

紅花色素の有効利用に関する研究

森岡 裕人, 石塚 健, 大場 剛
庄内試験場 村川 敬二, 木山 英俊

Studies on Utilization of Pigments of Safflower

Hiroto MORIOKA, Ken ISHIZUKA, Tsuyoshi Ooba ; Keiji MURAKAWA, Hidetoshi KIYAMA

1 緒 言

県花である紅花は、古来より山形県特産品として知られており、その利用も多方面にわたっている。しかし、紅花に含有する黄色素サフラワーイエロー、及び紅色素カルタミンについての理化学的特性はほとんど解明されていないのが現状である。

このような観点から本研究では、純粹色素を抽出して、その迅速定量法、一般的性質などについて検討を行った。また、色素を定量するにあたり、紅花花弁の最適な前処理法について検討し、その結果に基づいて、産地別・年度別のカルタミン含有量を測定した。一方、色素の利用化については、安定化した粉末色素の開発を試み、それを用いて、数種の食品の試作を行った。

2 試 料

a. 最上紅花

採取時期 昭和59年7月, 60年7月

採取地区 山形, 庄内, 置賜の3地区

各花弁は、採取した現地において直ちにドライアイスで処理し、その後 -80°C のディープフリーザーで凍結保存した。

b. 中国紅花

採取時期 昭和59年度 細部は不明

採取地区 不明

この花弁は、輸入した市販の乾燥品である。品種としては、花弁の色が赤・白・黄色など雑多なものが混合しており、かなり褐変している。

3 実験方法及び結果

3・1 カルタミンの純粹化

紅色素カルタミンは、これまでいろいろな方法で抽出されているが、共存する黄色素サフラワーイエローを除くことは困難であり、完全に純粹化されたとは言えなかった。そこで、色素の性質と正確な含有量を求めるため、カルタミンの純粹化を試みた。

3・1・1 カラムクロマトグラフィーによるカルタミンの分離

常法により、粗カルタミンを抽出した後、以下のようにカラムクロマトグラフィーを行った。

- a. Colum. : CM トヨパール 650M(Na type) 26mmφ×35cm
(0.02% CH₃COOH/5%MeOH をカラム体積の 2 倍流して平衡化する。)
- b. Sample : 上記の粗カルタミン液に MeOH を 50% 容量になるように加え、次に 0.5M Acetate Buffer (pH=5.0) を 10% 容量添加し、HCl で pH5.0 に調整する。
(Total 容量としては、カラム体積の 2 倍程度は可能)
- c. Eluent : ① 0.02% CH₃COOH/5%MeOH (カラム体積の 0.5 倍)
② 0.5 % CH₃COOH/5%MeOH (カラム体積の 1.5 倍)
③ 0.02% CH₃COOH/5%MeOH (黄色素が残存しなくなるまで)
④ 50 % MeOH (カルタミンの脱着)
- d. Flow Rate : 0.35ml/cm²・min

これによって流出したカルタミン液の MeOH を留去後、凍結乾燥することにより、純粋と思われるカルタミンを得ることができた。

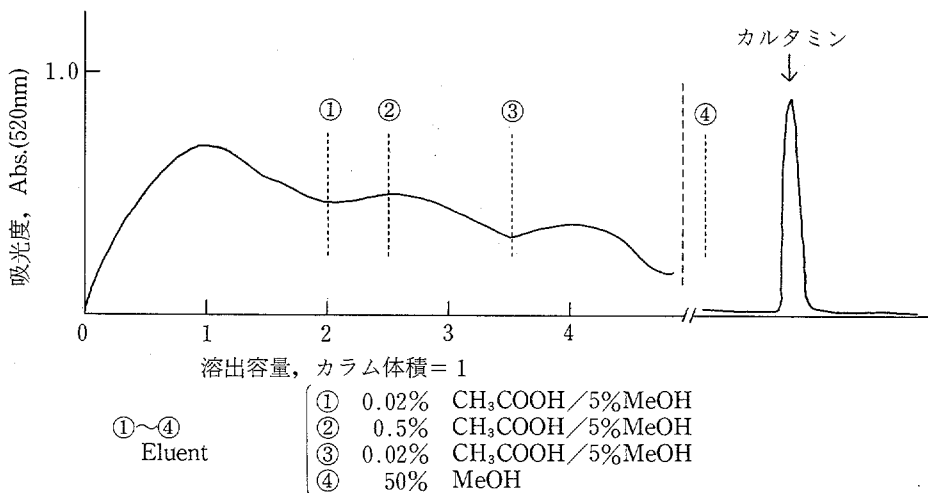


図1 クロマトグラムの一例

3・1・2 カルタミンの色価の決定

純粋化カルタミンが得られたことにより、上記のカラム流出後の溶液の吸光度を直ちに測定し、重量法によって濃度を求めた。その結果、以下のように色価を決定した。

$$E_{10\text{mm}}^{1\%} = 1500 \quad (\lambda_{\text{MAX}} = 520\text{nm})$$

(ただし、0.1M Acetate Buffer pH=5.0 / 10%MeOH)

この色価Eの値は、市販の天然着色料の中ではとびぬけて高く、赤色2号などの合成着色料にほぼ匹敵するものである。

3・2 カルタミンの迅速定量法

従来, 紅含有量は, 煩雑な手順で紅を抽出後, 重量を測定する以外は方法がなかった。加えて, 抽出の過程で紅が損失することは避けられず, また, 紅色素と黄色素を完全に分離することも, 一般的には困難であった。そこで, カルタミンの迅速な定量法について分光的手法により検討した結果を以下に示す。

- a. 紅花花弁 3g に MeOH 25ml 及び 10% Na₂CO₃ 2.5ml を加え, 水で 50ml にメスアップする。
- b. a. をホモジナイズ後, 口過する。
- c. ろ液 10ml に, 0.1M Acetate Buffer pH=5.0 を 10ml, 1N HCl 0.8ml を加えて水で 50ml にメスアップする。
- d. その一部を 10mm セルにとり, 2 波長分光光度法 ($\lambda_1=470\text{nm}$, $\lambda_2=522\text{nm}$) により黄色素溶液を対照として k-factor (係数倍率法) により, 差吸光度を測定する。
- e. 3・1 で得られた純粋化カルタミンで検量線を求めておき, d. の吸光度から紅含有量を求める。

以上の方法により, 黄色素が存在していても, 紅の含有量を正確に求めることが可能であった。しかし, この方法でも, 以下の条件のもとで差吸光度を測定する必要があった。

- ① サンプル溶液の 470nm における吸光度が 1.0 を越えないこと。
- ② k-Factor における差吸光度が, 0.05 以上であること。

3・3 紅花花弁の前処理法

紅花花弁中の紅色素含有量を求める場合, 生花の時点で良いのか, また, 従来より行われてきた熟成後の「紅餅」で測定するべきなのか不明である。このため, 紅花に次の処理を行い紅含有量の経時変化を測定した。

a. 「水溶液処理」紅花

花弁 30g に水 70ml 及び 0.5M Acetate Buffer 20ml (pH=5.0) を加え, ホモジナイズした。これを 25°C の恒温槽にいれ, 経時的に 5g を抜取り, カルタミンを定量した。

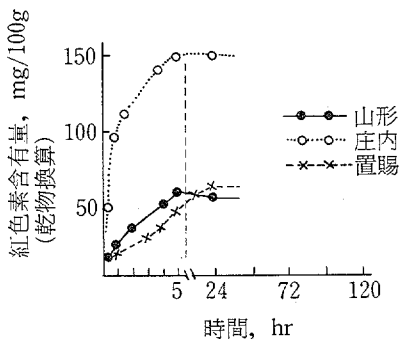


図2 栽培地域別紅色素含有量経時変化 (乾物換算) —溶液中処理—

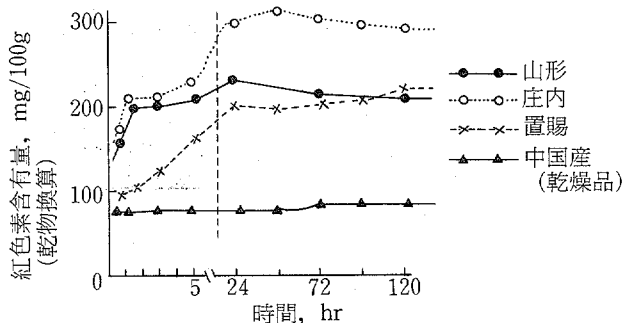


図3 栽培地域別紅色素含有量経時変化 (乾物換算) —紅餅様処理—

b. 「紅餅様処理」紅花

花卉 80g(*)に 0.5M Acetate Buffer 20ml を加え、花卉を餅つき機で、かくはん押しつぶした。その 3g を 100ml の三角フラスコにとり、室温(約18°C)で放置し、経時的にカルタミンを定量した。

(*) 中国紅花は花卉 15g+水 65g (乾物量を同じにした。)

この結果を図 2, 3 に示した。図 2 は溶液中、図 3 は紅餅処理のものを示しており、カルタミン含有量はいずれも乾物換算である。最上紅花は、図 3 の様に紅餅処理をすることによりカルタミンが驚異的に増加し、最終的には数十倍の含有量になることが判った。これらの増加曲線からみて、カルタミンは酵素的に生成しているものと思われる。図 2 の様に水中で処理した場合には、十倍程度の増加にとどまっている。この原因として、水中処理のため、カルタミン生成に必要な酸素の供給が断たれたことがあげられる。また、図 3 で中国紅花の含有量が増加しない原因としては、乾燥花卉のため、花卉中の酵素が失活してしまっているためと思われる。以上の結果により、従来より行われてきた「紅餅処理」が、最上紅花の前処理法として最善なものの一つであることが実験的に証明された。

3・4 産地別、年度別の紅色素含有量

「紅餅処理」により、産地別・年度別にカルタミンを定量した結果を表 1 に示した。同じ年度において、摘花直後の花卉中の紅色素含有量は、生花換算ではそれほど違いが認められなかったが、水分の差異により、乾物換算では大きなバラツキがあった。水分差の主要因としては、摘花時期の相異に基づいているものと思われる。また、その年の気象の影響で、年度間の含有量に差が生じていると思われる。この実験で使用した中国紅花の紅含有量は、乾物換算で最上紅花の三分の一前後であった。

表 1 産地別、年度別の紅色素含有量

栽培地域		山形紅花	庄内紅花	置賜紅花	中国紅花	
産地		山形市高瀬	鶴岡市西目	高島町和田	不祥	
昭和59年度	採取年月日	59.7.16	59.7.20	59.7.23	?	
	水分 (%)	83.0	87.0	79.2	10.5	
	紅含有量 (mg%)	生花	38	38	40	56
		乾物換算	220	290	190	70
昭和60年度	採取年月日	60.7.22	60.7.26	60.7.19	
	水分 (%)	79.5	81.8	78.0	
	紅含有量 (mg%)	生花	60	58	54
		乾物換算	290	320	250

表2 カルタミンの溶解性

溶 媒	H ₂ O (pH=6)	H ₂ O (pH=8)	30% MeOH	MeOH	2% MeOH	i-Amyl Alcohol
溶解性	- (分散のみ)	○ (オレンジ)	○ (赤)	△ (赤)	△ (赤)	○ (赤)

○: 溶解 △: 一部溶解 -: 不溶 (色調)

条件: 3.1の純粋カルタミン0.5mgを室温で各溶媒10mlに浸した。

表3 カルタミンの保存性, 耐熱性

処 理 例	20°C 1Day	20°C 2Day	60°C 10min	85°C 3min	97°C 1min
残 存 率	30%	20%	50%	30%	10%

条件: Abs.=2.0 (522nm 10mm セル)のカルミタン溶液/30% MeOH (pH=5.0)を処理した後の残存するカルタミン量を, %で示した。

3・5 色素の利用化試験

3・5・1 カルタミンの主な性質

結果を表2, 3に示した。これらからわかるように, カルタミンは非常に不安定で, 溶解性・保存性・熱安性も非常に悪く, 殺菌が必要な常温流通加工食品にはほとんど使用できない。

3・5・2 色素の粉末化

色素の性質を改善するため, 次により粉末化を試みた。

方法: 抽出したカルタミン溶液を減圧下で有機溶媒を留去した後, サイクロデキストリンを添加すると, カルタミンは水に溶解するようになった。これを凍結乾燥し, 粉末化カルタミンを得た。

この粉末化色素を使用することにより, 酸性の水・クリームなどを簡単に着色できるようになった。また, 保存性も良好である。しかし, 溶液にしたときの安定性は, 全く改善されていないようである。

3・5・3 食品への応用

粉末化紅花色素を利用し, 紅花アイスクリーム, 紅花ショートケーキ, 紅花ゼリーを試作した。何れの場合でもカルタミンは, 生クリーム, ゼリー (pH=4付近) に完全に溶解しており, 従来では考えられない使い方が可能であった。尚, これ以外でも, デザート類, チルド製品等の低温流通食品には, 充分使用可能と思われる。

4 結 言

- カラムグラマトグラフィーを用いて, ほぼ, 純粋と思われるカルタミンを得ることができた。
- 二波長分光光度法を用いてカルタミンの迅速定量法を開発し, その有効性を確認した。
- カルタミンを抽出するにあたり, 紅花花卉の最適な前処理法について調べたところ, 「紅餅処理」が最善のものであることを明らかにした。
- カルタミンの主要な性質として, 溶解性・保存性が悪く, 耐熱性もあまり良くなかった。

- e. 産地別・年度別の紅花花弁を採取して調べたところ、最上紅花には、生花換算で約50mg%前後のカルタミンが含まれていた。
- f. 性質を改良した、紅花の粉末色素を開発し、それを利用して、いくつかの菓子類を試作した。
- g. 紅花粉末化色素については、特許申請中である。