[*Nippon Nōgeikagaku Kaishi* Vol.68, No. 5, pp.967~972, 1994]

固相抽出-GC法を用いた輸入果実酢中の8種保存料の 迅速一斉分析法

藤森正宏, 梶野和代, 川村吉也

伊藤誉志男*, 堀津浩章**

(株式会社中鉢酢店研究所, *国立衛生試験所大阪支所, **岐阜大学農学部)

平成5年9月27日受理

Simultaneous Assay of Eight Food Preservatives in Imported Fruit Vinegars by Solid-Phase Extraction Gas-Liquid Chromatography

Masahiro FUJIMORI, Kazuyo KAJINO, Yosiya KAWAMURA,

Yoshio ITO*, and Hiroyuki HORITSU**

Nakano Research Institute, Nakano Vinegar Co., Ltd., 2-6

Nakamura, Handa, Aichi 475

**National Institute of Hygienic Sciences, Osaka Branch, 1-1-43*

Hoenzaka, Higashi-ku, Osaka 540

***Faculty of Agriculture, Gifu University, 1-1 Yanagido, Gifu, Gifu 501-11*

Sorbic acid (SOA), dehydroacetic acid (DA), benzoic acid (BA), and five esters of *p*-hydroxybenzoic acid (PHBA) in imported fruit vinegars were first passed through a Sep-Pak C₁₈ cartridge and then analyzed simultaneously by gas-liquid chromatography. In brief, the vinegar samples were further acidified with hydrochloric acid, the test solution was saturated with sodium chloride and stirred vigorously, and the solution was put on the cartridge. Acetone as the solvent gave satisfactory results. A wide-bore capillary column was used for the gas chromatography. An FFAP column was most suitable for analysis of SOA, DA, and BA, and an MS column was most suitable for analysis of the five esters of PHBA in terms of stability, separability, and sensitivity. Five fruit vinegars, fortified with 20 µg/ml of eight food preservatives, gave recovery of 91.6-100.5%, and the coefficient variation was 0.16% to 2.23%. The detection limit was 2 µg/ml for each vinegar. This method could be used for various vinegars and was superior to conventional systematic methods for the assay of food preservatives. By this method, analytical results for 20 samples of imported fruit vinegars showed that SOA was present at the concentration of 1.0-6.5 µg/ml in two red wine vinegars, two sherry vinegars, and a balsamic vinegar. BA was detected at the concentration of 2.8 µg/ml in a cider vinegar.

(Received September 27, 1993)

緒 言

食品添加物の使用基準は、各国それぞれの法による規制があり、国によって異なるため、食品の国際流通の障害となっている。近年の輸入食品の増加のなかで、食酢の輸入量⁽¹⁾も1981年度に比し、10年間で1.9倍増加し、1991年度では686klとなった。これらの主な食酢

は米国、フランス、スペインおよびイタリアなどで製造された果実酢である。また、穀物を原材料とした中国産⁽²⁾の食酢も量的には少ないが輸入されている。日本の食品衛生法では、食酢にパラオキシ安息香酸エステル類のうち5種類⁽³⁾の保存料が許可されている。一方、食酢の日本農林規格⁽⁴⁾では、保存料の使用が禁止されているため、国産の食酢に保存料を使用したものはほとんどな

い。世界各国における食酢の保存料の使用基準に関する資料^(5~7)は少なく、輸入時の受入れ検査には、簡便で精度よく広範囲の保存料が一斉分析できる方法が望まれる。

従来、保存料の分析法として、透析⁽⁸⁾、水蒸気蒸留⁽⁹⁾、直接抽出⁽⁹⁾などで前処理をした後、水素炎イオン化型検出器付ガスクロマトグラフィー (FID-GC) で定量する方法が用いられている。しかし近年、高速液体クロマトグラフ (HPLC) の普及に伴い、HPLC を用いた迅速定量法^(10~13)が多くみられるようになった。本報では輸入食品を対象としており、その測定結果は国際的信用性が要求されるので、ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC/MS) で再確認が必要となる。そこで、GC/MS が日常的な品質管理に取り入れられている現状に鑑み、GC 法で簡便かつ迅速に一斉分析する方法を検討した。その結果試料の前処理に使う固相抽出条件を検討し、次いでこれをワイドポアタイプのカピラリーカラムで測定することにより、きわめて良好な結果が得られた。また、この方法で市販の輸入果実酢中の保存料を測定したのであわせて報告することにした。

実 験 方 法

1. 輸入果実酢 一般市場で購入した 1988 年と 1992 年に輸入された果実酢 20 検体を分析に供した。

2. 試薬 (1) 回収率測定用標準液: ソルビン酸カリウム、安息香酸ナトリウムおよびデヒドロ酢酸ナトリウムをそれぞれソルビン酸、安息香酸およびデヒドロ酢酸換算で精秤し、100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 水溶液を調製した。パラオキシ安息香酸のエチル、イソプロピル、プロピル、イソブチルおよびブチル (以下、パラオキシ安息香酸エステル類と総称する) は、それぞれパラオキシ安息香酸換算で精秤し、少量のエタノールに溶解させたのち 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 水溶液を調製した。

(2) 検量線用標準液: ソルビン酸、安息香酸およびデヒドロ酢酸の 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ のアセトン溶液を調製し、アセトンで適宜希釈した。パラオキシ安息香酸エステル類はパラオキシ安息香酸換算で精秤し、1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ のアセトン溶液を調製し、アセトンで適宜希釈して用いた。

(3) 内部標準液: ソルビン酸、安息香酸およびデヒドロ酢酸の内部標準はパラトルイル酸を、パラオキシ安息香酸エステル類の内部標準にはパラオキシ安息香酸イソアミルをおのおの 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 添加したアセトン溶液を

用いた。

(4) 固相抽出: Sep-Pak C₁₈ カートリッジ (ウォーターズ製) を用いた。

(5) 試薬: すべて特級品を用いた。

3. 分析装置 GC 分析は島津ガスクロマトグラフ GC-14 A, 検出器: FID, ピークの面積計算は島津クロマトバック C-R 5 A によった。各保存料の確認は Hewlett Packard 5790-日本電子 JMS-DX 300 MS 製 GC/MS を用いた。

4. GC の測定条件 (1) ソルビン酸、安息香酸、デヒドロ酢酸の分析条件: カラム (カドレックス社製) 化学結合型ヒューズドシリカキャピラリーカラム FFAP (膜厚 3.0 μm , 0.53 mm I. D. $\times$ 15 m); オープン温度 160°C; 注入口および検出器温度 210°C; キャリヤガス窒素 20 ml/分。

(2) パラオキシ安息香酸エステル類の分析条件: カラム (カドレックス社製) 化学結合型ヒューズドシリカキャピラリーカラム MS (膜厚 3.0 μm , 0.53 mm I. D. $\times$ 15 m); オープン温度 140°C; 注入口および検出器温度 190°C; キャリヤガス窒素 20 ml/分。

5. 試験溶液の調製および定量 試料 5 ml を試験管に取り、6 N 塩酸溶液 0.2 ml を加えて酸性としたのち飽和食塩水約 5 ml を加え、試験管ミキサーでよく攪拌した。次に Sep-Pak C₁₈ カートリッジをメタノール 5 ml で 2 回吸引洗浄し、つづいて 0.01 N 塩酸溶液 5 ml で 2 回吸引洗浄した。このカートリッジに先に作製した試料溶液を負荷して吸着させ、次いで 0.01 N 塩酸溶液 5 ml で吸引洗浄し、1 分間吸引乾燥させた。これにアセトン 4 ml を負荷して吸引抽出し、内部標準液 1 ml を加えてアセトンで全量を 5 ml としたものを試験溶液とした。この溶液 2 μl を GC に注入し、定量はピーク面積による内部標準法で定量した。

実験結果および考察

1. GC 測定条件の検討

ソルビン酸、安息香酸およびデヒドロ酢酸の定量⁽⁹⁾は、一般にジエチレングリコールサクシネートおよびリン酸をクロモソルブ W にそれぞれ 5% および 1% コーティングしたバックドカラムも用いられている。また、パラオキシ安息香酸エステル類には SE-30 や OV-17 が使用されている。しかし、前者は安定性が悪く、また、カラムのエージングに時間がかかる欠点がある。そこ

Fig. 1. Gas-Liquid Chromatograms of White Wine Vinegar with FFAP 15 m Column. 1, Sorbic acid; 2, Dehydroacetic acid; 3, Benzoic acid; 4, *p*-Toluic acid; U.K, Unknown. (A), White wine vinegar control; (B), White wine vinegar containing standard compounds. Concentration of each standard solution was 20 $\mu\text{g/ml}$.

で、ワイドボアタイプのキャピラリーカラムについて検討した結果、FFAP が安定性、分離能および感度の点で最も優れていた。また、パラオキシ安息香酸エステル類は MS が最も優れていた。これらのカラムを使用し、検量線用標準液で検討した結果、2~100 $\mu\text{g/ml}$ の間できわめて良好な直線性を示した。これらの変動係数は 0.52~2.38% であった。果実酢にこれらの保存料を実験的に添加した代表的なクロマトグラムを Fig. 1 と 2 に示した。

2. 固相抽出

食品中から、ソルビン酸、安息香酸、デヒドロ酢酸およびパラオキシ安息香酸エステル類を抽出し、さらに固相抽出する方法が検討されている。しかし、これらの多くは HPLC 用の前処理法で、メタノールや各種の緩衝液で保存料を溶出させている。著者らは、GC 分析に最適なクリーンアップ条件を検討した。20 $\mu\text{g/ml}$ の回収率測定用標準液に塩酸を加え、Sep-Pak C₁₈ カートリッジに吸着させたのち、各種の有機溶媒で溶出させた結果を Table I に示した。アセトンが最も良好な回収率を示したので、以後アセトンで溶出溶媒とすることにした。次に、果実酢中の夾雑物の影響を調べる目的で、無塩可溶

Fig. 2. Gas-Liquid Chromatograms of White Wine Vinegar with MS 15 m Column. 1, PHBA (*p*-Hydroxybenzoic acid)-ethyl ester; 2, PHBA-*iso*-propyl ester; 3, PHBA-*n*-propyl ester; 4, PHBA-*iso*-butyl ester; 5, PHBA-*n*-butyl ester; 6, PHBA-*iso*-amyl ester. (A), White wine vinegar control; (B), White wine vinegar containing standard compounds. Concentration of each standard solution was 20 $\mu\text{g/ml}$.

Table I. Recoveries of Sorbic Acid, Dehydroacetic Acid and Benzoic Acid on Eluting Solvents from Sep-Pak C₁₈ Cartridge^a

Solvent	Sorbic acid	Dehydroacetic acid	Benzoic acid
Acetone	101.3%	95.4%	102.2%
Diethyl ether	86.8	74.5	88.0
<i>n</i> -Hexane	0.0	34.6	0.0

^a Concentration of each standard solution was 20 $\mu\text{g/ml}$. These values of recoveries were mean value of three trials.

性固形分量がとくに多いイタリア産のバルサミックビネガー⁽¹⁴⁾に保存料を添加し、固相抽出の条件を検討した結果を Table II に示した。塩酸酸性としたものならびにカウンターイオン試薬の塩化セチルトリメチルアンモニウムを添加したものは、いずれも溶出率にバラツキが大

Table II. Recoveries of Sorbic Acid, Dehydroacetic Acid and Benzoic Acid Added to Balsamic Vinegar from Sep-Pak C₁₈ Cartridge^a

Condition	Sorbic acid	Dehydroacetic acid	Benzoic acid
Acidified with HCl	89.0%	81.4%	88.2%
Acidified with HCl + CTA ^b	90.8	59.3	77.6
Acidified with HCl + Saturated NaCl soln.	95.1	93.2	95.9

^a Each compound was simultaneously added to balsamic vinegar at the level of 20 µg/ml. These values of recoveries were mean value of three trials.

^b CTA, Cetyltrimethylammonium chloride.

きく、使用不可能と判断した。そこで塩酸酸性としたのち、保存料の解離を抑える目的で飽和食塩水を加え、十分に攪拌してからカートリッジに吸着させたところきわめて良好な回収率が得られたので、以後この方法を用いることにした。

3. 添加回収試験

海外の食酢工場では、果実酒を原材料に果実酢を醸造

する 경우가多く、果実酒に由来するソルビン酸⁽¹⁵⁾が果実酢中に検出される可能性がある。また、中国では、食酢にソルビン酸と安息香酸の使用⁽⁶⁾が認められている。そこで、5種類の代表的な品質の欧米産輸入果実酢に保存料を添加し、添加回収試験を行った。試験に供した果実酢の一般分析値を Table III に示した。食酢は各国の歴史と食文化のなかで伝承されてきた伝統食品で、それぞれ特有の品質特性を有している。欧米産の果実酢は国産品に比べ酸度が高く、7% 前後^(16,17)のことが多い。赤ワインビネガー中には赤ワイン同様、タンニンやポリフェノール系の物質⁽¹⁸⁾が含まれている。スペイン特産のシェリービネガーはエタノール含量が高い。イタリアの代表的なバルサミックビネガー⁽¹⁴⁾は糖の含有量が高い。また、サイダービネガーにはリンゴ果汁由来のカリウムが多いため、やや高い pH 値を示す。以上これらの果実酢中にソルビン酸、安息香酸、デヒドロ酢酸およびパラオキシ安息香酸エステル類をそれぞれ 20 µg/ml になるように添加し、本法にて検討した結果を Table IV に示した。平均回収率は 91.6~100.5%, 変動係数 0.16~2.23 % ときわめて良好で、広範囲の品質の果実酢に適用できることがわかった。なお、本法での検出限界は 2 µg/

Table III. Characteristics of Fruit Vinegars

Sample	Material ^a	Country	Total acid ^b	pH	Salt-free soluble solid	Total sugar ^c	Ethanol ^d
Red wine vinegar	Wine	France	7.08%	2.86	1.16%	0.25%	0.32%
White wine vinegar	Wine	France	7.04	2.81	1.18	0.24	0.22
Sherry vinegar	Sherry	Spain	7.08	2.89	1.84	0.96	1.14
Balsamic vinegar	Wine	Italy	6.08	2.91	25.2	22.7	0.05
Cider vinegar	Apple juice	U. S. A.	5.09	3.13	1.07	0.28	0.06

^a From label, ^b As acetic acid, ^c Bertrand method (calculated as glucose), ^d GC method.

Table IV. Recoveries of Sorbic Acid, Dehydroacetic Acid, Benzoic Acid and *p*-Hydroxybenzoic Acids Obtained by Use of Sep-Pak C₁₈ Cartridge from Fruit Vinegars^a

Preservative	White wine vinegar		Red wine vinegar		Sherry vinegar		Balsamic vinegar		Cider vinegar	
	AV(%) ^b	CV(%) ^c	AV(%)	CV(%)	AV(%)	CV(%)	AV(%)	CV(%)	AV(%)	CV(%)
Sorbic acid	95.5	0.31	98.5	0.23	95.2	1.01	95.1	2.10	98.3	1.42
Dehydroacetic acid	91.6	0.72	91.6	0.16	92.9	0.16	93.2	2.20	96.7	1.21
Benzoic acid	97.8	0.89	100.4	0.67	96.1	1.61	95.9	0.72	94.0	0.99
PHBA ^d -ethyl ester	94.0	0.50	99.5	0.17	99.7	0.55	92.9	0.99	95.4	2.16
PHBA- <i>iso</i> -propyl ester	94.2	0.75	96.8	1.43	100.5	2.23	99.5	1.36	98.1	1.50
PHBA- <i>n</i> -propyl ester	96.5	0.90	96.5	1.27	98.6	1.49	96.8	1.68	97.2	0.95
PHBA- <i>iso</i> -butyl ester	92.5	0.43	96.4	0.37	98.6	1.47	95.1	1.36	98.0	1.26
PHBA- <i>n</i> -butyl ester	95.9	0.46	94.9	0.82	99.0	1.76	95.8	0.91	94.9	0.76

^a Concentration of each standard was 20 µg/ml. Result of 5 trials; ^b AV, Average; ^c CV, Coefficient of variation; ^d PHBA, *p*-Hydroxybenzoic acid.

Table V. Recoveries of Sorbic Acid, Dehydroacetic Acid, Benzoic Acid and *p*-Hydroxybenzoic Acids from Fruit Vinegars by Standard Methods^a

Preservative	White wine vinegar			Balsamic vinegar		
	S. E ^b	S. D. S. E ^c	D. S. E ^d	S. E	S. D. S. E	D. S. E
Sorbic acid	95.5%	73.7%	90.0%	95.1%	72.1%	87.1%
Dehydroacetic acid	91.6	70.4	93.1	93.2	72.2	83.0
Benzoic acid	97.8	94.9	93.3	95.9	82.8	98.7
PHBA ^e -ethyl ester	94.0	71.6	82.5	92.9	77.6	80.4
PHBA- <i>iso</i> -propyl ester	94.2	80.2	91.6	99.5	85.8	79.0
PHBA- <i>n</i> -propyl ester	96.5	71.1	91.1	96.8	81.5	82.7
PHBA- <i>iso</i> -butyl ester	92.5	78.5	89.5	95.1	88.8	82.5
PHBA- <i>n</i> -butyl ester	95.9	66.3	86.1	95.8	77.0	80.1

^a Concentration of each standard was 20 µg/ml. These value of recoveries were mean value of 3 trials; ^b S. E, Solid extraction method (this method); ^c S. D. S. E, Steam distillation solvent extraction method⁽⁹⁾; ^d D. S. E, Direct solvent extraction method⁽⁹⁾; ^e PHBA, *p*-Hydroxybenzoic acid.

ml であった。

4. 公定法との比較 (添加回収試験)

食品衛生検査指針のソルビン酸を中心とした酸性保存料等の系統的試験法のうち、水蒸気蒸留法⁽⁹⁾は多量のエチルエーテルで溶媒分画をするので操作性が悪く、短時間に多量の検体を処理することは不可能である。また、直接抽出法⁽⁹⁾はエチルエーテルの濃縮工程が律速となり、迅速化にはさらなる改善が望まれる。Table V に、白ワインビネガーとバルサミックビネガーを試料に、本法と水蒸気蒸留法⁽⁹⁾および直接抽出法⁽⁹⁾の添加回収試験の結果を比較した。水蒸気蒸留法⁽⁹⁾は夾雑物によるピークが少なく、良好なチャートが得られた。一方、直接抽出法⁽⁹⁾では、10% DEGS 1% リン酸カラム (φ3 mm×2 m) で2つの未同定ピークがそれぞれ安息香酸と内部標準のパラトルイル酸と重なり、定量が不可能であった。ここでは 10% NPGS 1% リン酸カラム (φ3 mm×2 m) で定量した。また、本法の回収率は、他の2つの分析法に比べきわめて安定した高回収率が得られ、多検体を迅速に精度よく分析できる検査法として有用であることが示された。

5. 市販の輸入果実酢中の保存料

一般市場で購入した輸入果実酢中の保存料を本法で定量し、GC/MS で確認した結果を Table VI に示した。ソルビン酸は赤ワインビネガー 2 検体、シェリービネガー 2 検体およびバルサミックビネガー 1 検体から 1.0~6.5 µg/ml 検出された。また、安息香酸はサイダービネガー 1 検体中から 2.8 µg/ml 検出された。ソルビン酸は果実酒⁽¹⁵⁾から、安息香酸はリンゴ果汁を清澄化する際に

使用するペクチナーゼ⁽¹⁹⁾の液体製剤から由来したと推測した。白ワインビネガーとサイダービネガー中にはソルビン酸は検出されなかった。また、分析したすべての果実酢中にデヒドロ酢酸とパラオキシ安息香酸エステル類は検出されなかった。

要 約

輸入果実酢中のソルビン酸、デヒドロ酢酸、安息香酸および5種類のパラオキシ安息香酸エステル類を、GC法で精度よく迅速に一斉分析する条件を検討した。

(1) 保存料の固相抽出の最適条件は、果実酢に塩酸を加えて酸性とし、これに飽和食塩水を加えてよく攪拌したのち Sep-Pak C₁₈ カートリッジに吸着させ、アセトンで溶出させると好結果が得られた。

(2) GC 分析は、ワイドボアタイプのキャピラリーカラムを用いた。ソルビン酸、安息香酸およびデヒドロ酢酸は FFAP が最も良好で、パラオキシ安息香酸エステル類は MS が安定性、分離能および感度の点で最も優れていた。

(3) 5種類の品質の異なる果実酢に、これらの保存料を 20 µg/ml 添加し、添加回収試験を行ったところ、回収率 91.6~100.5%, 変動係数 0.16~2.23%, 検出限界 2 µg/ml できわめて良好であった。

(4) 本法で市販の輸入果実酢 20 検体を分析した。その結果、ソルビン酸は赤ワインビネガー 2 検体、シェリービネガー 2 検体およびバルサミックビネガー 1 検体から 1.0~6.5 µg/ml 検出された。また、安息香酸はサイダービネガー 1 検体中から 2.8 µg/ml 検出された。

Table VI. Content of Sorbic and Benzoic Acid in Imported Fruit Vinegars

Vinegar Materials ^a	Country	Brewery	Imported (year, month)	Sorbic acid ($\mu\text{g/ml}$)	Benzoic acid ($\mu\text{g/ml}$)
<Red wine vinegar>					
Wine	France	A	①1988. 4	6.5	ND
			②1992. 5	ND ^b	ND
Grape	Italy	B	①1988. 2	ND	ND
			②1992. 2	ND	ND
Wine, Water	U. S. A.	C	①1988. 1 ^d	tr ^c	ND
			②1992. 5 ^d	ND	ND
<White wine vinegar>					
Wine	France	A	①1988. 11	ND	ND
			②1992. 4	ND	ND
Grape	Italy	B	①1988. 4	ND	ND
			②1992. 4	ND	ND
<Cider vinegar>					
Cider	France	A	①1988. 7	ND	ND
Apple	West Germany	D	①1988. 1	ND	ND
Apple juice, Water	U. S. A.	C	①1988. 2 ^d	ND	2.8
<Sherry vinegar>					
Sherry	Spain	E	①1988. 12	ND	ND
			②1992. 9	ND	ND
Sherry	France	F	①1988. 4	2.4	ND
			②1992. 2	tr	ND
<Balsamic vinegar>					
Wine	Italy	G	①1988. 7	ND	ND
			②1992. 5	ND	ND
Wine vinegar	Italy	H	①1988. 7	5.3	ND

^a Label on bottle, ^b Not determined (less than 1 $\mu\text{g/ml}$), ^c Trace (1–2 $\mu\text{g/ml}$), ^d Manufactured (year, month).

- (1) 全国トマト加工品・調味料検査協会編：年報 8, 東京, 1992, p. 119.
- (2) 日本関税協会発行：日本貿易月表 91. 12, 東京, 1992, p. 149.
- (3) 食品, 添加物等の規格基準：厚生省告示第 370 号 (1959).
- (4) 食酢の日本農林規格：農林省告示第 801 号 (1979).
- (5) 李 容正：「世界の食品添加物, 別冊フードケミカル 3」, 食品化学新聞社, 東京, 1979, pp. 43–61.
- (6) 河端俊治, 鈴木輝康：「世界の食品添加物, 別冊フードケミカル 3」, 食品化学新聞社, 東京, 1979, pp. 62–73.
- (7) 海外食品添加物規制研究会：「世界の食品添加物, 別冊フードケミカル 3」, 食品化学新聞社, 東京, 1979, pp. 74–93.
- (8) 石館守三監修：「第四版食品添加物公定書解説書」, 廣川書店, 東京, 1979, B 82.
- (9) 厚生省生活衛生局監修：「食品衛生検査指針・食品中の食品添加物分析法」, 日本食品衛生協会, 東京, 1989, pp. 14–32.
- (10) 小林加代子, 辻 澄子, 外海泰秀, 伊藤誉志男：日食工誌, 33, 514–518 (1986).
- (11) 吉野典生, 中西謙二, 河口隆二：徳島県食品加工試験場研究報告, 34, 49–51 (1986).
- (12) 寺田久屋, 久田和男, 丸山吉正, 坂部美男：衛生化学, 29, 297–302 (1983).
- (13) 谷村顕雄, 藤井正美, 義平邦利, 伊藤誉志男, 城 照雄監修：「食品中の食品添加物分析法解説書」, 講談社サイエンティフィク, 東京, 1992, pp. 31–32, 54–55.
- (14) M. Plessi, A. Monzani, and D. Coppini: *Agric. Biol. Chem.*, 52, 25–30 (1988).
- (15) Food Low Research Center, Institute of European Studies, University of Brussels: in "Food Additives Tables, Classes IX–XII. 2, Alcoholic Beverages," ed. by M. Fondu, H. van Gindertae-Zegers de Beyl, G. Bronkers, A. Stein, and P. Carton, Elsevier Scientific Pub., Amsterdam, 1984, pp. 12–14.
- (16) 全国トマト加工品・調味料検査協会編：年報 8, 東京, 1992, pp. 94–95.
- (17) 樋川芳仁, 乙黒親男：山梨食工指報告, 15, 47–59 (1983).
- (18) 伊藤 寛：醸協, 73, 453–460 (1978).
- (19) 柳田藤治：「食の科学, 63」, 農政調査委員会編, 日本評論社, 東京, 1981, pp. 44–52.