

ノート

香辛料の分析

熊 澤 勉, 早 野 弘 道*

Analysis of Spices

Tsutomu KUMAZAWA and Hiromichi HAYANO*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance
531, Iwase, Matsudo-shi, Chiba-Ken, 271 Japan

In order to presume what kinds of spices were contained in blended spices, aroma components obtained by steam distillation were identified by gas chromatography—mass spectrometry (GC—MS), in addition to the common qualitative and quantitative analysis.

It was found that the identification of aroma components by GC—MS was effective to presume what Kinds of spices (including onion, garlic, etc.) were contained in blended spices, especially those in powder form which cannot be sorted physically.

This method was not effective for the spices containing characteristic aroma components, such as lovage containing butylidene phthalide and fennel containing anethole.

However, the other methods must be examined for the spices containing very little essential oil (such as paprika) and the spices of which aroma components can be obtained very little by simple steam distillation (such as mustard).

—Received April 27, 1990—

1 緒 言

香辛料は芳香及び辛味等を有する植物性の乾燥物で、食品の調味料または薬味として用いられている。古くから獣肉が料理の中心であった西洋はもちろんのこと、わが国においても香辛料は食生活の洋風化に伴って必需品となっており、1988年のわが国の香辛料の輸入量は、しょうが約5万5千トン、マスタード約1万ト

ン、とうがらし類約8千トン、ペッパー約6千トン及びその他の香辛料約1万3千トンに上っている。

輸入される香辛料の中には、香辛料相互の混合物又は香辛料に他の物品を加えた混合物もある。このような混合物は、関税率表第9類注1の規定により関税率表上の分類が決定されることとなっているが、この注を適用するためには、含有されている香辛料等を決定する必要がある。しかしながら、香辛料の種類が多く、成分も複雑であることから、分析の困難な場合が多い。

ここでは、香辛料混合物について、一般的な定性・

*大蔵省関税中央分析所 〒271 千葉県松戸市岩瀬531

定量分析のほか、水蒸気蒸留によって得た香気性物質の成分をGC-MSによって確認することにより、含有されている香辛料の推定を試みたので、その結果について報告する。

2 実 験

2.1 試 料

試料としてソーセージの調味用の香辛料混合物（輸入品）3点を用いた。うち1点（以下「試料A」と記す。）は全形又は粗く砕いた香辛料（マスタード及び乾燥たまねぎを含む。）の混合物で、残り2点（以下「試料B」、「試料C」と記す。）は香辛料等（糖類及びグルタミン酸ソーダ等を含む。）の粉末である。

なお、これらの試料の商品説明書には、それぞれの組成がTable. 1～3のとおり記載されている、

Table. 1 Composition of Sample A stated in the Explanatory Note Annexed to the Import Declaration

Ingredient	Content (%)
Pepper	30
Mustard (brown)	15
Mustard (yellow)	15
Caraway	10
Onion	10
Paprika	9
Coriander	9
Anise	2
Total	100

Table. 2 Composition of Sample B stated in the Explanatory Note Annexed to the Import Declaration

Ingredient	Content (%)
Pepper	27
Coriander	15
Paprika	12
Mace	10
Lovage	4
Ginger	4
Fennel	2
Cardamom	2
Dextrose	20
Sodium glutamate	4
Total	100

Table. 3 Composition of Sample C stated in the Explanatory Note Annexed to the Import Declaration

Ingredient	Content (%)
Pepper	26
Paprika	14
Coriander	9
Onion	7
Caraway	4
Mustard	4
Garlic	3
Dextrose	18
Sodium glutamate	15
Total	100

2.2 装 置

赤外分光光度計：日立 IR-295 型
 紫外可視分光光度計：島津 UV-190 型
 窒素定量装置：三田村理研 “KJEL-AUTO”
 VS-KT・P 型
 電気泳動装置：Pharmacia “Phast System”
 アミノ酸自動分析計：日本電子 JLC-300 型
 X線回折装置：理学電機 RAD-AB 型
 GC-MS 装置：日立 M-80B 型

2.3 水 分

105℃で常圧乾燥して水分を測定した。

2.4 灰 分

ガスバーナーで炭化後、電気炉の中で 550℃で灰化して灰分を測定した。得られた灰分について、赤外吸収スペクトル及びX線回折図の測定を行った。

2.5 糖の定性

薄層クロマトグラフィーによって行った。条件は次のとおりである。

薄層板：シリカゲル 60 (Merck 社製)
 展開溶媒：アセトニトリル-水 (85:15V/V)
 展開回数：3 回
 発色剤：ジフェニルアミン-アニリン-りん酸-メタノール (1.2g-1.2g-10ml-100ml)

2.6 糖の定量

グルコース C-テストワコー (和光純薬) を用いた

酵素法により測定した。なお、しょ糖はインペルターゼで、乳糖はラクターゼで分解して測定した。

2.7 たんぱく質の定性

電気泳動法によって行った。条件は次のとおりである。

泳動法：SDS-PAGE

ゲル：濃度 20%，厚さ 0.45 mm (PhastGel Homogeneous 20)

ゲル緩衝液：0.112M 酢酸塩-トリス，pH6.5

電極槽緩衝液：0.2M トリシン-トリス，0.55%SDS
pH8.1 (PhastGel SDS Buffer Strips)

電源：電流 10mA，電圧 250V，電力 3W

分離時間：30 分

染色液：0.1%PhastGel Blue R (CBBR 系)

2.8 粗たんぱく質の定量

ケルダール法により窒素含有量を測定し、窒素-たんぱく質換算係数 6.25 を乗じて、粗たんぱく質含有量を求めた。

なお、グルタミン酸ソーダを含有する試料については、ケルダール法により測定した窒素含有量からグルタミン酸ソーダ中の窒素含有量を差し引いた値に 6.25 を乗じて、粗たんぱく質含有量を求めた。

2.9 粗脂肪

エチルエーテルを用いてソックスレー抽出法により粗脂肪を抽出し、赤外吸収スペクトルを測定した。

2.10 色素

n-ヘキサンを用いて抽出し、430nm から 530nm までの可視部吸収スペクトルを測定した。

2.11 グルタミン酸ソーダ

アミノ酸自動分析計により定量した。

2.12 香気性物質

試料約 8g を蒸留フラスコにとり、留出液が約 800ml になるまで水蒸気蒸留した。留出液に塩化ナトリウムを飽和させ、密栓して一夜放置後、約 80ml のエチルエーテルで 2 回抽出した。抽出液に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水後、エチルエーテルを留去して香

気性物質を得た。

得られた香気性物質について、GC-MS により成分の検索を行った。GC-MS の条件は次のとおりである。

カラム：OV 系キャピラリー-0.2mmφ×25m

カラム温度：70°C (5 分保持) ~205°C又は 220°C毎
分 3°C昇温

注入口温度：260°C

キャリアーガス：ヘリウム (流量：毎分 20ml)

イオン化電圧：70eV

3 結果及び考察

3.1 試料の赤外吸収スペクトル

試料の赤外吸収スペクトルを Fig. 1 に示した。試料 A は糖質、たんぱく質及び油脂の吸収を主体とし、試料 B はぶどう糖の吸収を主体とし、試料 C は糖質及びアミノ酸塩 (グルタミン酸ソーダと考えられる。) の吸収を主体とする。

3.2 糖質の薄層クロマトグラム

糖質の薄層クロマトグラムを Fig. 2 に示した。試料 A 及び B からは、ぶどう糖、果糖、しょ糖及びオリゴ糖のスポットが検出され、試料 C からは、これらに加えて、乳糖のスポットが検出された。

3.3 たんぱく質の電気泳動パターン

たんぱく質の電気泳動パターンを Fig. 3 に示した。試料 B では明瞭なバンドは認められなかったが、試料 A 及び C ではたまねぎのたんぱく質による多数のバンドが認められた。

3.4 粗脂肪の赤外吸収スペクトル

粗脂肪の赤外吸収スペクトルを Fig. 4 に示した。いずれの試料も、脂肪酸及び油脂の吸収のほか、 1630cm^{-1} 、 1610cm^{-1} 、 1580cm^{-1} 、 1510cm^{-1} 、 1490cm^{-1} 、 1250cm^{-1} 、 1040cm^{-1} 、 995cm^{-1} 及び 850cm^{-1} 付近等にピペリンによる吸収が認められた。ピペリンはペッパーに相当量 (約 4~10%) 含まれる辛辣成分であることから、いずれの試料もペッパーを含有すると考えられる。

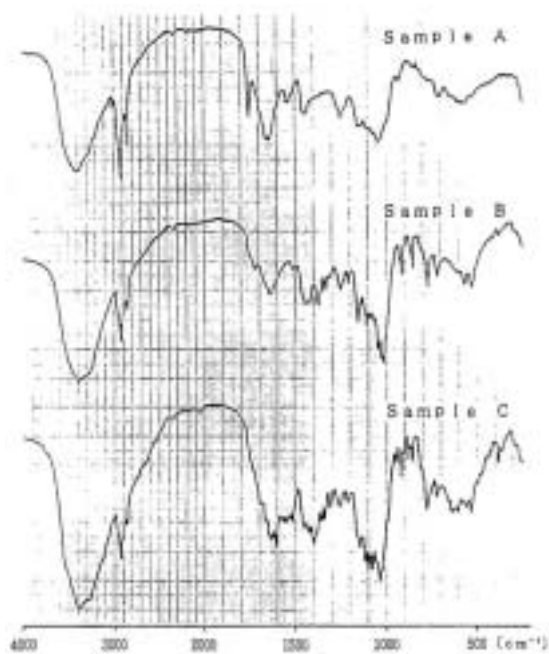


Fig. 1 Infrared Spectra of Blended Spices

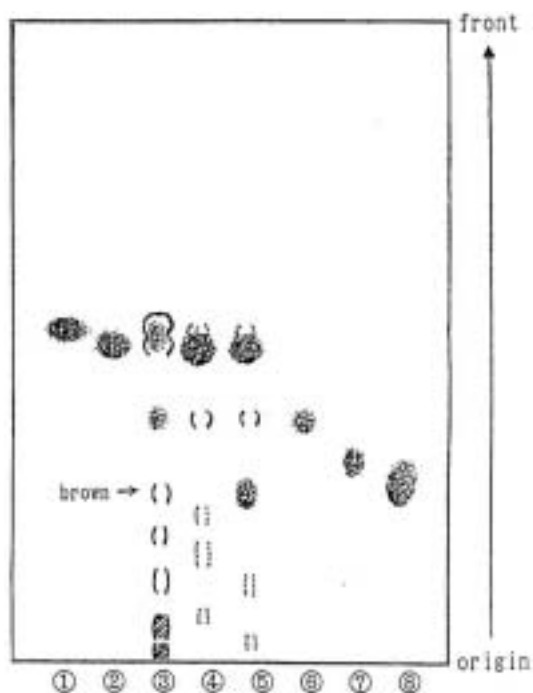


Fig. 2 Thin-layer Chromatogram of Saccharides

①fructose ②glucose ③sample A

④sample B ⑤sample C

⑥sucrose ⑦maltose ⑧lactose

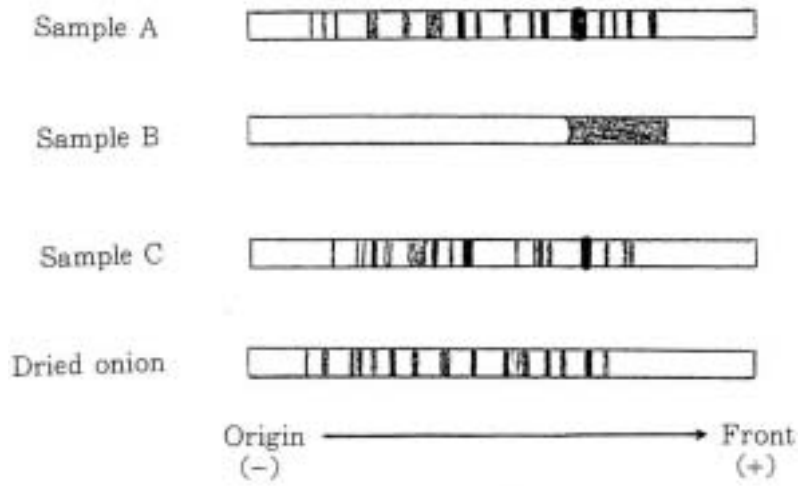


Fig. 3 Electropherogram Patterns of Proteins

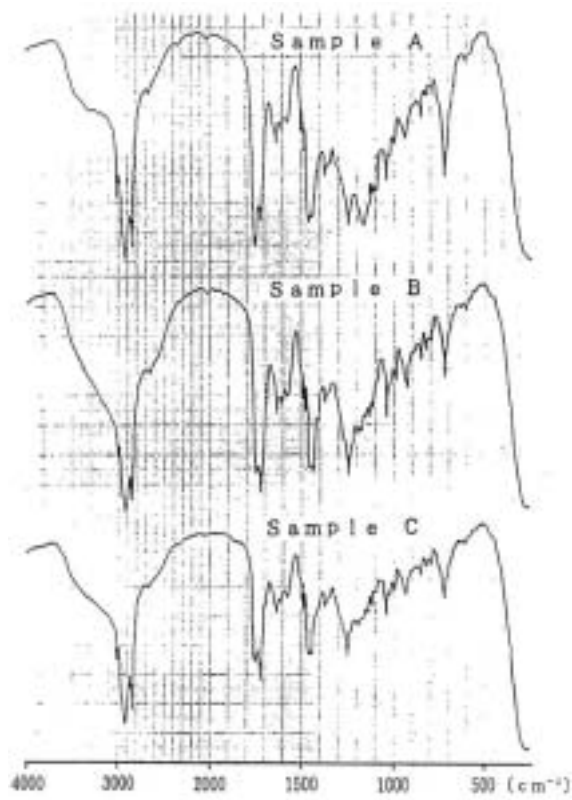


Fig. 4 Infrared Spectra of Lipids of Blended Spices

3.5 色素の可視部吸収スペクトル

試料 B 及び C から n-ヘキサンで抽出した色素の可視部吸収スペクトルを Fig. 5 に示した。試料 B 及び C のいずれも、カロチンによる極大吸収のほか、

カプサンチンによる極大吸収が認められた。カプサンチンが検出されたことから、試料 B 及び C は、パプリカ等のとうがらし類を含有すると考えられる。

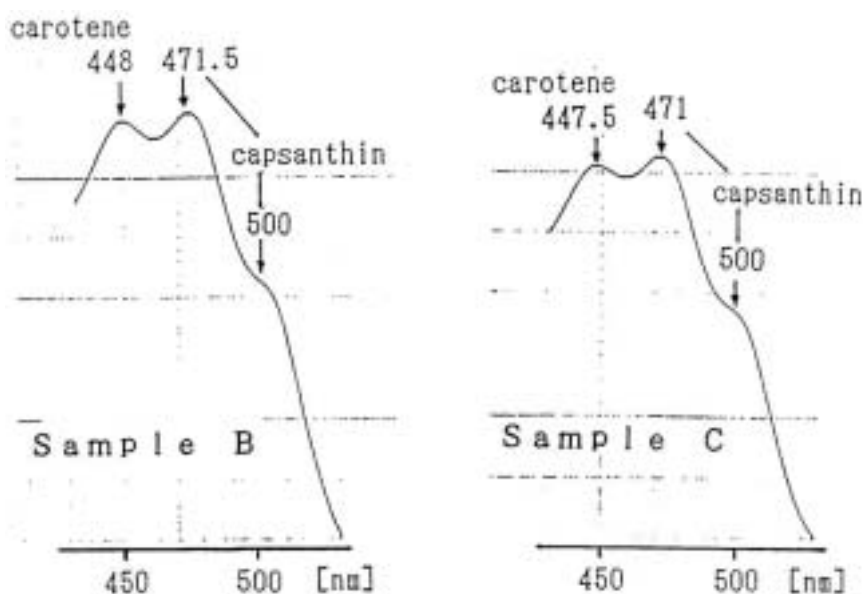


Fig. 5 Visible Rays Absorption Spectra of n-Hexane Extracts of Blended Spices

3.6 遊離アミノ酸の液体クロマトグラム

試料 B 及び C の遊離アミノ酸の液体クロマトグラムを Fig. 6 に示した。試料 B 及び C のいずれも、グルタミン酸の強いピークが認められることから、グルタミン酸ソーダを含有すると考えられる。

3.7 灰分の赤外吸収スペクトル及び X 線回折図

灰分の赤外吸収スペクトルを Fig. 7 に、X 線回折

図を Fig. 8 に示した。

赤外吸収スペクトルにおいては、試料 A は二酸化けい素の吸収、試料 B はりん酸塩及び炭酸塩の吸収、試料 C はりん酸塩、炭酸塩及びけい酸塩の吸収を主体としている。

X 線回折図においては、試料 A は二酸化けい素のピーク、試料 B はけい酸カルシウム、酸化マグネシウムおよび塩化カリウムのピーク、試料 C はりん酸ナトリウム、塩化カリウム及びけい酸マグネシウムカ

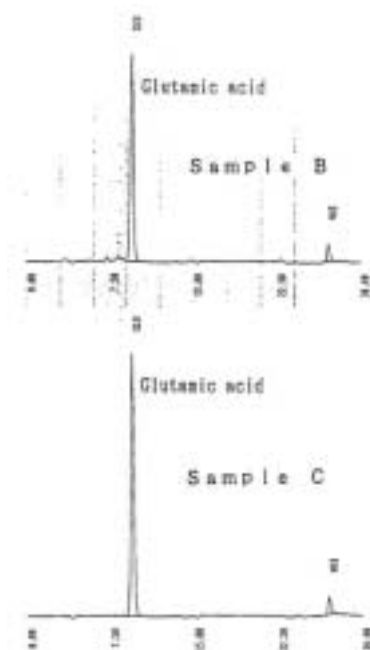


Fig. 6 Liquid Chromatogram of Free Amino Acids

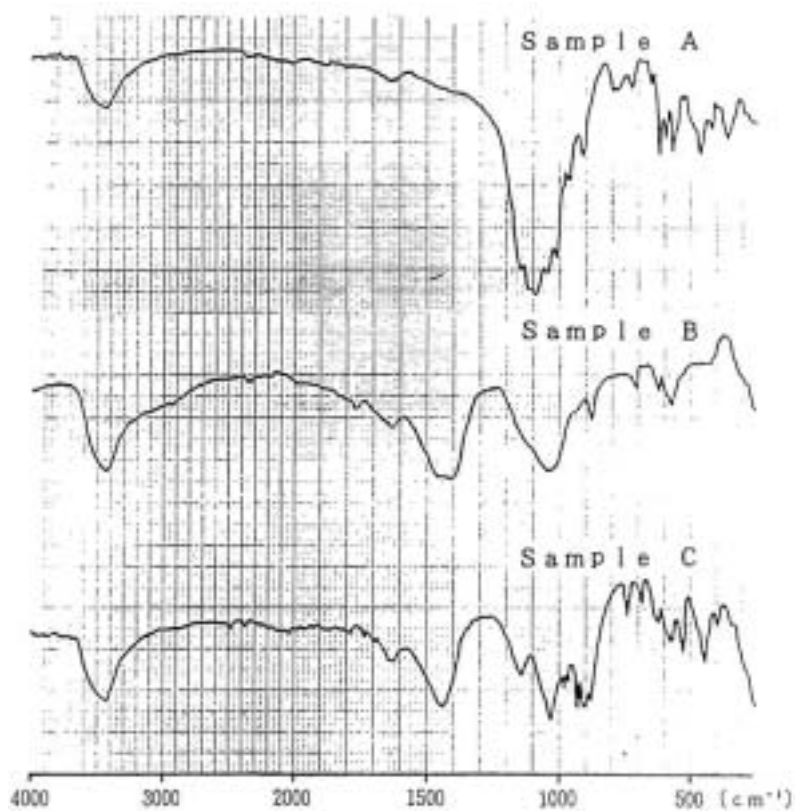


Fig. 7 Infrared Spectra of Ashes of Blended Spices

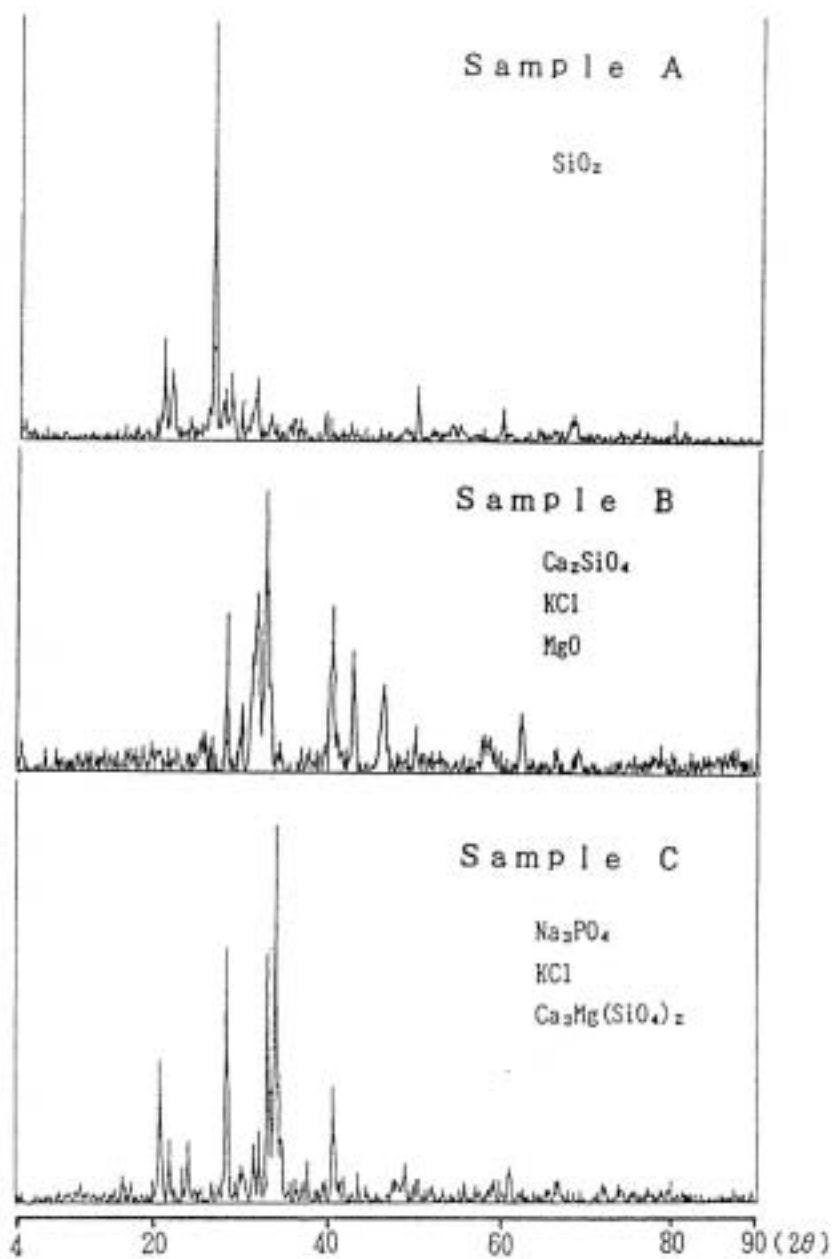


Fig. 8 X-ray Diffraction Patterns of Ashes

ルシウムのピークを主体としている。

3.8 定量結果

試料の水分、粗たんぱく質、粗脂肪、ぶどう糖、乳糖、しょ糖、灰分、グルタミン酸ソーダ及び香気性物質の定量結果を Table. 4 に示した。

試料 C は、商品説明書 (Table. 3) によれば乳糖を含有しないことになっているが、乳糖を約 15% 含有することがわかった。

なお、いずれの試料も、しょ糖を数%含有することがわかったが、しょ糖はたまねぎ等に由来するものと考えられ、添加したものとは考え難い。

Table. 4 Analytical Results of Blended Spices

Sample		A	B	C
Water	(%)	10.5	11.5	10.9
Protein	(%)	18.1	7.6	9.3
Lipid	(%)	19.4	11.2	8.1
Glucose	(%)	1.6	24.3	18.2
Lactose	(%)	—	—	15.1
Sucrose	(%)	6.5	2.0	1.5
Ash	(%)	7.1	3.1	6.7
Sodium glutamate	(%)	—	2.0	14.7
Aroma components	(%)	Unknown	1.3	0.7

3.9 試料 A の選別

試料 A は、全形又は粗く砕いた香辛料、マスタード及び乾燥たまねぎの混合物で、比較的容易に選別することができる。選別の結果、試料 A は、商品説明書 (Table. 1) のとおり、ペッパー、マスタード (約 30%)、カラウェイ、たまねぎ (約 10%)、パプリカ、コリアンダー及びアニスから成ることがわかった。なお、関税率表上、マスタード及びたまねぎは第 9 類以外の物品であるが、これらの含有量についても選別によって容易に知ることができた。

このように、試料 A については、香辛料等が原形をとどめているために、含有されている香辛料等の種類及び重量割合が選別によって容易にわかるが、試料 B 及び C については、粉末であるため選別できず、また、これまでの分析結果では、香辛料としてペッパー及びとうがらし類 (パプリカ等) の含有が推定される

のみである。

そこで、試料 B 及び C については、それぞれの香辛料等に含まれる香気性物質に着目して、その成分を GC-MS によって検索することにより香辛料の種類を推定することにした。

3.10 試料 B の香気性物質の GC-MS

試料 B の香気性物質の GC-MS を行って、そのトータルイオンクロマトグラムを Fig. 9~12 に、また、主要な成分のマススペクトルを Fig. 13~15 に示した。各マススペクトルに付けた番号は、トータルイオンクロマトグラムのピークに付けた番号に対応している。

Fig. 9 においては、Limonene, Δ^3 -Carene, Sabinene, β -Pinene 及び γ -Terpinene 等のモノテルペン系炭化水素のほか、ピーク No. 14 に Fenchone が確認された。

Fig. 10 においては、Linalool, Terpinen-4-ol 及び α -Terpineol 等のモノテルペン系アルコールのほか、ピーク No. 16 に Camphor, ピーク No. 22 に Anethole, ピーク No. 23 Bornyl acetate が確認された。

Fig. 11 においては、 β -Caryophyllene, α -Zingiberene 及び β -Bisabolene 等のセスキテルペン系炭化水素のほか、ピーク No. 34 に Myristicin, ピーク No. 36 に Elemicin が確認された。

Fig.12 においては、Myristic acid (最多成分) 及び Linolic acid 等の脂肪酸並びに Methyl myristate, Methyl oleate 等の脂肪酸メチルエステルのほか、ピーク No. 42 に Butylidene phthalide, ピーク No. 45 に N-Isobutyl-2, 4-decadienamide (キク科植物 *Anacyclus pyrethrum* DC. から単離された辛味成分として知られている。) が確認された。

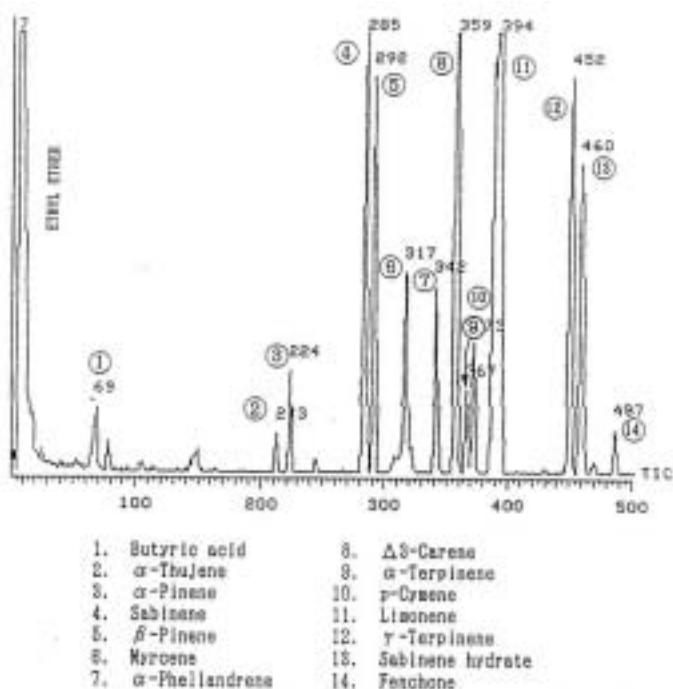


Fig. 9 Total Ion Chromatogram of Aroma Components of Sample B (1) [Scan No. 1 ~ 500]

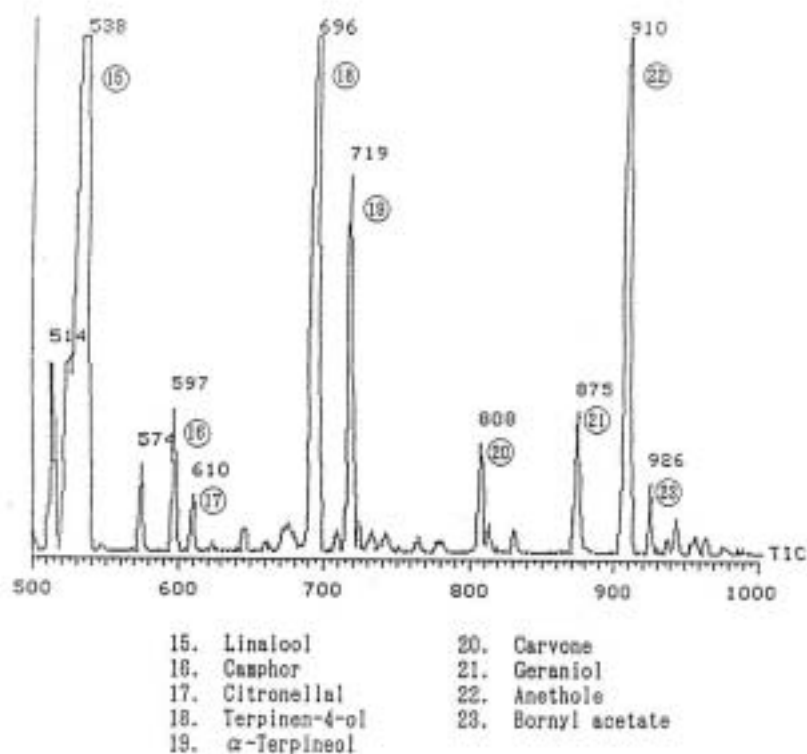


Fig. 10 Total Ion Chromatogram of Aroma Components of Sample B (2) [Scan No. 500 ~ 1000]

香辛料の分析

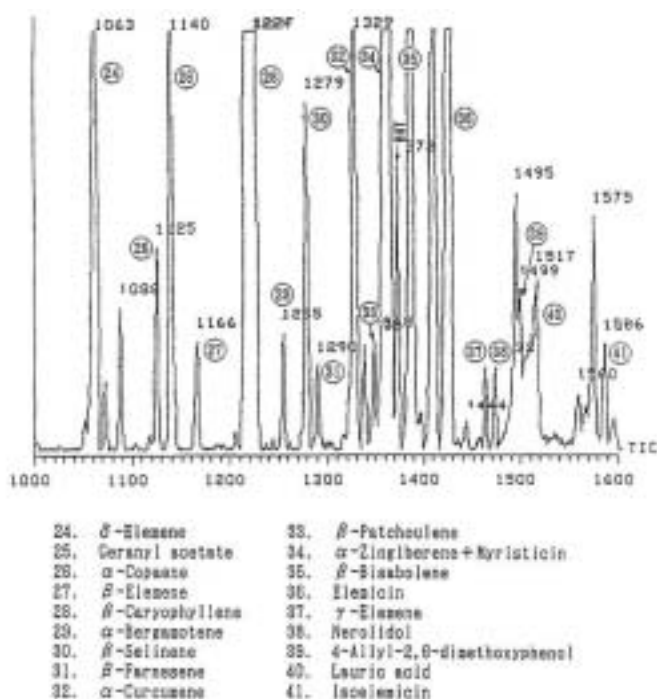


Fig. 11 Total Ion Chromatogram of Aroma Components of Sample B (3) [Scan No. 1000~1600]

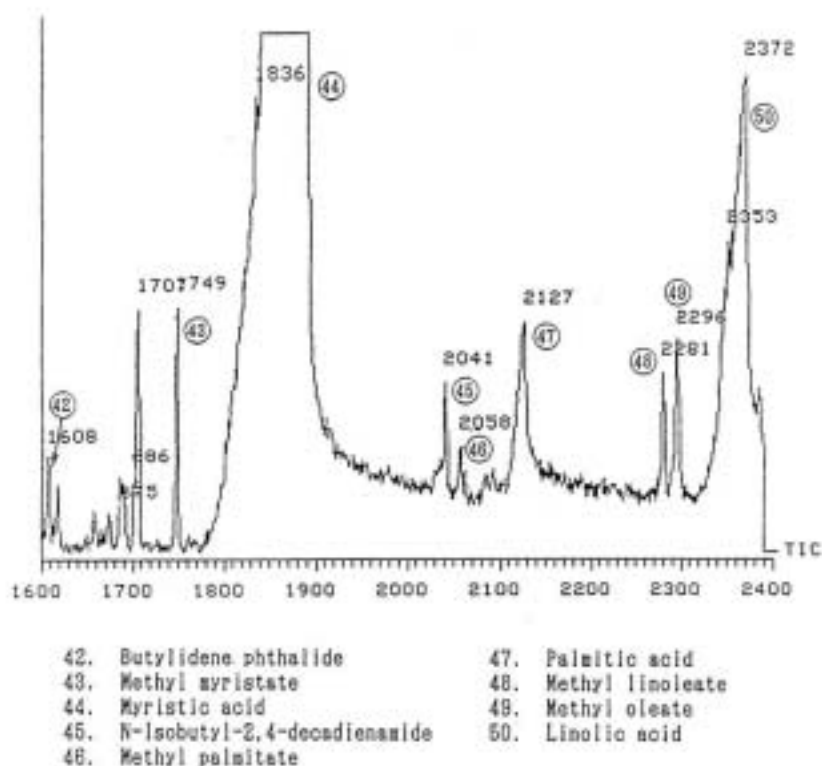


Fig. 12 Total Ion Chromatogram of Aroma Components of Sample B (4) [Scan No. 1600~2400]

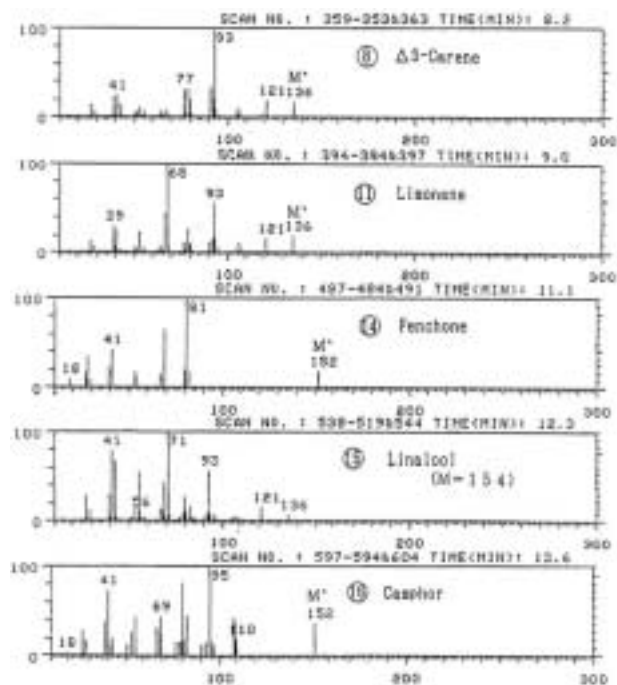


Fig. 13 Mass Spectra of Aroma Components of Sample B (1)

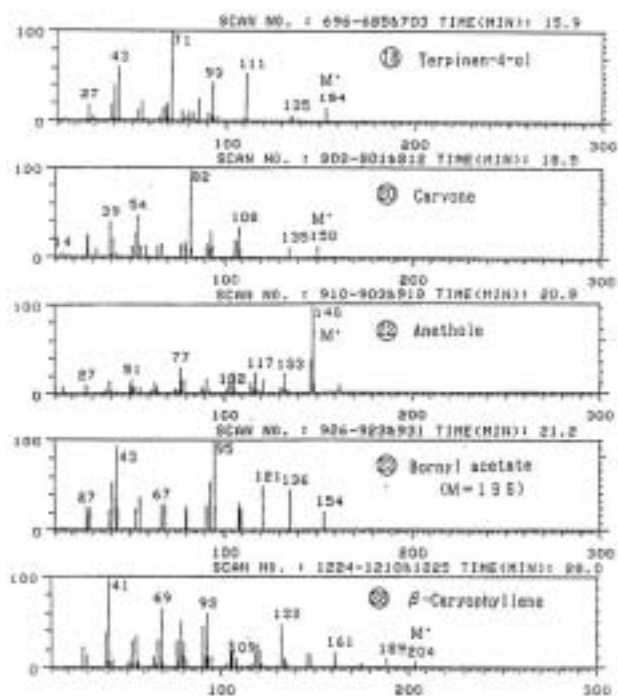


Fig. 14 Mass Spectra of Aroma Components of Sample B (2)

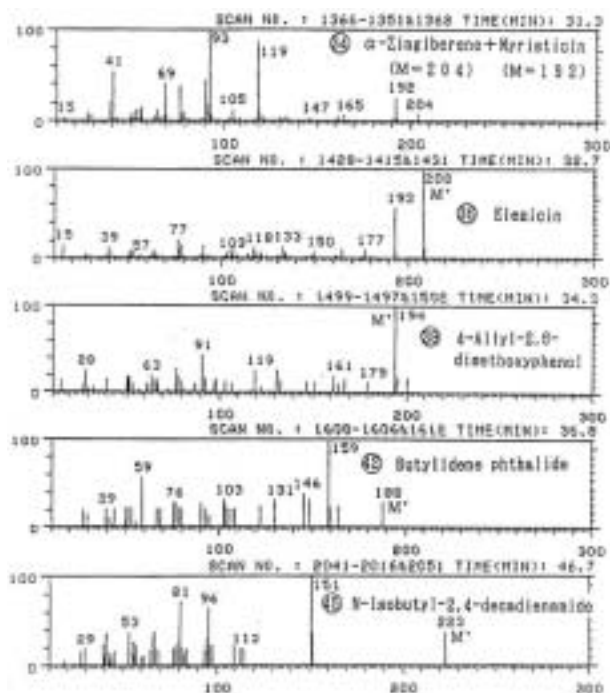


Fig. 15 Mass Spectra of Aroma Components of Sample B (3)

3. 1.1 試料Cの香気性物質のGC-MS

試料Cの香気性物質のGC-MSを行って、そのトータルイオンクロマトグラムをFig.16~19に、また、主要な成分のマススペクトルをFig.20~22に示した。各マススペクトルに付けた番号は、トータルイオンクロマトグラムのピークに付けた番号に対応している。

Fig. 16においては、Limonene, Δ^3 -Carene, β -Pinene, α -Pinene 及び Myrcene 等のモノテルペン系炭化水素のほか、ピーク No.15 に Diallyldisulfide, ピーク No.16 に Fenchone が確認された。

Fig. 17 においては、Linalool 及び α -Terpineol 等のモノテルペン系アルコール並びに Linalyl acetate 及び Bornyl acetate 等のモノテルペン系酢酸エステルのほか、ピーク No. 24 に Carvone, ピーク No. 18 に Camphor, ピーク No.19 に Methyl propyl trisulfide, ピーク No.29 に Dipropyl trisulfide が確認された。

Fig. 18 においては、 β -Caryophyllene, β -Selinene 及び α -Copaene 等のエスキテルペン系炭化水素のほか、ピーク No. 30 に Eugenol (最多成分) が確認された。

Fig.19 においては、Palmitic acid 及び δ -Cadinol 等が確認された。

3. 1.2 試料Bに含有される香辛料

香気性物質のGC-MSにより確認された成分によって、試料Bに含有されると推定される香辛料をTable. 5に示した。

色素の可視部吸収スペクトルから含有が推定されるパプリカと合わせると、試料Bは、ペッパー、コリアンダー、パプリカ、肉ずく花、ロベージ、しょうが及びういきょうの7種類の香辛料を含有すると推定された。特に、ロベージはButylidene phthalideを、また、ういきょうはAnetholeを特有成分としているので、これらについては容易に含有が推定された。

このように、試料Bについては、含有量が2%と少ないカルダモンを除くと、商品説明書 (Table. 2) に記載されているとおりの香辛料が確認されたことになる。

3. 1.3 試料Cに含有される香辛料

香気性物質のGC-MSにより確認された成分によ

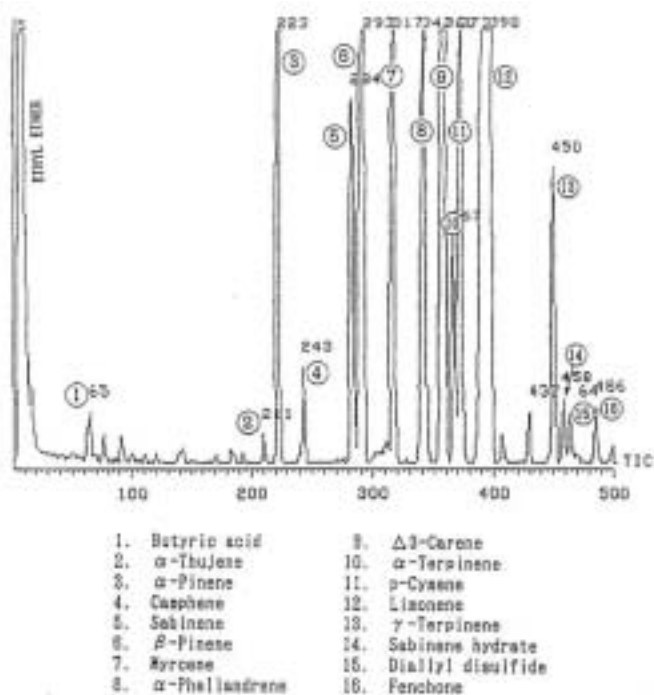


Fig. 16 Total Ion Chromatogram of Aroma Components of Sample C (1) [Scan No. 1~500]

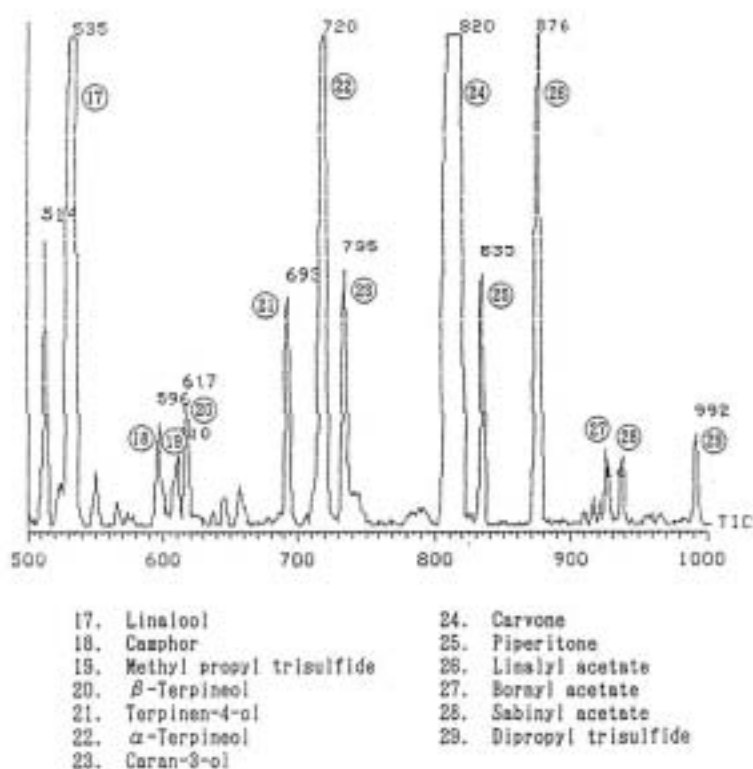


Fig. 17 Total Ion Chromatogram of Aroma Components of Sample C (2) [Scan No. 500~1000]

香辛料の分析

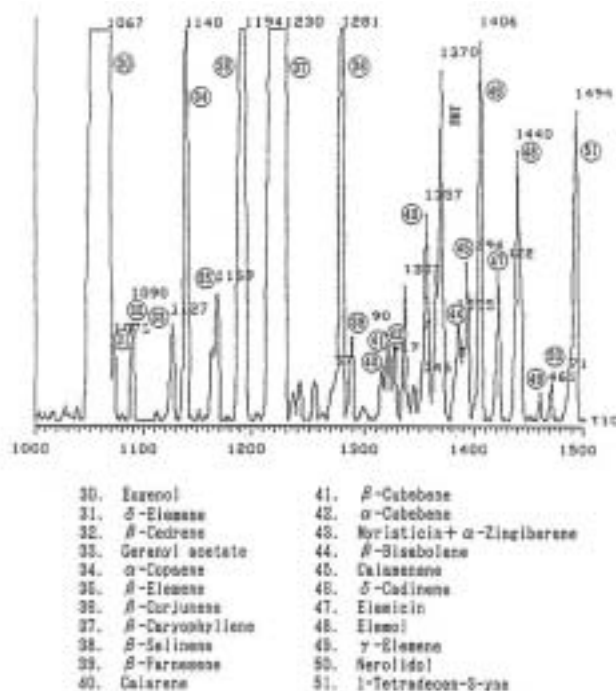


Fig. 18 Total Ion Chromatogram of Aroma Components of Sample C (3) [Scan No. 1000~1500]

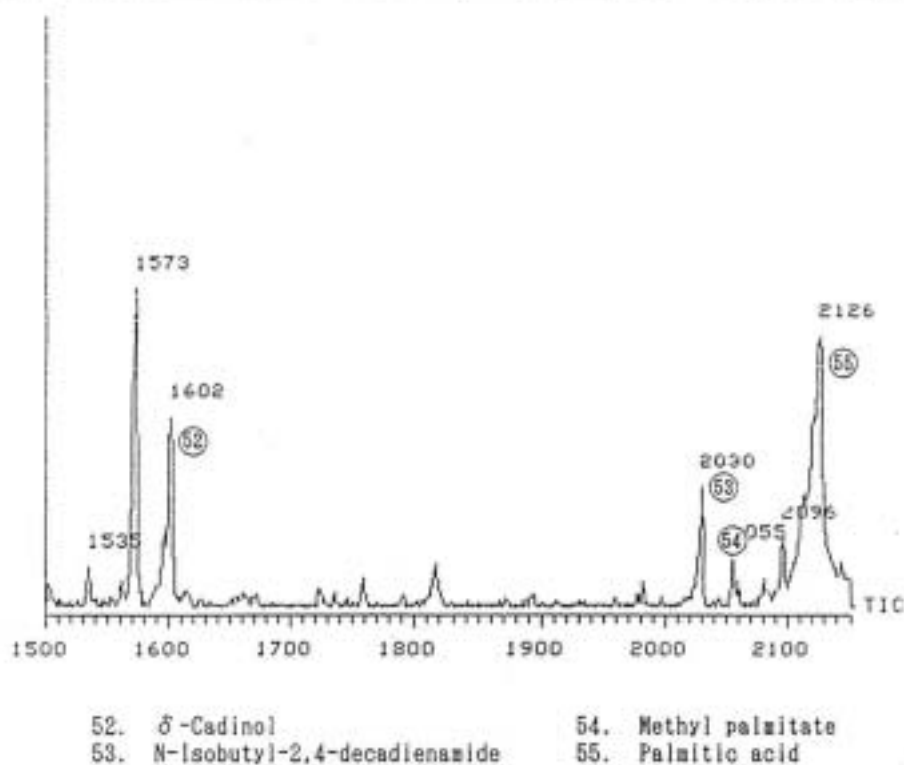


Fig. 19 Total Ion Chromatogram of Aroma Components of Sample C (4) [Scan No. 1500~2150]

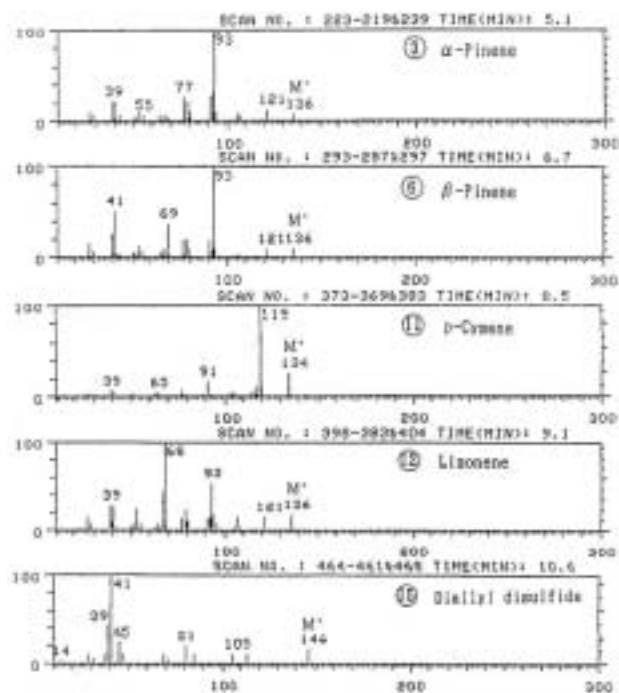


Fig. 20 Mass Spectra of Aroma Components of Sample C (1)

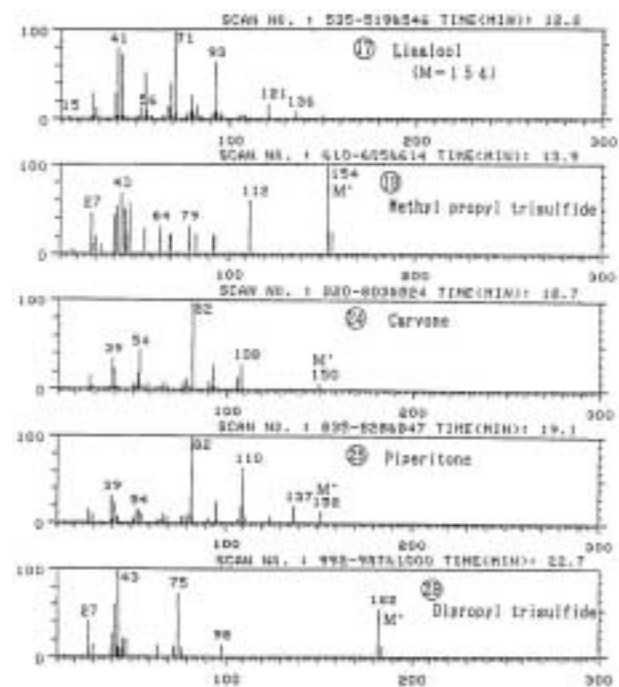


Fig. 21 Mass Spectra of Aroma Components of Sample C (2)

香辛料の分析

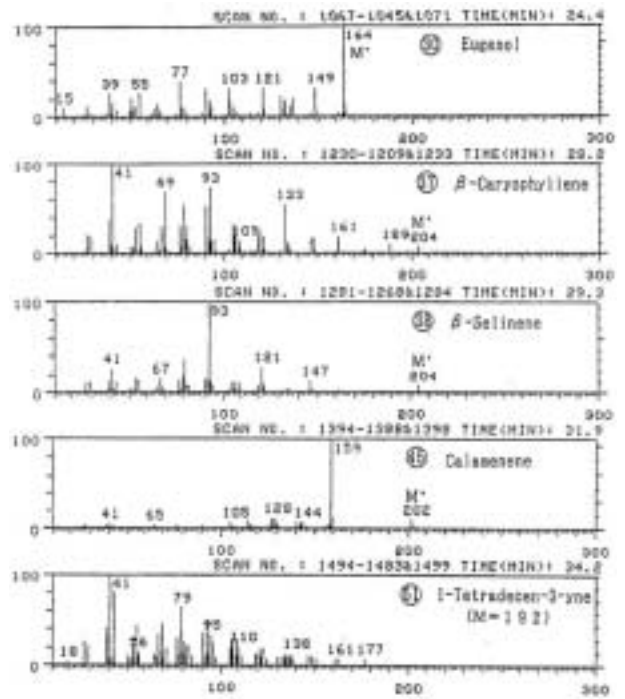


Fig. 22 Mass Spectra of Aroma Components of Sample C (3)

Table. 5 Spices Related to Aroma Components of Sample B

Aroma component	Spice
Limonene, Δ3-Carene β-Caryophyllene, β-Bisabolene β-Farnesene, β-Selinene β-Elemene, α-Copaene α-Curcumene	Pepper
Linalool, Camphor Bornyl acetate	Coriander
Myristic acid, Myristicin Elemicin	Mace
Butylidene phthalide	Lovage
α-Zingiberene	Ginger
Anethole, Fenchone	Fennel

て、試料 C に含有されると推定される香辛料 Table.6 に示した。

色素の可視部吸収スペクトルから含有が推定されるパプリカと合わせると、試料 C は、ペッパー、パプリカ、コリアンダー、たまねぎ、カラウエイ、にんに

Table. 6 Spices Related to Aroma Components of Sample C

Aroma component	Spice
Limonene, Δ3-Carene β-Caryophyllene, β-Bisabolene β-Farnesene, β-Selinene β-Elemene, α-Copaene α-Cubebene	Pepper
Linalool, Camphor Bornyl acetate	Coriander
Methyl propyl trisulfide Dipropyl trisulfide	Onion
Carvone	Caraway
Diallyl disulfide	Garlic
Eugenol	Allspice

く及びオールスパイスの 7 種類の香辛料等（野菜を含む。）を含有すると推定された。

多量の Eugenol が検出されることから、オールスパイスの含有が推定されること及び単なる水蒸気蒸留では精油がほとんど得られないマスタードの含有が推

定できなかったことを除くと、試料Cについても、商品説明書 (Table .3) に記載されているとおりの香辛料等が確認されたことになる。

以上のように、GC-MSによる香気性物質の成分の確認は、含有されている香辛料を推定するのに有効であることが判明した。

4 要 約

香辛料混合物に含有されている香辛料を推定する目的で、一般的な定性・定量分析のほか、水蒸気蒸留によって得られた香気性物質の成分を GC-MS により

確認する方法を検討した。

この結果、選別不可能な粉末状の香辛料混合物については、香気性物質の GC-MS による成分の確認が、含有されている香辛料 (たまねぎ, にんにく等を含む。) を推定するのに有効であることが判明した。

この方法は、Butylidene phthalide を含有するロベージ及び Anethole を含有するういきょうのように、特有香気成分を含有する香辛料に対して特に有効である。

なお、パプリカのように精油含量の非常に少ないもの又はマスタードのように単なる水蒸気蒸留では精油がほとんど得られないものについては、他の方法によらなければならない。

文 献

- 1) 武政三男：スパイス百科辞典，三琇書房（1981）
- 2) 奥田 治：香料化学総覧，廣川書店（1972）
- 3) 正田芳郎：点炎香料の分析，廣川書店（1975）