

Ⅱ. 綜 說

1. 濾紙 및 薄層 chromatography에 의한 食品中 保存料分析

保 健 研 究 士 李 德 行

序 言

濾紙Chromatography(p. p. c)는 1944年 Cansten Grodon 및 Martin 氏에 의하여 創始한 分析法으로 濾紙를 使用하여 微量의 有機 및 無機物을 分離 精製 分析하는 法이다. 그리고 薄層 Chromatography(T. L. C)는 1958年 Stahl 氏에 의하여 單純化한것으로 한편 標準化한 以來 유럽에서 急速히 普及하여 그 有用성이 認定되어 P. P. C와 같은 目的으로 使用되었다.

保存料의 分析에 있어서 P. P. C法이 利用된것은 1951年頃으로서 現在는 하나의 公定法으로 保存料試驗法中에 檢出法으로 應用되고 있다.

한편 T. L. C 法이 保存料의 分析에 利用된것은 1961年頃이었는데 公定法으로는 應用되지않고 現在는 P. P. C 法에 의하여 많은 分離確認法으로 利用되고 있다. 또 吸光度測定法, GAS Chromatography 같은 機器分析으로 定量을 하는경우가 있다. 바꾸어 말하면 P. D. C, TLC 를 使用하여 分離한 Spot에 發色劑를 噴霧하여 呈色된 色調의 吸光度를 分光反射 그리고 透過에 의하여 測定할때 定量分析도 可能하다.

그리고 物質에 의하여 直接濾紙 및 TLC 上에 發色되지 않은 경우는 濾紙를 切取하는 方法 및 TLC 의 Spot 를 吸差劑와 영겨져있는 것을 取하는 方法이라든가, 適當한 溶媒에 의하여 目的物質을 溶出시켜 여기에 發色試藥을 加하여 吸光度 測定法으로 定量하는 경우도 있다. 또 呈色한 Spot의 面積을 測定하고 標準液의 面積을 만들어 檢量線에 依해서 定量하는것도 可能하다.

1. Paperchromatography

保存料의 分析에 P. P. C가 利用된것은 1955~1960年頃으로서 多數의 報告가 있다. 이것의 主要한 報告의 展開溶媒 發色劑 및 Rf 值 등은 다음表와 같다. (第1表)

第1表의 諸條件을 考察해볼때 發色劑로서는 一般의인 것으로 M. R (Methyl Red) BPB (Brom Phenol Blue) 같은 pH 指示藥 등을 噴霧한다.

이것은 保存料自體가 酸性物質임으로 反應에 依하여 呈色되는 것이다.

試藥의 色이 濾紙에 吸着하여 目的物質과 다른 色調로 나타나서 微量의 경우에 判別하는데 容易한것이다. 그리고 操作法도 簡便하여 좋다.

保存料中에서도 Salicylic acid 같은 것은 紫外線에 依하여 螢光을 發生하므로 이 性質을 利用하는 것이다.

역시 展開한 濾紙를 印畫紙上에서 눌러 놓고 그위에 서 波長 253.7m/μ의 紫外線을 照射할때 感光되며 印畫紙를 現像하여 保存料의 Spot 를 記錄하고 保存하는 方法이 있는 것이다.

여기에 發色劑로서 鹽化第二鐵 三鹽化 Titan과 같은 無機鹽料溶液을 噴霧하여 呈色한다.

말하자면 Benzene核을 갖이고 있는 保存料에 있어서 는 diazo 化 Sulfanilic acid

p-Nitro Aniline과 같은것을 copulining하여 色素를 生成하는 方法도 있다.

特別한 경우에는 P-OXY Benzoic acid Ester類를 加水 分解하여 對應하는 alcohol과 Xysantogen酸의 Ester에 導入시켜 P. P. C에 展開한 後 黃酸銅에 依하여 發色하는 方法도 있다.

또 P. P. C法으로는 드문 일이지만 逆相 P. P. C 및 逆相 P. D. C 같은것을 利用하는 경우가 있다.

逆相의 경우는 濾紙에 20%의 Form amide acetone 溶液을 浸潤시켜 Benzoic acid de hydro acetic acid, Salicylic acid. 같은 것을 分離하는데 쓰여진다.

遠心 P. P. C는 圓形의 濾紙에 試料를 Spot하여 遠心 器로 濾紙를 回轉하면서 展開溶媒를 滴下시켜 分離를

하는데 展開時間이 짧고 簡易試驗으로는 便利한 方法이다.

1. 1 食品中에서 保存料의 分離抽出

食品中の 保存料를 p. r. C에 依하여 確認할때는 保存料를 分離抽出하여야 한다. 保存料分離 抽出法은 現在 많이 알려진 報告가 있으나 그 代表的인 例로서 安息香酸, Sorbic acid

오렌지, 락톤 짙 마요네즈 쓰—제지 같은 것을 鹽酸 酸性의 水溶液에 (이때 必要하면 淸澄劑로서 酢酸亞鉛 溶液을 使用하는 것이 좋다) dichloro methan으로 抽出하여 抽出液을 蒸發乾固하여 殘渣를 Ethanol에 녹인 다음 그 一定量을 Paper에 Sport하고

Ethanol: Ethanol: 25% Ammonia (14:1:4)의 展開溶媒로 16~20時間 展開한後 空氣中에 1時間放置風乾한다. 紫外線 Lamp 에 依하여 各保存料의 Sport 를 確認하고 切取한다.

0.1N ammonia로 溶出하여 紫外部吸光度 測定法에 依하여 各各을 定量한다.

이 方法의 回收率은

오렌지 및 락톤에서 Soibi acid 87~99%

Benzoic acid 95~100%

果汁에서 Solbic acid 90~93%

Benzoic acid 98%

安息香酸 및 P-OXY Benzoic acid.

포도주를 alkali性으로 하여 Boiling하고 다음 鹽酸 酸性으로하여 Ether로 抽出한다. Ether 抽出液을 蒸發 乾固하여 그 殘留物을 一定量의 Ether로 溶解하고 檢液으로 使用하여 濾紙下降 Chromatography를 實施한다

展開溶媒: Butanol: 1.5N ammonia (35:65)

Rf值는: 安息香酸...0.39 Solbic acid... 0.48

P-OXY Benzoic acid...0.14

Solbic acid

Benzoic acid

Salicylic acid

P-OXY Benzoic acid

以上과 같은 保存料를 含有한 食品에 石灰乳와 鹽化 Sodium을 飽和시켜 2~3時間 放置한後 濾過하고 濾液

을 酸性으로하고 Ether 로 抽出 抽出液을 1 ml 程度로 濃縮하고 0.01~0.04ml를 濾紙에 Sport하여 展開한다. Sorbic acid.

Orange Juice: 50 ml을 取하여 鹽酸 2 ml을 加하고 Ether 및 石油 Ether混液 (1:1)을 진탕하고 다음이 混液을 0.01N-NaOH 液 一定量을 加하여 진탕한 후 다시 0.01N-NaOH 試液을 加하여 全量을 250 ml로 한다. 그 一部를 定量用으로 남기고 別도로 一部를 取하여 鹽酸 酸性으로 하고 Chloroform과 같이 진탕하여 抽出한다. 이 抽出液을 約 5 ml에 이르도록 濃축하여 다음 이것을 10 ul을 濾紙에 Sport 한다.

展開溶媒 Butanol, ammonia 水. (5:2:3)

下降法에 依하여 濾紙 Chromatography를 實施한다.

發色劑... 10% K₂Cr₂O₇ 과

thiobarbituric acid.

P-OXY Benzoic acid.

치즈 40g를 取하며 25% HCl 75 ml을 加하고 約20分間 加熱(還流장치)하고 다음 氷冷후 脂肪을 固化시켜 除去하고 濾液을 Ether 및 石油 Ether(1:1) 混液으로 3回 抽出하고 抽出液을 合하여 蒸發乾固시켜 殘渣를 2~4ml 의 Ethanol에 녹이고 濾紙에 Sport하여 實施한다.

간장 및 淸涼飲料水의 경우는

試料 50 ml을 NaOH 試液을 加하여 微酸性으로 하고 Chloroform 50 ml로 3回抽出 한다.

淸酒의 경우는 試料 50 ml을 取하여 可性소다 試液을 加하여 微酸性으로하고 60°C以下의 水浴上에서 선풍기를 利用하여 約 5 ml 程度로 濃縮하고 再次水를 加하여 50ml로 한다. 이것을 Chloroform 50 ml로 3回 抽出하고 Chloroform을 蒸發시켜 殘留液을 2~3 ml로 하고 이것을 20 ml 三角 Flask 에 合하여 넣고 이 Chloroform 을 蒸發시켜 除去한다. 殘留物은 少量의 Ethanol로 녹이고 이를 試料로 한다.

以上과 같이 食品中에서 保存料를 分離 抽出하는 方法은 溶媒抽出法이 많이 쓰여 지는데 水蒸氣蒸留法에 依하여 分離하는 것도 있다.

그리고 保存料의 濾紙電氣泳動法으로 試驗하는 一例로서

試料(醬油 및 淸酒)를 分液여 두에 取하여 鹽酸을 加

하여 酸性으로하고 Ether을 加하여 抽出하고 이것을 遠心分離 아니면 分液여.두에서 Ether 層을 分取하여 또 水層은 Ether 15 ml을 加하여 前記와 同一한 方法으로 抽出하여 Ether層을 分取라고 全 Ether層을 合하여 여기에 5% Ammonia水 3 ml로 2 回抽出하고 保存料를 ammonia 層에 移行하여 濾紙電氣泳動의 試料로 한다. 泳動에 使用하는 緩衝液은

1. dimethyl form aldehyde 20ml.
Pirizie 10 ml 및 酢酸 2ml에 蒸留水를 加하여 1,000 m/로 한다 (pH5.6)
2. Buthanol 66 ml 酢酸 2 ml 및 28% ammonia 水 1.6 ml 에 蒸留水를 加하여 1000ml (pH5,0)로 한다. 600V (20V/cm)의 定電壓으로 1.5~2 時間泳動하여 發色은 紫外線照射, 指示藥등을 使用한다.

第 1 表 保存料의 濾紙

chromatography

試料	展 開 溶 媒	發 色 劑	Rf 值	文 獻
BA, SA } B-POB }	1% 鹽化 Natrium	鹽化第二鐵 미론試藥	BA 0.82, SA 0.63 B-POBO O	1)
BA SA	Buthanol. Ethanol. ammonia (40:11:19)	Methyl Red. Brom pheuol Blue	BA 0.5, SA 0.59 POB 0.31	2)
BA, E-POB, P-POB, B-POB	Buthanol. Ammonia. 水 (70:20:10)	Metly Red. diazo化 Sulfonyl酸	BA 0.35. E-POBO. 75 P-POB 0.8. E-POB 0.85	3)
SA.	Buthanol. 酢酸. 水 (4:1:2)	鹽化第二鐵	SA. 0.92	4)
SA.	水飽和 Buthanol	"	SA 0.58. POB0.8~0.87	5)
POB Ester	Buthanol 에 2% KI 液和	黃酸銅	Ethanol 0.26 Propanol 0.09 Buthanol 0.51	6)
POB Ester	Buthanol. 2% KI (1:1)	紫外線照射	Ethanol. 0.21. Buthanol Propanol 0.35 0.44	7)
BA. SA	Benzen. 酢酸. 水 (20:20:10)	Mirror試藥	SA 0.92.	7)
BA. DHA. SOA	1.5N-ammonia水 飽和Buthanol	鹽化第二鐵	BA. 0.95. SOA0.45 BHA 0.42	8)
SA. BA SOA. DHA	酢酸 Chloroform(1:99) 逆相	"	SA 1.0 DHA 3.88 SOA 2.88	9)
BA. SA	acetone-ammonia (90:3)	硝酸銀	BAO. 34 SOA 0.66	10)
BA.	CychoHexanol 에 ammonia 탄산 ammonia 포화용액	紫外線照射	BA 0.26	11)
POB	Buthanol 水 (3:1)	紫外線照射	POB 0.26	12)
SOA. BA	Buthanol. Ethanol. ammonia (14:1:4)	"	SOA	13)
POB-E BA. SOA.	Buthanol. ammonia 水 (5:2:3)	"	BA 0.43 POB-E 0.80 SOA. 0.51	14)
POB	Buthanol. 水 (4:1)	diazo化— Nitroaniline		15)
BA	Buthanol. 25% ammonia. 水 (10:0.5:15)		BAO 35	16)
POB	Buthanol. 1.5N ammonia, (35:65)	미론試藥	POB 0.1	17)

BA, SA	0.5N酢酸 (逆相, 遠心chromato)	Pri Indicator		18)
SOA, POS	Sutuanol, ammonia, 水 (7:2:1)	紫外線照射	SOA 0.93	19)
BA, SA, DHA	Hexan., 酢酸 (94:4)	르다민B 黃酸quin		21)
DHA	Isopropinol, N.NaOH (95:5)	鹽化第二鐵	BHA 0.55	8)

2. 薄層 Chromatagrapny (TLC)

TCC는 簡易 迅速 分離하는데 利點이 있다하여 P.P.C와 같이 널리 利用되고 있는 方法이다.

食品中の 保存料의 分離 確認法으로서 利用되는 많은 報告가 있다. 그중 主眼한 몇가지 報告를 소개한다면 表2와 같다.

이 方法들은 分析條件中에서 發色劑는 P.P.C의 경우와 共通된 것이 많다. 그러나 吸差劑는 各種의 것이 使用되고 있다.

그 例로서 다음과 같은 吸差劑를 塗布하여 Plate를 만드는 過程을 소개한다면 다음과 같다.

1. 螢光物質을 含有한 Poly amide Plate.

12g의 polyamide粉末(Machery Naegel Zoo)에 0.3g의 螢光物質(2S Super Riedel de Haem)을 加하여 잘 混合하고 여기에다 60 ml의 Methanol을 加하여 混合하여 Plate에 塗布한다. 이것을 室溫에서 dry하여 使用한다.

이 Plate를 使用하여 各 保存料를 展開하여 紫外線을 照射하여 確認할 수 있는 限度 試料는 Sorbic acid, Salicylic acid, P-oxy Benzoic acid Ester類는 0.5 μg이고 Benzoic acid는 5. μg이다.

2. Poly amil Plate:

Polyamid 5g Iso propyl alcohol 20 ml를 加하여 乳棒으로 잘 混合하여 여기에 10 ml의 Isopropyl alcohol을 加하여 Peste 狀態로 하여 塗布한 것을 60°C에서 30分 dry하여 이것을 使用한다.

3. Acethyl化 Cellulose와 Polyamide 混合Plate

acethyl化 cellulose粉末(MN Cellulose 粉末300 Ac Firma Machery)와 Polyamide (Wocim) 1:1의 混合粉 20g에 70 ml의 Methanol을 加하여 plate에 塗布하여

70°C에서 10分間 乾燥한 것을 使用한다.

4. 螢光物質을 含有한 silicagel G와 Kiesel gln G의 混合 Plate

silicagel G와 kieselgl G의 (1:1) 混合粉 30g을 0.02% Ultraphor WT(螢光物質) 水溶液 60 ml를 加하여 잘 混合하고 이를 塗布하여 10分間 室溫氣流에서 乾燥하여 110°C에서 30分間 加熱하여 活性化한다.

5. Silcagel 과 Kieselgl n 混合 Plate

250 ml의 Flask 에 10g의 silicagel GF 254와 10g의 Kieselgl n G를 넣고 45 ml의 물을 加하여 30초간 진탕하여 plate에 塗布하고 10分間 放置 100°C에서 1時間 活性化하고 이를 使用한다.

6. Silicagel G Plate.

silicagel G 20g을 물 40 ml 加하여 塗布한 것을 30分間 放置 30°C에서 30分間 加熱活性化하여 使用한다.

2.1 食品中에서 保存料의 分離 確認

1. Benzoic acid 및 Sobic acid.

Benzoic acid와 sobic acid와 Rf 值가 接近되어 있으면 分離가 困難하므로 Sobic acid를 臭素化하여 TLC를 實施한다.

바꾸워 말하면 Sample 5~6g을 取하여 d-H₂SO₄를 加하여 酸性化하고 NaCl 그리고 酸性亞黃酸카리늄을 加하여 水蒸氣蒸留하여 留液을 再次 黃酸酸性으로 하고 臭化칼륨과 臭素酸칼륨을 加하여 臭素化한 것을 Ether로 抽出하여 抽出液을 蒸發하고 殘留物을 Methanol을 加하여 溶解하고 5~10 ml을 Spot한다.

Rf 值는 Benzoic acid 1 이며

sobic acid 0.81

臭素caproic acid 0.63

이 방법에는 P-oxy Benzoic acid는 防害하지 않음.
이 방법은 約90分으로 全操作이 終了하는 迅速한 方法이다.

Sarbic acid

Benzoic acid

P-oxy Benzoic acid Ester 類

Orange果汁, 酢, 포도酒, 쓰-세지中에 含有된 保存料의 確認에 適用된다.

바꾸워 달하면 試料 50ml/을 取하여 黃酸酸性으로하여 20~30ml/ (Ether + 石油 Ether混液 (1:1))을 3回抽出하고 抽出液을 2~3ml/의 물로 씻고 水浴上에서 溶媒를 蒸發시키고 殘渣를 1ml/의 Ethanol을 加하여 녹이고 이것을 3~5ml/을 TLC에 Sport하여 展開한다. 展開가 끝 紫나면 室溫에서 plate를 乾燥하여 波長 254 m/의 外線을 照射하여 Salcylic acid의 경우는 黃綠色 螢光 plate에 靑色の 螢光 sport가 생긴다.

그리고 脂肪을 含有한 Sample에 있어서는 抽出液의 蒸發殘渣에 Ethanol을 加하여 振盪하여 保存料를 Ethanol에 移行시켜 實施하는 것이 좋다. 이 方法에 依하면 sample 1/中 3mg의 Salcylic acid도 確認可能하다.

Benzoic acid

試料 50~60g을 內容 800ml/의 Kjeldahl Flask에 取하여 Mgso4 200g와 磷酸 25ml/을 加하고 蒸留水를 加하여 約350 ml/ 程度로 한다. 여기에對한 受器는 1000ml/의 Flask를 使用한다. 그中에 50ml/의 NaOH液을 加하여

水蒸氣 蒸留했을때 留液은 725~750ml/를 捕集한다.

蒸留를 끝인뒤 留液에 20ml/의 C-Hcl을 加하여 酸性으로하고 Chloroform : Etuer (2:1) 100ml/을 加하여 잘 混合하고 抽出한다.

다음 同溶媒 50ml/로 4回抽出한다.

Total 抽出液을 蒸發濃縮하고 50ml/의 Mess Flask에 옮겨 Chloroform을 加하여 一定量으로하고 TLC Sample로 한다.

이液 100ml/을 Mico Cyringe를 利用하여 Sport하고 展開한다.

展開를 끝인뒤 Sport를 5分간 空氣中에서 乾燥하여 紫外線을 照射하여 各保存料의 位置를 確認하고(Benzoic acid는 靑靑紫色을 混함) 이런 過程이 끝나면 Sport를 取하여 95% Ethanal 7 ml/를 加하고 진탕(30초간)하여 抽出하고 여기다 Ethanal을 加하여 10ml/로 한다.

이것을 紫外部吸光度測定法에 依하여 吸光度를 測定하여 定量한다.

이 方法으로 食品中에 含有된 Benzoic acid의 回收率은 포도즙.....99.6%

캐 함.....98.8%

以上과 같이 保存料의 P.P.C 및 TLC를 記述한바 各 保存料의 確認하는 경우 반드시 同一plate 同一濾紙上에서 比較하는데 Sample로부터 抽出物과 保存料標準品과 混合하여 展開할것이며 Sport가 分離하지 않았나를 確認하는것이 좋다.

第 2 表 保存料의 薄層 Chromatography

試料	吸 差 劑	展 開 溶 媒	發 色 劑	文 獻
SA, EA	Alumina Ugogel	alumina: Isopropanol, ammoia	紫外線照射	26)
POB, P.H.M, SOA		silicagel, Hexan-酢酸, 水 Ethyl (7:3)	鐵명반	
BA, SA	Cellulose	Buthanol, 35% Ammia, 水 (70:20:10)	Bromphénol Blue	27)
POB EPOB, P-POB	Silicagel kiesel ginc	Hexans, 酢酸 (96:4)	KMno4	
E-POB P-POB E-POB	Silicagel 螢光添加	Pentaso, 氷酢酸 (88:12)	紫外線照射	28)
SA, EA	Silicagel	Benzen, 치오키酸, 氷酢酸 (90:25:4)	KIhno 4	29).

SA, SOA, DHA	Silicagel G	Butanol 에 2 Nammonia水飽和 Isopro Paol. Ethanol. (-Ammania. 水 (5:2:0.5:1)	昇葉法 로다민 B	32)
POBE stcer 류	Silicagel G	bycroHexan. 키오키酸 (10:5)	紫外線照射	33)
BA, SA, PJA, SOA	Silicagel	Benzen, Aaton, Methanol. (1:1:1)	鹽化第二鐵	35)
BA, SOA	Silicagel Kieselgin (1:1)	Hexant 氷酢酸 (96:4)	鹽化第二鐵	37)
BA, SOA SA, POB	Silicagel Kieselgin	" "	紫外線照射	38)

文 獻

- 1) 鹿間嘉久藏, 大熊誠一: 衛生試驗所報告 68. 48 (1951)
- 2) T. L. Perkson: Analyst 77. 438 (1952)
- 3) R Jarczynoki: F. Kiermeier: 2 Lebensmittel Untersuch U-Forsch 99 91 (1954)
- 4) 酒井, 森本, 有働: 公衆衛生年報 2. 16(1954)
- 5) 牧茂夫, 坂部美雄: 名古屋市衛生研究所報告 2. 105 (1954)
- 6) G. Culi: Z. Lebensmitt Untersuch U-Forsch 104 69 (1956)
- 7) 三橋精, 辰己雅子, 小林文子
公衆衛生年報 3. 31 (1955)
- 8) 川城殿外 3名: 衛生化學 5. 30 (1957)
- 9) C Genest, R. A. chapman: J. Assoc. offic Agr. Chemists 42. 436 (1959)
- 10) L. C. Mitchell: ibid 40 592 (1957)
- 11) 孤田太郎, 竹下隆三: 食衛誌 2 (4)72 (1961)
- 12) F. Fiermeier R. Jarczynski: 2. Lebensmittel Untersuch U-Forsch 113, 370 (1960)
- 13) J. P. Goddijin: idid 115 534 (1961)
- 14) T. Hoyem: J. Assoc. offic. Agr. chemists 45 902(1962)
- 15) C. F van Sumer, F. Parment: er H. Teuchy: J. Chromatogr 6, 484 (1961)
- 16) T. Brower, F G. Benkendrf: Z. Lebensmitt. Untersuch U-Forsch 117 400 (1962)
- 18) 細具裕太郎, 黑澤嘉幸: 衛生試報 80. 72 (1962)
- 19) H. Guthenber J Beekman: Z. Lebeensm:tt. Untersuch u-Forsoh 120 641 (1963)
- 20) M. Fellegiova: ibid 120 17 (1963)
- 21) J. W. Copuis-peereboom H. W. Beekes: J Chromatogr. 14 417 (1964)
- 22) G. Guimbertau E. Portal: Ann. fals Et Expert chim 54. 330 (1961)
- 23) K. M. Floyd: J Assoc Ottic Anal Chemists 50. 1123 (1967)
- 24) 孤田太郎, 竹下隆三: 食衛誌 3. 374 (1962)
- 25) 森山繁隆, 小川俊夫: 藥學研究 32. 126 (1960)
- 26) 孤田太郎, 竹下隆三: 日本藥學大會19回發表 61 51 (1964)
- 27) J. W. copuis-Peereboom: J. Chromatogra 14. 417 (1964)
- 28) H. Ganshirt, K, Morianz: Aroh Pharm 293 1065 (1960)
- 29) K. Randerah: "Dunschit chromatographie" p. 173 (1962) Verlag Chemie
- 30) 本田喜善, 玉田省吾: 宮崎衛研報告 6. 15 (1964)
- 31) T. Saio: Z. Lebensmitt. Untersuch U. FOorsch 124 443 (1964)
- 32) M. Covello, O Sihettino: thin-layer chromatog-rapuy P-215(1964) ELSPEVIER
- 33) 細具裕太郎, 未發表
- 34) 坂上米次, 竹下隆三: 日本藥學會第20回發表 33-23 (1965)
- 35) 貞松厚子, 喜納健夫 "
- 36) 境敬一: 衛生化學 11. 98 (1965)
- 37) E. Luck W courtical: Deut Lebensm Rund-schoir 61. 78 (1965)
- 38) S. Pinlla A. DFalco, G Schwartzmanni J Assoc. offic Anal chemis 49 (1966)
- 39) 竹下隆三, 坂上米次: 食衛誌 8 131 (1967)

- 40) J. A. W. Gossele S. Srebrink-Frizman: J. chromatogr
23. 305 (1966)
- 41) H. Woidich H. Gnauer, E. Galinovsky: Z. Lebensmitt.
Untersuch. Untersuch. U-Forsch. 113. 317. (1967)
- 42) 貞松厚子外 3名: 食衛誌 7. 50 (1966)
- 43) P. L. Schuller E. Veen: J. Assoc. offic. Anal. chemists
50. 1127 (1967)
- 44) O. R. Reche: Z. Lebensmitt. Untersuch. U-Forsch.
133. 375 (1968)