調 査 ・ 資 料

カレー製品に含まれる色素について

松 野 隆 男*   岡 部 達 二*
横 田 和 代*   吉 水 誠 子*

Coloring Matters in Commercial Curry Products

Takao MATSUNO*, Tatsuji OKABE*, Kazuyo YOKOTA*
and Seiko YOSHIMIZU*

(Kyoto College of Pharmacy: Nakauchi-cho, Misasagi, Yamashina,
Higashiyama-ku, Kyoto)

緒 言

著者らは日頃われわれになじみの深い市販カレー中の色素について調査したので、その結果について報告する。

従来、カレーの色素にはウコン (*Curcuma longa* L.) の根茎からとった天然の植物性色素クルクミンが用いられているといわれてきたが、最近の食用タール色素の使用度からみて、はたしてクルクミンが用いられているのかどうかを、14社16種の市販カレーを対象に調査してみた。

実験および結果

1. 試 料

試料には昭和44年10月から昭和45年6月にかけて、京都市内のスーパーマーケットで購入した14社16種のカレールウ、調理されたインスタントカレー、およびカレー粉をえらんだ。その製品名はつぎのとおりであり、すべて略号にてしめた。

H・I, H・J, S・B*², S・G, R・U, M・G, G・W, O・B*², M・K, O・M*³, N・K*², S・T*², S・N*², M・A*¹, H・G, B・E, H・I, H・J*³, S・G, R・U, M・G, G・W, M・K, B・E,
S・B, M・A はカレー粉

2. 実験方法および結果

2-(i) 試験溶液、クルクミン標準液および抽出クルクミンの調製

* 京都薬科大学: 京都市東山区山科御陵中内町5

*¹ カレー粉

*² 調理されたインスタントカレー

*³ カレールウ

試料 40 g を秤量し、十分よくくき90%エタノール 50 ml を加え、約 60° で加温かく拌しながら3回温浸する。浸出液 100~200 ml を減圧下 45~48° で蒸発乾固し、これに 20~30 ml の 90% エタノールを加えて一夜放置する。これをろ過し、ろ液を試験溶液とした。

一方、クルクミン標準液は市販のクルクミン (特級, 半井化学薬品 K. K.) の少量を90%エタノール 4~5 ml に溶解したものを用いた。

抽出クルクミンは天然乾燥ウコン 1.4 g に 20 ml の 90% エタノールを加え水浴上で温浸し、浸出液を 5 ml に濃縮したもの(クルクミンを主成分とする)を用いた。

2-(ii) 定性反応および結果

呈色試薬はつぎのとおりである。

a) 0.5%塩化第二鉄溶液

b) 1%水酸化ナトリウム溶液

c) ホウ酸溶液: ホウ酸 0.2 g に純水 20 ml, 氷酢酸 17.5 ml を加えた溶液

呈色反応は試験管にそれぞれ少量のクルクミン標準液、抽出クルクミンおよび試験溶液をとり、それらに1~2滴の上記呈色試薬 a, b を別々に加えた。またロ紙上にそれぞれクルクミン標準液、抽出クルクミンおよび試験溶液1滴ずつを滴下し、それらの上に呈色試薬 c を滴下して風乾した。クルクミン標準液および抽出クルクミンは0.5%塩化第二鉄溶液で黄かっ色, 1%水酸化ナトリウム溶液で赤黄色, ホウ酸溶液でだいたい色を呈した。著者らの試験した14社16種の検体はクルクミン標準液、抽出クルクミンとまったく同じ呈色反応を示した。また食用赤色 102 号 (ニューコクシン), 食用黄色 4 号 (ター

トラジン), 食用黄色 5 号 (サンセットエロー FCF), ナフトールエロー S, オイルエロー AB, オイルエロー OB, オーラミン, バターエローなど添加の予想される上記色素類を試験溶液に加えても上記の呈色反応には変

化がなかった。

2-(iii) 薄層クロマトグラフィー (T.L.C.)

薄層板: シリカゲル G (メルク社製) およびセルロース末 MN 300 (ナーゲル社製) を用いて, それぞれ常法:

Fig. 1. The thin-layer chromatograms of coloring matters in commercial curry products

Adsorbent: Silicagel G

Developing solvent: chloroform-acetic anhydride (100:0.5)

Spot surrounded by solid line: deeply colored

Spot surrounded by dotted line: faintly colored

Sample number

1. S-G	4. H-I	7. O-M	10. B-E	13. S-B	16. S-N
2. H-J	5. R-U	8. O-B	11. Extracted Curcumin	14. N-K	17. M-A
3. M-K	6. M-G	9. G-W	12. Standard Curcumin	15. S-T	18. H-G

Fig. 2. The thin-layer chromatograms of coloring matters in commercial curry

Adsorbent: Silicagel G

Developing solvent: chloroform-acetic anhydride-methyl ethyl ketone-methanol (65:35:10:10)

Spot surrounded by solid line: deeply colored

Spot surrounded by dotted line: faintly colored

trans-trans

(I) $R=R'=-OCH_3$ (II) $R=H, R'=-OCH_3$ (III) $R=R'=H$

Fig. 3. Structures of curcuminoids

に従って 300 μ の薄層を作り, 100° で 2 時間 (シリカゲル G), 105° で 10 分間 (セルロース末 MN 300) 活性化した。

- 展開溶媒: (1) クロロホルム・無水酢酸 (100:0.5)¹⁾
 (2) クロロホルム・無水酢酸・メチルエチルケトン・メタノール (65:35:10:10)
 (3) *n*-ブロパノール・酢酸エチル・水 (6:1:3)²⁾
 (4) *tert*-ブタノール・プロピオン酸・水 (50:12:38) + 0.4% 塩化カリウム²⁾
 (5) 2.5% クエン酸ナトリウム・25% アンモニア水 (4:1)²⁾

展開距離: 13 cm, 展開温度: 10°

展開時間: 展開溶媒 (1) (2) … 25 分, (3) (5) … 30 分, (4) … 60 分

展開溶媒 (1) (2) による T.L.C. の結果は, それぞれ Fig. 1, Fig. 2 にしめすごとくである。

クルクミン標準液と抽出クルクミンはいずれも 5 つのスポットに分離した。16 種の各検体についてもこれらのスポットと同じ Rf 値を示す 5 つのスポットに分離した。これら 5 つのスポットについて Srinivasan³⁾ はウコンから抽出される一連のクルクミン同族体 (クルクミノイド) をカラムクロマトグラフィーで分離し, それらの主成分として Fig. 3 に示した 3 種のクルクミノイド, すなわち diferuloyl-methane (I), *p*-hydroxycinnamoyl-feruloyl-methane (II), *p,p'*-dihydroxydicinnamoyl-methane (III) を報告している。

本実験の T.L.C. で認められた 3 つの主なスポットは Fig. 3 の (I), (II), (III) の成分に対応するものと思われる。これらの主要なスポットがクルクミンであるかどうか, さらに確認するために紫外吸収スペクトルの測定を行なった。すなわち, 展開溶媒 (1) を用いてまったく同じ条件で Preparative T.L.C. を行ない Rf 値 0.15 のスポットに相当する部分をかきとり, エーテル中でその紫外吸収スペクトルを測定すると, 試験溶液の吸収スペクトルはすべてクルクミンとまったく同様の波長 415 $m\mu$ に吸収極大をあたえた。また Rf 値 0.15 のスポットに相当する部分のクロロホルム溶液での赤外線吸

Fig. 4. The thin-layer chromatograms and co-chromatogram of curcuminoids and coal-tar dyes

Adsorbent: Silicagel G

Developing solvent: chloroform-acetic anhydride (100:0.5)

Spot surrounded by solid line: deeply colored

Spot surrounded by dotted line: faintly colored

Sample number

1. Curcuminoids
2. Sunset Yellow FCF
3. Tartrazine
4. Butter Yellow
5. New Coccine
6. Oil Yellow AB
7. Auramin
8. Oil Yellow OB
9. Naphthol Yellow S
10. Mixture (1~9)

Fig. 5. The thin-layer chromatograms and co-chromatogram of curcuminoids and coal-tar dyes

Adsorbent: Silicagel G

Developing solvent: chloroform-acetic anhydride-methyl ethyl ketone-methanol (65:35:10:10)

Spot surrounded by solid line: deeply colored

Spot surrounded by dotted line: faintly colored

Fig. 6. The thin-layer chromatograms of coloring matters in commercial curry products and coal-tar dyes

Adsorbent: Cellulose powder MN 300

Developing solvent: *n*-propanol-ethyl acetate-water (6:1:3)

Spot surrounded by solid line: deeply colored

Spot surrounded by dotted line: faintly colored

Sample number: 1. S·G	12. Tartrazine
2. H·J	13. Standard Curcumin
3. M·K	14. Sunset Yellow FCF
4. H·I	15. New Coccine
5. R·U	16. Auramine
6. M·G	17. S·B
7. O·M	18. N·K
8. O·B	19. S·T
9. G·W	20. S·N
10. B·E	21. M·A
11. Naphtol Yellow S	22. H·G

Fig. 7. The thin-layer chromatograms of coloring matters in commercial curry products and coal-tar dyes

Adsorbent: Cellulose powder MN 300

Developing solvent: *tert*-butanol-propionic acid-water (50:12:38)+0.4% potassium chloride

Spot surrounded by solid line: deeply colored

Spot surrounded by dotted line: faintly colored

収スペクトルは、クルクミンとまったく同一の吸収をあたえた。

また試料 S・B および試料 M・A にみられる Rf 値 0.95 のだいたい色のスポットは非常に不安定で、数分間で退色した。このことは試料中にカロチノイド色素の存在が予想されるので試料 S・B とトウガラシの少量をそれぞれ 10 ml のクロロホルムに溶解し、常温振とうして色素を抽出し、展開溶媒 (1), (2) を用いて展開すると、いずれも Rf 値 0.95 のだいたい色のスポットをあたえた。このものは濃硫酸で発色させると青色を呈した。これらのことから、試料 S・B および試料 M・A にみられる Rf 値 0.95 のスポットは主としてトウガラシ中のカロチノイド色素と推定された。

食用赤色 102 号、食用黄色 4 号、食用黄色 5 号、ナフトールエロー S、オイルエロー AB、オイルエロー OB、オーラミン、バターエローなど添加の予想される色素を天然色素のクルクミノイドと混合した場合の T. L. C. におよぼす影響について、展開溶媒 (1), (2) を用いて上記色素を展開してその Rf 値を確かめ、さらにこれら色素群とクルクミン標準液について chromatography を行なった。この結果については、Fig. 4, Fig. 5 に示す

ごとくである。

これらの結果からみても、カレー中のクルクミノイドが今問題としている色素群によって影響を受けないことがわかった。

また、Fig. 1, Fig. 2, Fig. 4, Fig. 5 であきらかなように、すべての試料において油溶性タール色素は存在しなかった。

つぎに、展開溶媒 (1), (2) による T. L. C. では、水溶性食用タール色素が原点にとどまるため、検体について、展開溶媒 (3), (4) で T. L. C. を行なった。その結果は、それぞれ Fig. 6, Fig. 7 に示すごとくである。

この T. L. C. では、オーラミンが、クルクミノイドとかなり接近した Rf 値を示すため、また試料 H・G 中には水溶性色素のスポットが不鮮明ながら認められたため、他のすべての試料についても、水溶性食用タール色素の検索を行なった。すなわち、2-(i) の方法でえられた抽出液より、エタノールを減圧回収後、残部に 30 ml の水を加え、さらに 10 ml のエーテルを加えて十分振とうし、クルクミノイドをエーテル層に移行させた。このクルクミノイドを除いた水層について、まず塩基性色素⁴⁾の存在を検討してみたが、塩基性色素は検出されなかった。この事実および Fig. 5 に示した T. L. C. の結果からオーラミンの存在は否定された。ついで酸性色素の存在を検討するために毛糸染色⁵⁾を行ない、黄色～

Fig. 8. The thin-layer chromatograms of sample H·G and coal-tar dyes

Adsorbent: Cellulose powder MN 300

Developing solvent:

(a) *n*-propanol-ethyl acetate-water (6:1:3)

(b) *tert*-butanol-propionic acid-water (50:12:38)+0.4% potassium chloride

(c) 2.5% sodium citrate-25% ammonia water (4:1)

Sample number: 1. New Coccine

2. Sample H·G

3. Sunset Yellow FCF

Fig. 9. The thin-layer chromatograms of coloring matter in sample R·U

Adsorbent: Cellulose powder MN 300

Developing solvent:

(a) *n*-propanol-ethyl acetate-water (6:1:3).

(b) *tert*-butanol-propionic acid-water (50:12:38)+0.4% potassium chloride

(c) 2.5% sodium citrate-25% ammonia water (4:1)

だいたい色に染色された毛糸より色素を1%アンモニア水で抽出した。えられた色素溶液を減圧濃縮し、これについて T.L.C. を行なうと、試料 H・G 中に明確な2つのスポットがあらわれ (Fig. 8), co-chromatography によって、これらのものは食用赤色 102 号および食用黄色 5 号と同定された。試料 R・U においては2種の水溶性色素のスポットがみとめられたが (Fig. 9), きわめて微量のため、精査できなかった。試料 H・G と試料 R・U 以外のすべての試料 (14種) についてはなんら水溶性食用タール色素は検出されなかった。

結 論

上記の実験結果から14社16種の市販カレー中の色素成分は curcumin (diferuloyl-methane) を主成分とする curcuminoids (*p*-hydroxy-cinnamoyl-feruloyl-methane, *p, p'*-dihydroxy-dicinnamoyl-methane etc.) であることが明らかとなった。しかし、2社2種については、これ以外に水溶性食用タール色素が検出された。そのうちの1種には食用赤色 102 号と食用黄色 5 号の存在

が確認され、他の1種については、きわめて微量のため、同定できなかった。また油溶性タール色素はどの試料からも検出されなかった。

終わりにこの実験に用いた色素標品を分与して下さった国立衛生試験所大阪支所持田研秀氏、同所伊阪 博氏、京都市立衛生試験所食品部藤原光雄氏に深謝の意を表します。

文 献

- 1) E. Benk, R. Bergmann: *Alkohol-Ind.* **78** (2), 43 (1965), *C. A.* **62**, 13802^b (1965).
- 2) 藤井清次, 神蔵美枝子: *化学の領域増刊号* **64**, 173 (1964).
- 3) K. R. Srinivasan: *J. Pharm. Pharmacol.*, **5**, 448 (1953).
- 4) 日本薬学会: “衛生試験法注解” p. 250 (1965) 金原出版.
- 5) 日本薬学会: 同上 p. 249 (1965).