

# 中華めんにおけるクチナシ色素の検査法に関する検討

日高 千恵<sup>1</sup>・藤本 喬<sup>2</sup>

## Study of Analytical Method of Gardenia Yellow in Chinese noodle

Chie HIDAKA and Takashi FUJIMOTO

中華めんにおけるクチナシ色素の検査法として、クチナシ色素中の色素成分を加水分解して高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で測定する方法を検討した。メタノールで抽出した色素をアルカリ中で加水分解し、クロロホルムで再抽出して HPLC で測定すると、複雑な色素成分が単一ピークのクロセチンに収束し、市販の標準品を用いて定量することができた。市販のクチナシ色素製剤の純度を調べたところ、クチナシ色素の色価とクロセチンの濃度とは一定の関係にあり、クチナシ色素濃度をクロセチンで表すことは妥当であると思われた。福岡市内で製造・販売された中華めん 103 件におけるクチナシ色素の検出率は 30 %、クロセチンの濃度は 0.009 ~ 0.60 ppm であった。

Key Words : クチナシ色素 Gardenia Yellow, 中華めん Chinese noodle, クロセチン Crocetin  
高速液体クロマトグラフィー High Performance Liquid Chromatography

### I はじめに

クチナシ色素はクチナシの実やサフランの柱頭から抽出される色素で、中華めん、栗の甘露煮をはじめ、漬物、菓子類、清涼飲料水等、幅広い食品に用いられている。その主成分はクロシンと言われているが<sup>1)</sup>、最近の研究では、クチナシの実から抽出した色素中には、クロシンの他に、クロシンからグルコース等の六単糖が段階的に離脱した構造の物質が複数存在しているという報告<sup>2)</sup>がある。これらの黄色素配糖体はアルカリの存在下で容易に加水分解されて、やや青みを帯びた黄色のクロセチンになる。

ラーメンなど中華めんには着色料としてクチナシ色素が使用されることが多いが、中華めんにはかんすいが使用されるため、添加されたクチナシ色素中の色素成分は経時的にクロセチンに変化すると考えられる。そこで中華めんから抽出したクチナシ色素を加水分解してクロセチンとして定量する方法を検討し、福岡市内に流通する中華めんについてクチナシ色素の使用状況を調査したので、併せて報告する。

### II 材料及び方法

#### 1. 試料

使用状況の調査に用いた中華めんは、平成 6 年 12 月から平成 7 年 12 月にかけて、福岡市内の製麺所及び小売店で製造・販売されていたもの 103 件を用いた。

クロセチンの経時変化の検討には、一般的な中華めんの材料の配合割合 (小麦粉 80, 水 20, かんすい 1, 乳化剤 0.1) に準じて当試験所で調製した中華めんを用いた。

市販の色素製剤の純度の検討には、高上馬、グリコ、丸二、フレンドリ、三栄化学の製剤、及び和光純薬製の食品添加物試験用試薬を用いた。

#### 2. 試薬

クチナシ色素 : 和光純薬製、食品添加物試験用  
クチナシ色素標準原液 : 上記クチナシ色素を 50 % エタノールで 1000 ppm の濃度に調整し、標準原液とした。

クロセチン : SIGMA 社製、純度 96 %

クロセチン標準原液 : 上記クロセチンをメタノールで 100 ppm に調整し、標準原液とした。

その他の試薬は市販の特級又は HPLC 分析用を用いた。

1. 福岡市衛生試験所 理化学課

2. 福岡市衛生試験所 理化学課

(現所属 福岡市教育委員会 学校給食センター)

### 3. 高速液体クロマトグラフ及び測定条件

ポンプ：JASCO 880-P U  
 検出器：JASCO 875-U V  
 カラム：TOSOH TSK-GEL ODS-80 TM  
 150 × 4.6 mm i.d.  
 移動層：10mMリン酸-カリウム・アセトニトリル  
 (4:6)  
 流速：0.5 ml/min 測定波長：420 nm

### 4. 試験溶液の調製

フードカッターで細切した試料 10 g を採り、メタノール 30 ml を加えてホモジナイズし、色素を抽出した。抽出液を減圧濃縮した後、10%炭酸ナトリウムを 1 ml 加え、水で 10 ml に定容し、80℃の水浴で 1 時間加熱した。冷却後、10%酢酸で pH 4 程度にし、クロロホルムで黄色素を抽出した。クロロホルム抽出を再度繰り返し、全クロロホルム層を水洗後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、溶媒を留去してメタノールに溶解し、高速液体クロマトグラフィー（以下 HPLC とする）で定量した。

フローチャートを図 1 に示す。

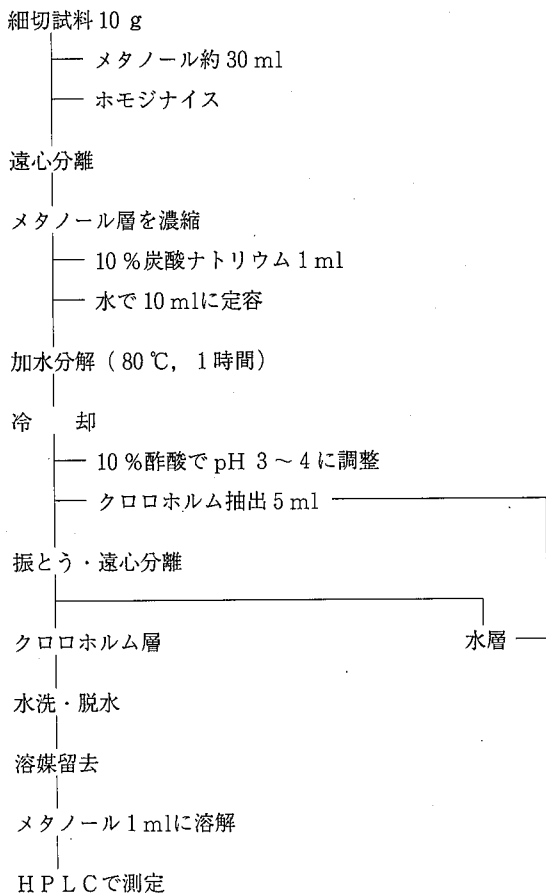


図 1 中華めんのクチナシ色素の検査法

## III 結 果

### 1. 製剤の色価とクロセチン濃度

クチナシ色素製剤 9 製品について、50%エタノールで適宜希釈してクロシンの極大吸収波長（437 nm）における吸光度を測定し、これを 1%の濃度における吸光度（以下色価とする）に換算した（A）。また、希釈液を本法に準じて加水分解し、精製したクロセチンの濃度を HPLC で測定し（B）、両者の比（A/B）を求めた。結果を表 1 に示す。

表中 a~h の製剤は市内の製麺業者から供与されたもので、製造年月日や保管状態は不明である。i は食品添加物試験用の試薬である。製剤には通常、安定剤等が添加されているため、色価はまちまちであったが、吸収スペクトルをみると、c の製剤を除いて 437 nm に極大吸収があった。また、希釈液を加水分解してクロセチンとしたときの濃度は i を除いて 1%以下であった。色価とクロセチンとしての濃度との比（A/B）を見ると、c を除いては 32~36 とほぼ一定の値であった。

表 1 市販製剤のクチナシ色素濃度

製剤	形状	色価 (A)	クロセチン濃度 (%) (B)	比 (A/B)
a	液体	11	0.33	33
b	粉末	29	0.90	32
c	粉末	12	0.25	48
d	液体	6.3	0.18	35
e	液体	3.6	0.10	36
f	粉末	16	0.45	35
g	粉末	19	0.55	35
h	粉末	20	0.65	36
i	粉末	84	2.6	32

### 2. 加水分解によるクロマトグラムの変化

クチナシ色素を添加した中華めんから抽出した色素液を濃縮し、直接 HPLC で測定したクロマトグラムを図 2 a に示す。試料によってピークパターンやピーク比は異なっていた。この HPLC 用試験液を加水分解し、再度 HPLC で測定すると、図 2 a に見られる 3~7 分のピークや 36 分過ぎのピークはほぼ消失し、図 2 b に示すように 12 分頃のピークにほぼ集約した。このピークはクロセチン標準品の保持時間に一致した。

### 3. 添加回収

クチナシ色素を使用していないことを確認した中華め

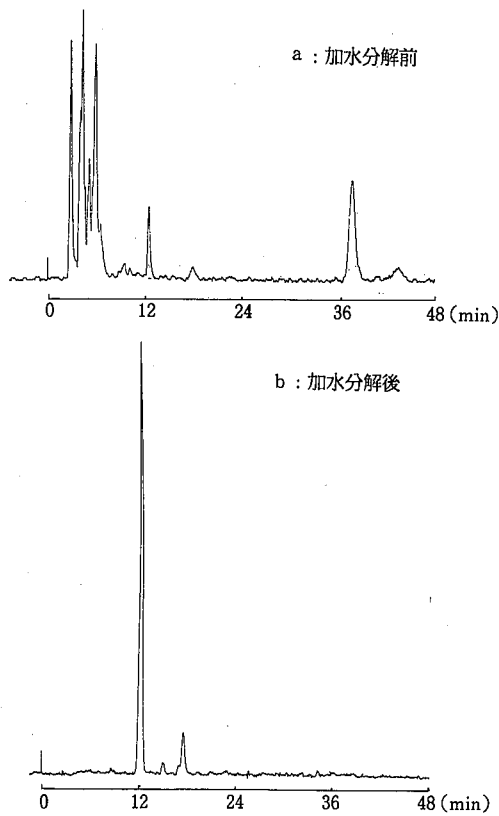


図2 中華めん抽出液のHPLCクロマトグラム

んの抽出液に、クロセチンとしての濃度既知のクチナシ色素 100 ppmを加えて加水分解し、HPLCで測定したときの回収率は90%以上であった。

#### 4. 中華めんに添加したクチナシ色素の経時変化

一般的な中華めんの製法に準じて小麦粉、水、かんすいを混合し、クチナシ色素を0.1%（通常の約10倍量）の濃度になるように添加した中華めんを調製した。これを室温で放置し、クロセチン生成量の経時変化を調べた。クロセチン生成量の経時変化を図3に示す。

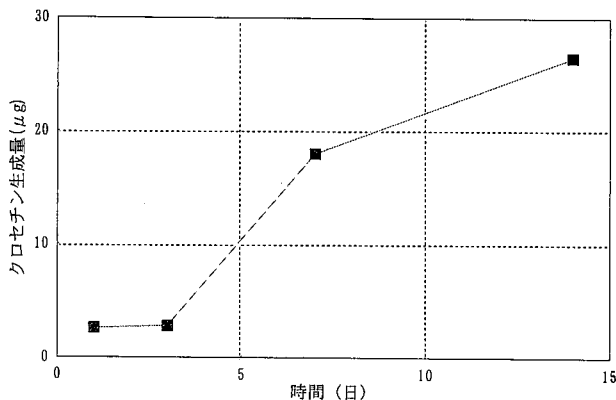


図3 クロセチン生成量の経時変化

調製から1日後にはクロセチンがわずかながら生成していたが、その後の増加は緩やかであった。2週間後のクロセチンの生成率は51%であった。

#### 5. 市販中華めんにおけるクチナシ色素使用状況

平成6年12月から7年度にかけて、市内の製麺所及び小売店で製造または販売されていた中華めん103件について上記の方法でクロセチンを測定した。

クロセチンを検出した検体は31件（検出率30%）で、その濃度範囲は0.009～0.60 μg/g、平均0.10 μg/gであった。

### IV 考 察

天然着色料を分析する場合に常に問題となるのが標準品の確保である。天然着色料の原料中の色素成分は複雑であり、原料の産地、抽出方法や精製度によっても品質が異なるため、標準物質が市販されていないものが多い。また食品製造の過程で、添加した天然着色料の成分が他の物質に変化することも多いため、目的とする天然着色料の性状を把握しておく必要がある。

今回検討したクチナシ色素も、純度の明確な標準品は市販されていないが、色素成分であるクロシン（及び種々の配糖体）は、アルカリ中で加水分解すると、クロセチンに変化することが分かっている<sup>1)</sup>。

市販のクチナシ色素製剤において、クロシンの極大吸収である437 nmにおける吸光度と、加水分解してクロセチンとしたときの濃度とを比較すると（表1のA/Bの数値）、1試料を除いてほぼ同じ値であった。すなわち、クチナシ色素の発色の強さとクロセチンの濃度とは一定の関係にあり、クチナシ色素濃度をクロセチンとしての濃度で示してよいと思われる。

市販中華めんにおけるクチナシ色素の使用状況を調査すると、検出率は約3割で、濃度はかなり低かったが、製剤中のクロセチン濃度から考えて妥当な値であった。小麦粉にかんすいを加えると色調は黄褐色に変化するので、中華めんへのクチナシ色素の使用は補助的なものであると思われる。実態調査の中で、ラーメンのスープの種類によって、あるいは土産用、店舗用といった用途に応じて色素の種類や添加量を変えている傾向も窺えた。また、クチナシ色素の他にリボフラビンやカロブ色素が使用されていることがわかった。タール色素の黄色4号が検出された例（対象外使用）が1件あった。

クチナシ色素は天然着色料としての歴史も古く、最近のタール色素離れの傾向の中で今後ますます使用量が増加すると思われる。今回検討した分析方法が中華めん以外の食品に適用できるかを検討しながらクチナシ色素の

使用実態を明らかにしていきたいと考える。

## 文 献

なお、本研究の要旨は第21回九州衛生公害技術協議会（1995，福岡県）で発表した。

- 1) 谷村顕雄，他編：天然着色料ハンドブック，214～218，光琳（東京），1979
- 2) 市隆人，他：日本食品科学工業会誌，42（10），776～783，1995