム

常法²⁾により灰化処理し、炎光法で測定した。

3) 全窒素

常法³⁾により測定した。

4) ホルモール態窒素

常法⁴⁾により測定した。

5) 香成分の定性

① 装置及び測定条件

ガスクロマトグラフ:日立073型, FPD(Sフィルター付)

カラム充填剤

25%PEG6000/Chromosorb WNAW(60~80mesh)内径3mm長さ3m

ガラスカラム

カラム温度：60℃

試料注入口温度：100℃

検出器温度：100℃

ガス流量：N₂ ~ 30 ml/min

H₂ ~ 90 ml/min O₂ ~ 18 ml/min

② 試 薬

メチルメルカプタン } 東京化成
エチルメルカプタン }

ジメチルサルファイド ~ 和光 (ドータイト)

③ ヘッドスペース用容器

吉沢の方法に準じた。すなわち図1に示すように、200ml容三角フラスコを用い市販シリコン栓を横断し、密栓した。なお三角フラスコは、形状の同じものを用いた。

④ 試験溶液の調製

200ml容三角フラスコに試験溶液20ml (苦情清酒及び対照の清酒は、100ml)を入れ、シリコン栓を用いて密栓し、クランプでとめ、図1に示す50℃の恒温水槽内に沈める。30分後 (苦情清酒及び対照清酒は、120分後)シリコン槽を通し、ガスタイプシリンジを気相中へ挿入し、2mlから4mlを採りガスクロマトグラフに注入した。

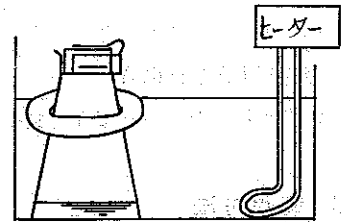


図1 試料の加温用恒温水槽

III 結果と考察

1) 色調による濃度及びにおい

前記醬油及び清酒を用いて苦情品の色調になるように調製した結果、醬油量は約3%であった。又この調製された溶液は、はっきりした醬油のにおいを感じたが、苦情清酒については、わずかに感じられる程度であった。

2) ナトリウム、全窒素、及びホルモール態窒素

苦情清酒、対照の清酒及び醬油について、ナトリウム、全窒素、及びホルモール態窒素の試験をした結果を表1に示した。

表1 主化学成分の比較値

	Na (g/Kg)	T-N (%)	ホルモール態-N (%)
苦 情 品	1.5	0.12	0.055
清 酒	0.2	0.08	0.038
醬 油	6.1	1.6	0.97
苦情品中の醬油量	2.1%	2.7%	1.9%

苦情清酒は、ナトリウム、全窒素、及びホルモール態窒素とも、対照清酒より数値が高く、特にナトリウムは、7.5倍の濃度であった。これらのことより、塩化ナトリウムの濃度が高く、高アミノ酸成分である醤油の混入が考えられた。なお苦情清酒中に前述の醤油が混入したと仮定すると、およそ2%から3%と推定された。

3) 香成分の定性

醤油の^{5, 6)} 香成分の報告は種々あるが、横塚の報告によると、有機酸類、アルコール類、エステル類、カルボニル及び関連化合物、フェノール類、合硫化合物、ピラジン類・ラクトン類・テルペン類等の7種に分類し、これらの相乗作用により、特徴ある香味を呈するとしている。我々は、醤油の特香成分と言われている、含硫成分の分析を、ヘッドスペースサンプリング法で調製後、FID付ガスクロマトグラフで分析を行なった。その醤油のガスクロマトグラムを図2に示した。醤油の含硫成分は、現在8種分離されている⁶⁾

ヘッドスペースサンプリング法では、メチルメルカプタンとジメチルサルファイドが、特異ピークとして検出された。なお、エチルメルカプタンは、検出されなかった。苦情清酒及び対照清酒のガスクロマトグラムを図3に示した。

苦情清酒からメチルメルカプタン及びジメチルサルファイドが微量検出されたが、対照の清酒からは、検出されなかった。この事より微量の醤油の混入が推測された。なお、メチルメルカプタン、及びジメチルサルファイドの量は、通常醤油で百数十ppb、数+ppdと横塚は、報告し、⁶⁾ 清酒中では、佐藤らが、おのおの0から

14ppd、0から7ppbと報告している。次に醤油中の合硫化合物の加温による経時変化を図4に示した。

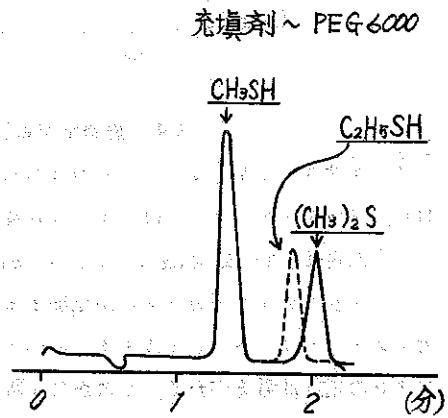


図2 醤油のガスクロマトグラム

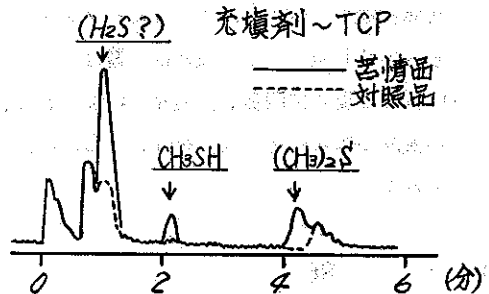


図3 清酒のガスクロマトグラム

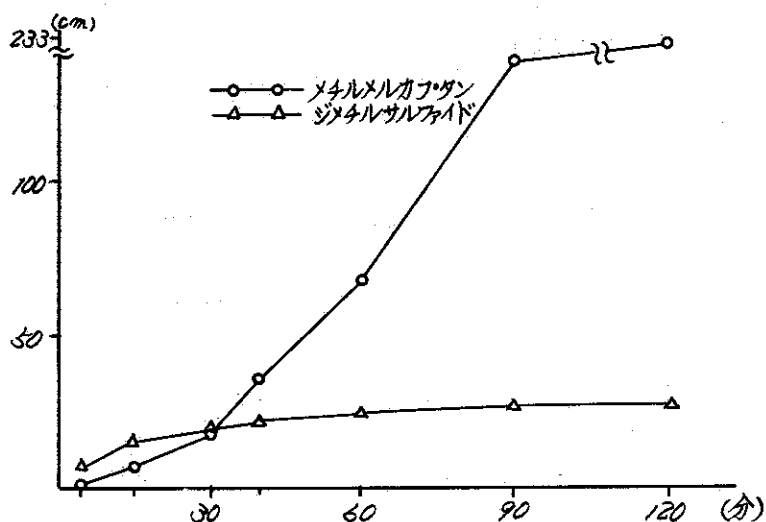


図4 醤油中の含硫化合物の加温による経時変化

ジメチルサルファイドは、50℃の加温水槽中で、15分後にほぼ一定の濃度で平衡になるのに対し、メチルメルカプタンは、120分後も増加の傾向にあった。この事は、液相と気相の平衡がまだ定まっていない状態であるのか、加温により生成するのか、さだかでない。ただ、清酒は、日光によりメチルメルカプタンが増加するという報告⁸⁾があり、又、醤油において横塚は、熱分解⁶⁾でメチルメルカプタンが生成すると述べている。この点に関して、50℃の水槽中でメチルメルカプタンの増加は考えがたく、これからも研究を続けたい。

IV 結 語

- 1) 清酒中の混入物質は、色調、におい、及びナトリウム、全窒素、ホルモール態窒素の主化学成分の比較値より、2%から3%の醤油が混入したものと考えられた。
- 2) ヘッドスペースサンプリング法で調製後、FPD付ガスクロマトグラフで、分析したところ、対照清酒から検出されなかった、メチルメルカプタンとジメチルサルファイドが、苦情清酒中から検出された。この二成分は、醤油の特香成分と考えられている。
- 3) 異物の混入に関係し、食品のにおいを分析する事は、非常に難かしいが、重要である。なおその食品のにおいそのものを分析するには、ヘッドスペースサンプリング法が、良法であると考えられた。

V 文 献

- 1) 吉沢淑：醸協・68, 59, 1973
- 2) 日本薬学会：衛生試験法注解・62, 1973
- 3) 日本薬学会：衛生試験法注解・71, 1973

- 4) 東京大学農学部：実験農芸化学，別巻，158，1962
- 5) 横塚保：野田醤油株式会社研究報告，65，1956
- 6) 横塚保：香料，112，57，1975
- 7) 佐藤信，蓼沼誠，高橋康次郎，小池勝徳：醸協，70，588，1975
- 8) 佐藤信，蓼沼誠，高橋康次郎，小池勝徳：醸協，70，592，1975