

食用タール色素に関する研究 (IV)

—金属イオンによる色素の変色・退色に対するりん酸塩の効果 (1)—

神 藤 光 野
打 田 良 樹

I. 緒 言

食用タール色素は化学的に安定で、酸素・光・酵素・熱などによる退色・分解を受けにくく安価である点から食品に広く利用されている^{1)~3)}。しかしながら、既に報告したように色素によっては金属イオンの共存により退色・変色する^{4)~7)}。さらに、この現象に対し金属封鎖作用を有するエチレンジアミン四酢酸カルシウム二ナトリウム⁴⁾やクエン酸⁷⁾、各種アミノ酸⁶⁾を添加することにより、食用タール色素に生じる退色・変色が抑制されることを見出している。そこで今回、りん酸のナトリウム塩 (りん酸一ナトリウム、りん酸二ナトリウム、りん酸三ナトリウム) およびカリウム塩 (りん酸一カリウム、りん酸二カリウム、りん酸三カリウム) を用い、食用タール色素の金属イオンによる退色・変色に対する効果を検討したので以下に報告する。

II. 実験方法

1) 試 薬

食用タール色素 (国立衛生試験所標準品)

| | | |
|----------|--------|--------|
| 赤色 2 号 | 黄色 4 号 | 青色 1 号 |
| 赤色 3 号 | 黄色 5 号 | 青色 2 号 |
| 赤色 40 号 | | |
| 赤色 102 号 | | |
| 赤色 104 号 | | |
| 赤色 105 号 | | |
| 赤色 106 号 | | |

金属 (和光純薬工業株式会社特級品)

塩化第二銅 (2 水和物)
塩化第二鉄 (4 水和物)
塩化第一すず
塩化アルミニウム (6 水和物)

りん酸塩 (キシダ化学株式会社)

| | |
|---------------------|----|
| りん酸二水素ナトリウム (2 水和物) | 特級 |
| りん酸水素二ナトリウム (12 水) | 特級 |
| りん酸三ナトリウム (12 水) | 特級 |
| りん酸二水素カリウム | 特級 |
| りん酸水素二カリウム | 特級 |
| りん酸三カリウム (n 水和物) | 一級 |

2) 器 具

- ・紫外可視分光光度計 (島津製 UV-160A 型、セルポジショナー、温度コントロール付)
- ・ザルトリウス天秤 (独 Sartorius 社製 2842 型)
- ・オートスチル (YAMATO 社製 WG-25 型)

水道水を本機にて脱イオン及び蒸留し、これを精製水として実験に用いた。

3) 試験溶液の調製

① 食用タール色素標準溶液

食用タール色素 (11 種類) 各々 10mg を精秤し、メスフラスコ中で精製水で溶解し 100ml とし (濃度 100 $\mu\text{g/ml}$) これを標準溶液とした。

② 金属標準溶液

金属 (4 種類) 各々 100mg を精秤し、メスフラスコ中で精製水で溶解し 100ml とし (濃度 1000 $\mu\text{g/ml}$) これを標準溶液とした。

③ りん酸塩標準溶液

りん酸塩を各々 1000mg ずつ精秤し、メスフラスコ中にて精製水に溶解し 100ml とし (濃度 10000 $\mu\text{g/ml}$) これを標準溶液とした。…③ (1)

これをさらに 100ml メスフラスコ中で 10 倍に希釈した。…③ (2)

④ 試験溶液の混合

①～③の各溶液はいずれも実験直前に調製し、まずメスフラスコ中に金属標準溶液②を 10ml 取り、精製水を 70ml 加えた。次にりん酸塩溶液③ (2) を 10ml、③ (1) を 2.5、5、10ml 加え、最終濃度を 100、250、500、1000 $\mu\text{g/ml}$ の 4 段階とした。最後に 10ml の食用タール色素標準溶液①を加えた後、精製水で希釈し 100ml に調製した。その結果各成分の最終濃度は、①が 10 $\mu\text{g/ml}$ 、②が 100 $\mu\text{g/ml}$ 、また③に関しては前述の通りである。

4) 吸光度の測定

最初に、最終濃度 10 $\mu\text{g/ml}$ に調整した各食用タール色素の吸光度を各色素の λ_{max} にて測定した。次に調整した直後の試験溶液の吸光度を測定し、以後その時間を基準として 1 時間後、2 時間後、3 時間後、4 時間後、24 時間後に、常温暗所に放置しておいたメスフラスコ内の溶液およびセル内の溶液について吸光度を測定し、残存吸光度とした。結果につい

では、調整直後の食用タール色素のみの吸光度を初期吸光度、一定時間経過後の吸光度を残存吸光度とし、下式に従って吸光度残存率として求めた。

$$\text{吸光度残存率 (\%)} = \frac{\text{残存吸光度}}{\text{初期吸光度 (色素のみ)}} \times 100$$

Ⅲ. 結果および考察

現在我が国で使用許可されている食用タール色素には、塩化第二銅、塩化第一鉄、塩化第一すずおよび塩化アルミニウムの添加により退色・変色するものがある。最初に各色素に対する銅、鉄、すずおよびアルミニウム塩化物 100 μg/ml 添加による影響を図 1~4 に示した。なお各図においては食用赤色系を R-番号、黄色系を Y-番号、青色系を B-番号で示している。また文章においてはりん酸二水素ナトリウム (2 水和物) を 1Na、りん酸水素二ナトリウム (12 水) を 2Na、りん酸三ナトリウム (12 水) を 3Na、りん酸二水素カリウムを 1K、りん酸水素二カリウムを 2K、りん酸三カリウム (n 水和物) を 3K とした。

銅イオン添加系 (図 1) では、黄色 4 号、5 号および赤色 105 号で吸光度残存率がやや低下し、反応 24 時間後にはそれぞれ 74.7%、70.0%、83.3%となる。また赤色 2 号、102 号や青色 2 号では、吸光度残存率が反応 24 時間後にはそれぞれ 20.9%、42.0%、49.4%に低下する。

次に鉄イオン添加系 (図 2) では赤色 3 号、104 号、105 号が徐々に変化し、反応 24 時間後の吸光度残存率が 48.6%、76.3%、72.4%に低下する。青色 2 号も、反応 24 時間後の吸光度残存率が 79.2%と減少の傾向が見られる。このように鉄イオンは赤色 3 号、104 号、105 号と青色 2 号に退色、変色を及ぼす。

すずイオン添加系 (図 3) では、赤色 106 号を除く 10 種すべての色素に退色、変色が見られる。赤色 2 号、3 号、104 号、105 号は、すず添加と同時に色調変化し、反応 1 時間後の吸光度残存率は各々 35.1%、27.5%、28.3%、24.7%と著しく低下する。これら 4 種の実験系では反応

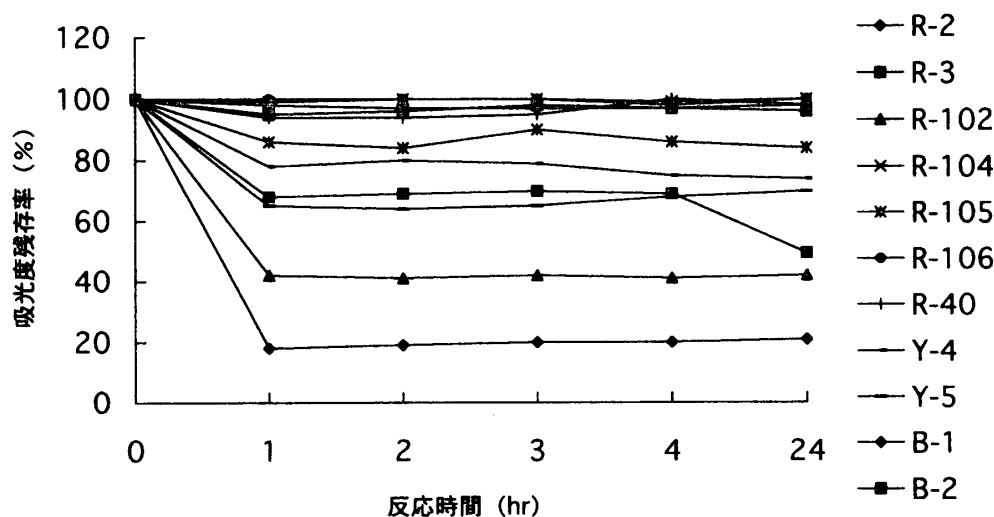


図 1 食用タール色素に対する塩化第二銅の影響

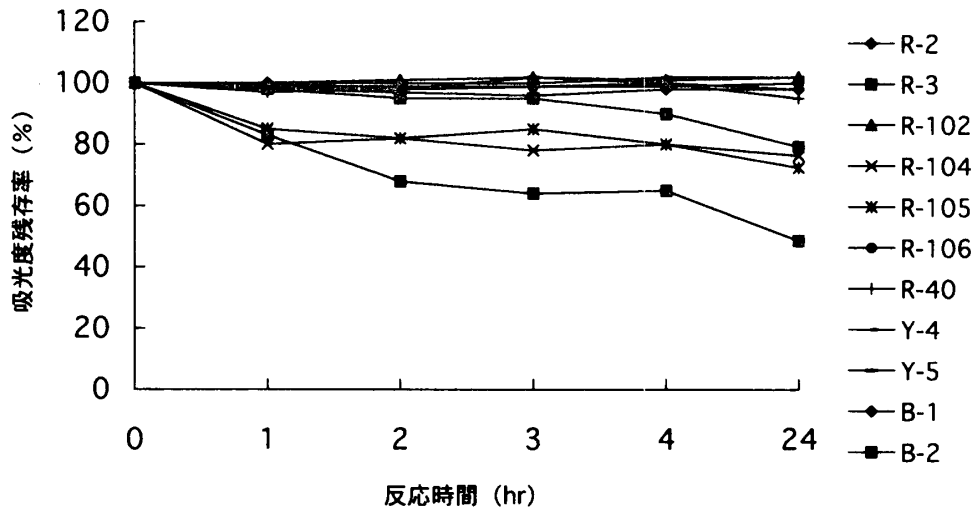


図2 食用タール色素に対する塩化第二鉄の影響

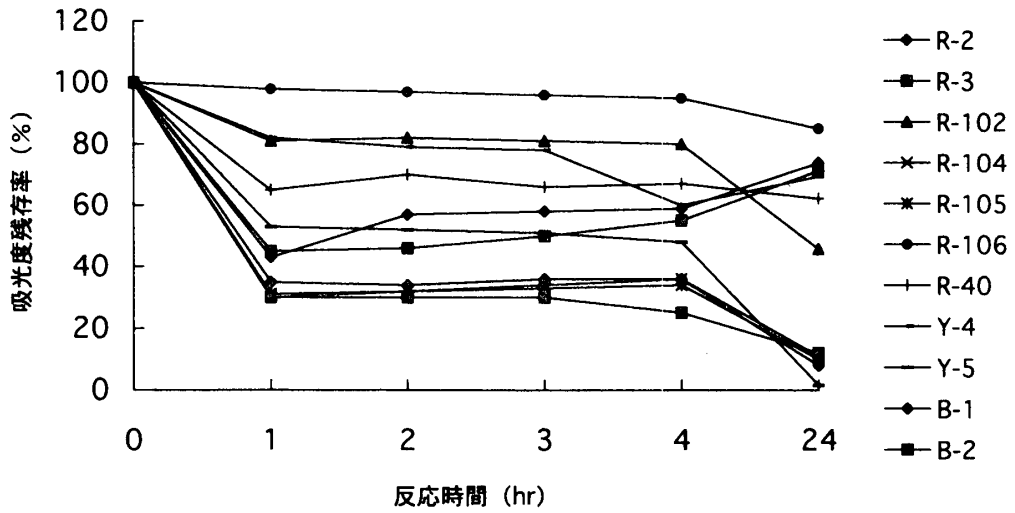


図3 食用タール色素に対する塩化第一すずの影響

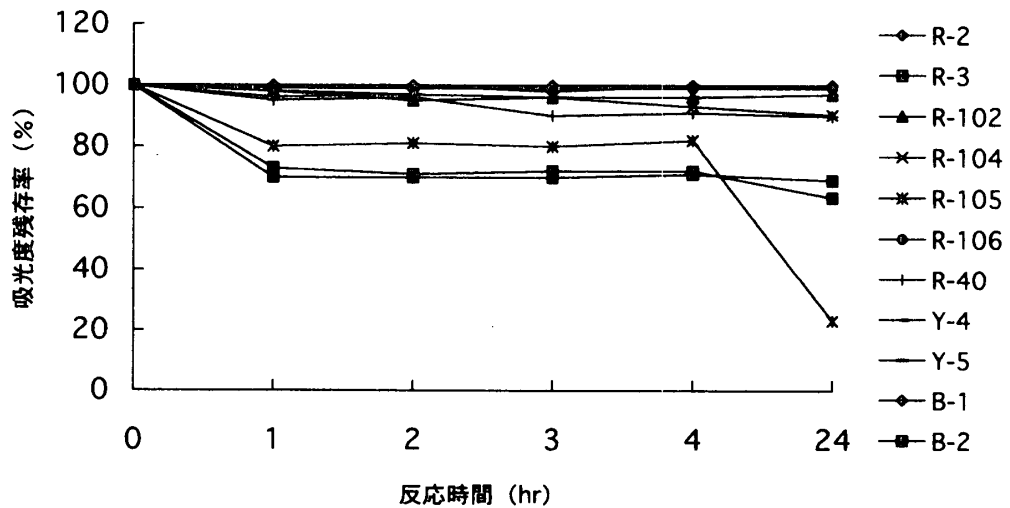


図4 食用タール色素に対する塩化アルミニウムの影響

24 時間後の吸光度残存率は更に低下し、各溶液は色調は観察されるもののほぼ無色透明になり退色を示す。更に黄色 4 号、5 号、赤色 102 号、40 号も反応 24 時間後の吸光度残存率は、各々 69.4%、1.6%、45.8%、62.2%と、反応 1 時間後より低下し退色を示す。青色 1 号は肉眼的観察では変化が見られないが、吸光度残存率は反応 24 時間後では 73.8%に低下する。また、青色 2 号の吸光度残存率も反応 24 時間後において 71.2%に低下する。

アルミニウムイオン添加系 (図 4) では、赤色 105 号に退色が見られ、うすいピンク色となり、反応 24 時間後の吸光度残存率は 23.1%に低下する。同じく赤色 3 号も退色してピンク色となり、24 時間後の吸光度残存率は 63.4%を示す。また青色 2 号も薄い水色に退色して 24 時間後の吸光度残存率は 69.0%を示す。わずかに退色したものは赤色 40 号、104 号で、24 時間後の吸光度残存率は各々赤色 40 号は 89.9%、赤色 104 号は 90.3%を示す。

以上の実験結果から、各金属塩化物 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 添加による各色素への影響は以下のように総括することができる。黄色 4 号、5 号、赤色 2 号、102 号では、銅及びすずイオン添加により吸光度残存率が低下する。赤色 3 号は、鉄、すず、およびアルミニウムイオン添加により吸光度残存率が低下する。更に銅、鉄、アルミニウムおよびすずイオンの 4 種すべての金属イオン添加により吸光度残存率が低下するものは、青色 2 号である。

そこで次に、各色素の退色、変色に対する 6 種のりん酸塩の添加効果を検討した。最初に、銅イオン添加により退色、変色が見られた黄色 4 号、5 号、赤色 2 号、102 号 (図 5~8) に対する 6 種のりん酸塩の添加効果について検討した。黄色 4 号では 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 添加系での 24 時間後の吸光度残存率を見ると、1Na、2Na、1K、2K で 98.9%、101.0%、98.2%、112.5%と回復を示した。黄色 5 号では、1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 添加系での 24 時間後の吸光度残存率を見ると、2Na、2K で 93.7%、92.5%と回復した。赤色 2 号では、添加濃度 1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の 24 時間後の吸光度残存率でも 48.0~85.7%を示し、完全な回復は見られなかった。赤色 102 号では、1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 添加系での反応 24 時間後の吸光度残存率は 2Na、2K で 95.4%、99.5%と回復が見られたが、他のりん酸塩ではいずれの濃度においても回復は見られなかった。青色 2 号 (図 9) では、1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$

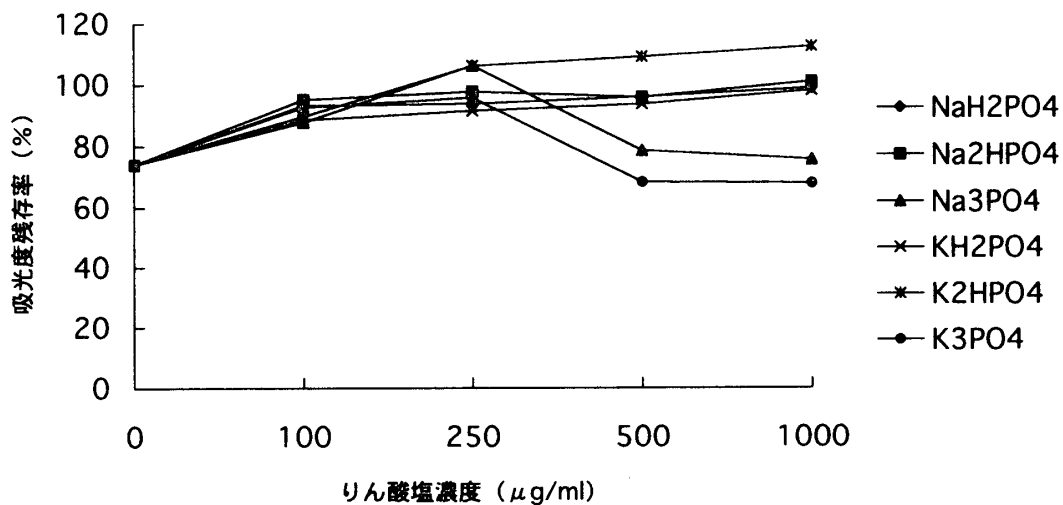


図 5 塩化第二銅添加食用黄色 4 号に対するりん酸塩の効果 (塩化第二銅 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、反応 24 時間後)

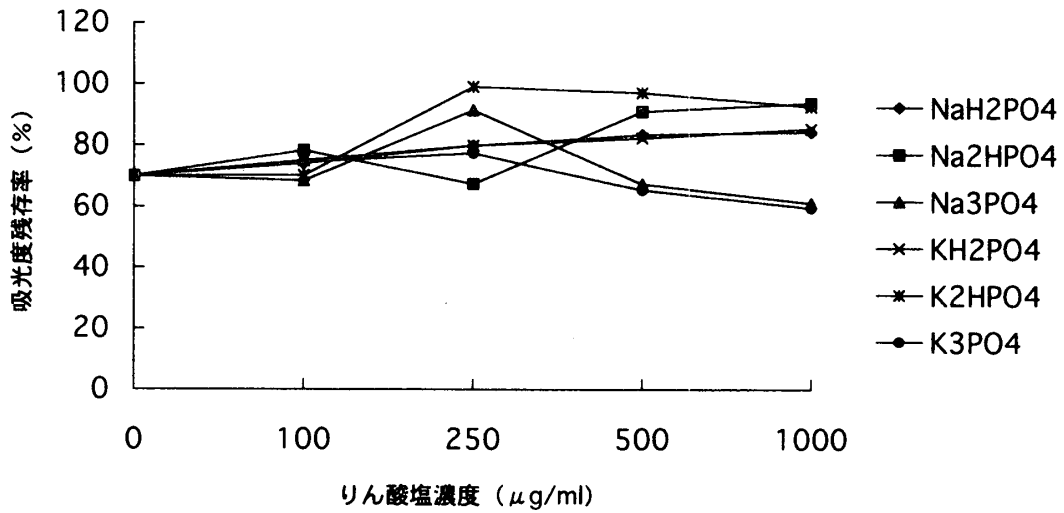


図6 塩化第二銅添加食用黄色5号に対するりん酸塩の効果 (塩化第二銅 100 µg/ml、反応 24 時間後)

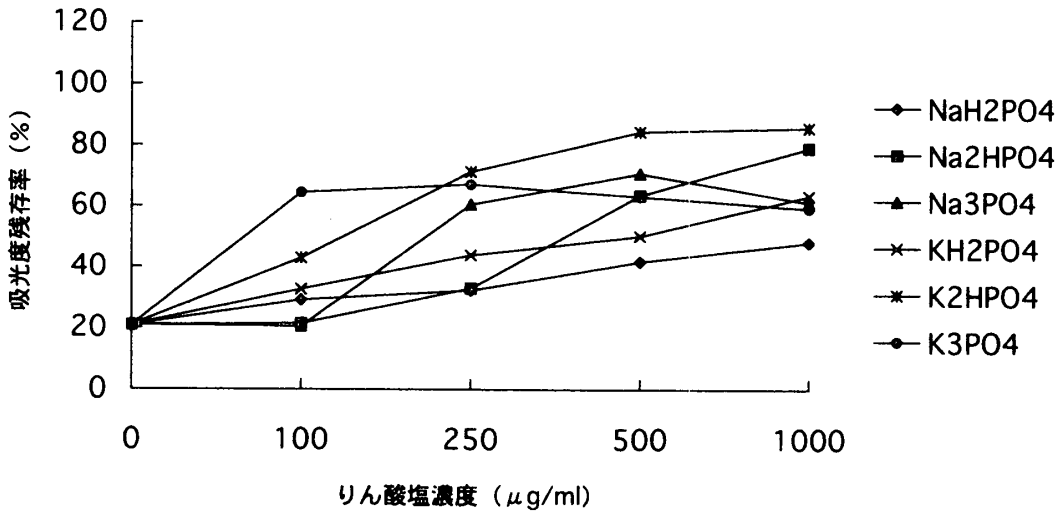


図7 塩化第二銅添加食用赤色2号に対するりん酸塩の効果 (塩化第二銅 100 µg/ml、反応 24 時間後)

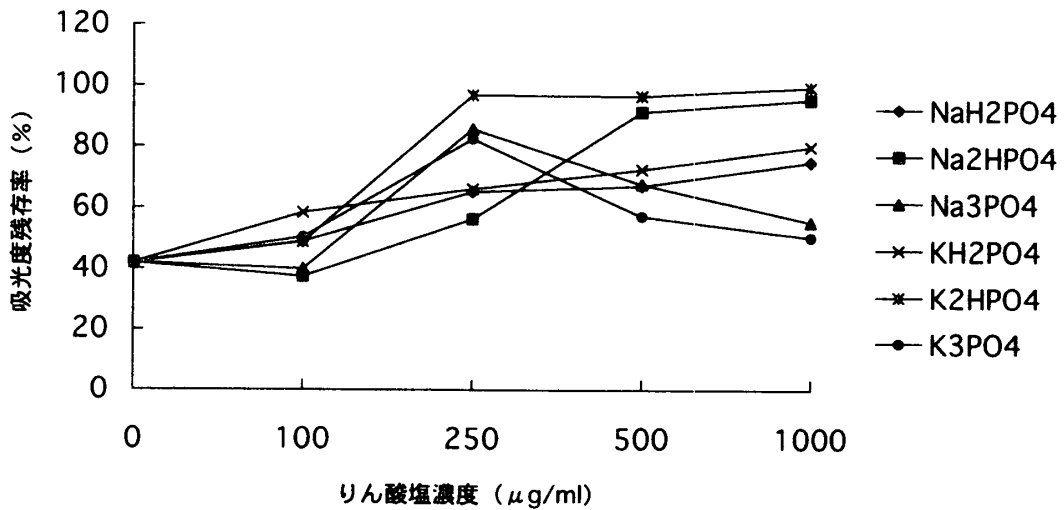


図8 塩化第二銅添加食用赤色102号に対するりん酸塩の効果 (塩化第二銅 100 µg/ml、反応 24 時間後)

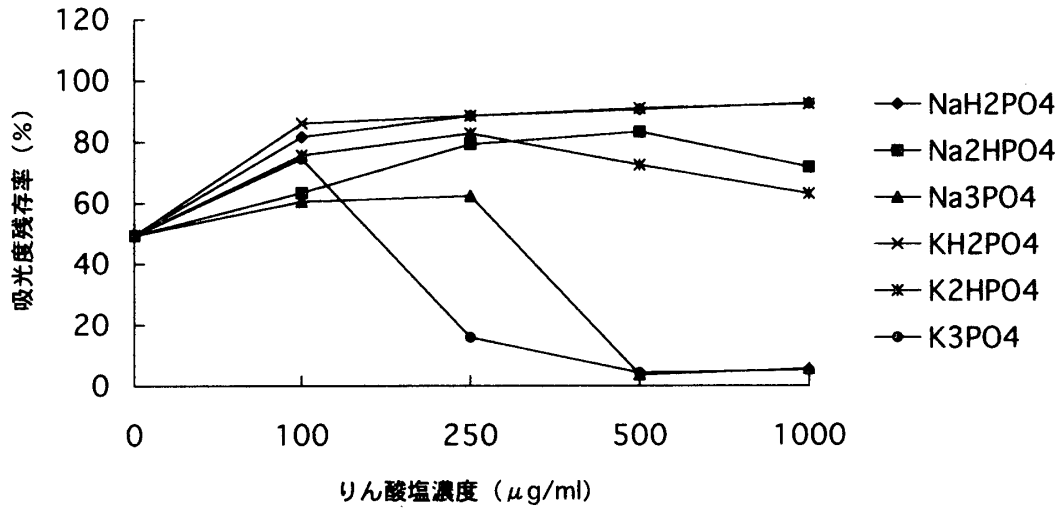


図9 塩化第二銅添加食用青色2号に対するりん酸塩の効果 (塩化第二銅 100 µg/ml、反応 24 時間後)

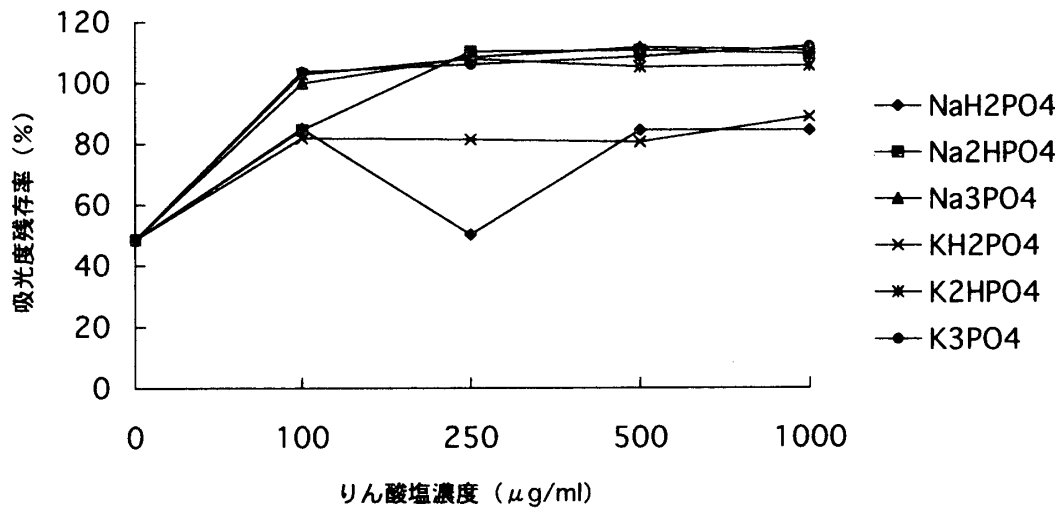


図10 塩化第二鉄添加食用赤色3号に対するりん酸塩の効果 (塩化第二鉄 100 µg/ml、反応 24 時間後)

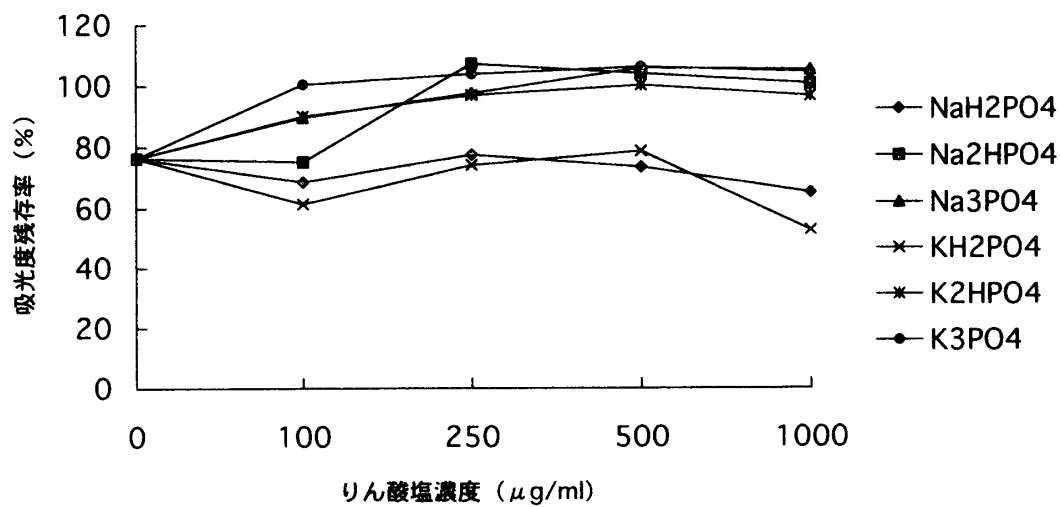


図11 塩化第二鉄添加食用赤色104号に対するりん酸塩の効果 (塩化第二鉄 100 µg/ml、反応 24 時間後)

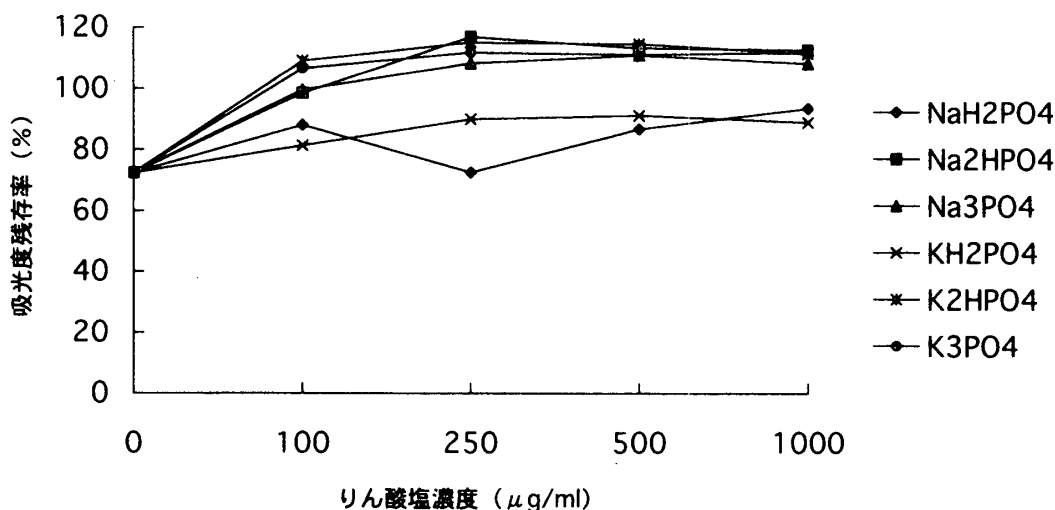


図12 塩化第二鉄添加食用赤色105号に対するりん酸塩の効果
(塩化第二鉄 100 µg/ml、反応 24 時間後)

添加系での反応 24 時間後の吸光度残存率は 1Na、1K で 92.8%、92.5%と回復が見られた。

次に鉄イオンの添加により影響を受けた赤色 3 号、104 号、105 号 (図 10~12) について検討した。これらの色素にりん酸塩を添加すると、2Na、3Na、2K、3K において効果が見られ、1000 µg/ml 添加により反応 24 時間後の吸光度残存率は赤色 3 号では、109.7%、110.9%、105.8%、112.1%を示した。赤色 104 号では、100.8%、105.4%、96.7%、104.6%を示した。また赤色 105 号では、112.7%、108.2%、111.5%、111.9%を示した。

次に、すざイオンの添加により色調変化がみられた 10 種の色素に対するりん酸の添加効果を検討した。黄色 4 号、5 号 (図 13、14)、赤色 102 号 (図 15)、赤色 2 号 (図 16)、赤色 40 号 (図 17) においては 6 種のりん酸塩添加で吸光度残存率は上昇し、回復傾向を示した。すなわち、黄色 5 号では 1Na、1K の 1000 µg/ml 添加で反応 24 時間後の吸光度残存率は各々 93.5%、93.1%と上昇し、同条件で黄色 4 号においても 89.3%、81.7%まで回復した。この黄色 4 号と 5 号においては、りん酸塩 6 種すべてに効果がみられ、特に黄色 4 号におけるりん酸塩の低濃度 (100 µg/ml、250 µg/ml) 添加系ではより効果的であった。赤色 102 号では、反応 4 時間までは 1K を 1000 µg/ml 添加すると吸光度残存率が 94.4%と特に効果を示したが、反応 24 時間後では 73.3%にとどまった。赤色 2 号、40 号では 6 種すべてのりん酸塩添加で効果が認められたものの、反応 24 時間後の吸光度残存率は最も高いものでそれぞれ 64.0%、109.6%であった。一方、赤色 3 号、104 号、105 号 (図 18~20) では、1Na、1K 添加ではほとんど効果がみられなかった。しかしながら赤色 3 号、105 号に対しては、3K の 1000 µg/ml 添加で反応 24 時間後の吸光度残存率は各々 88.1%、88.3%を示した。また、2Na、3Na、2K を 250、500、1000 µg/ml 添加した場合にもかなりの効果がみられた。赤色 104 号に対しては 2Na、2K 添加で特に効果がみられ、1000 µg/ml 添加系では 24 時間後の吸光度残存率も 94.7%、84.1%と回復した。また、3Na、3K 添加系では全ての濃度において効果があったが、低濃度のほうがより効果的であった。青色 1 号 (図 21)、青色 2 号 (図 22) では、りん酸塩全てにおいて添加効果が見られたが、3Na、3K においては低濃度添加系で効果がみられ、濃度増加に従い吸光度残存率が低下していくことが認

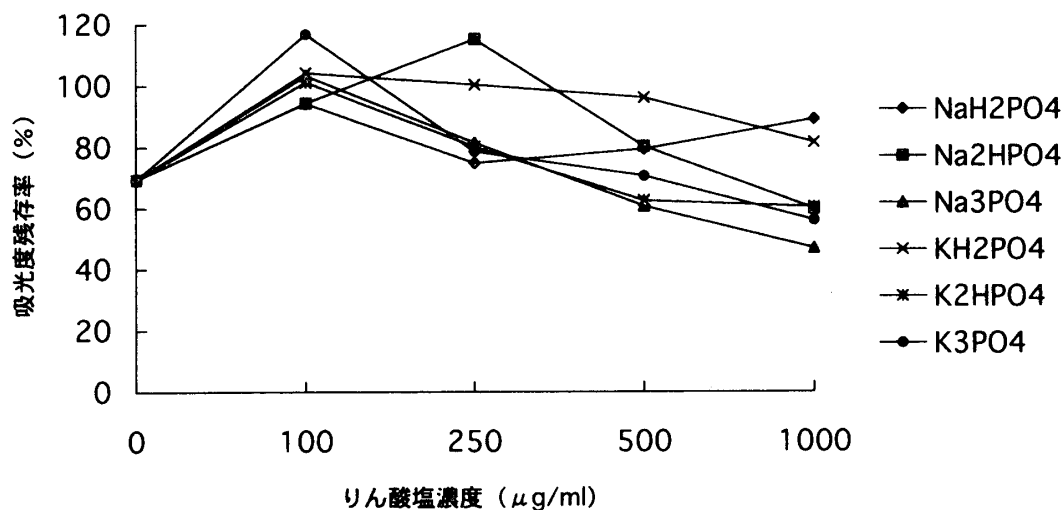


図13 塩化第一すず添加食用黄色4号に対するりん酸塩の効果
(塩化第一すず 100 µg/ml、反応 24 時間後)

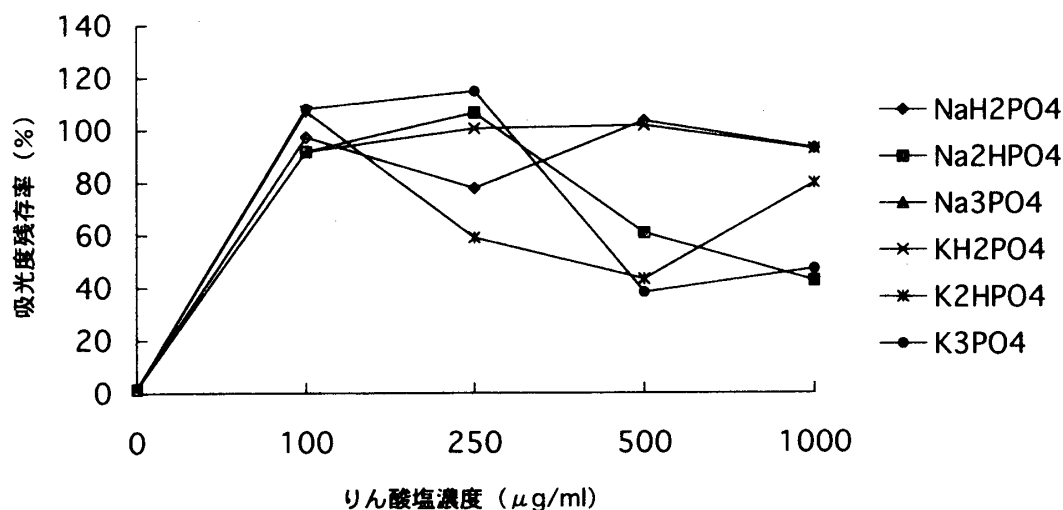


図14 塩化第一すず添加食用黄色5号に対するりん酸塩の効果
(塩化第一すず 100 µg/ml、反応 24 時間後)

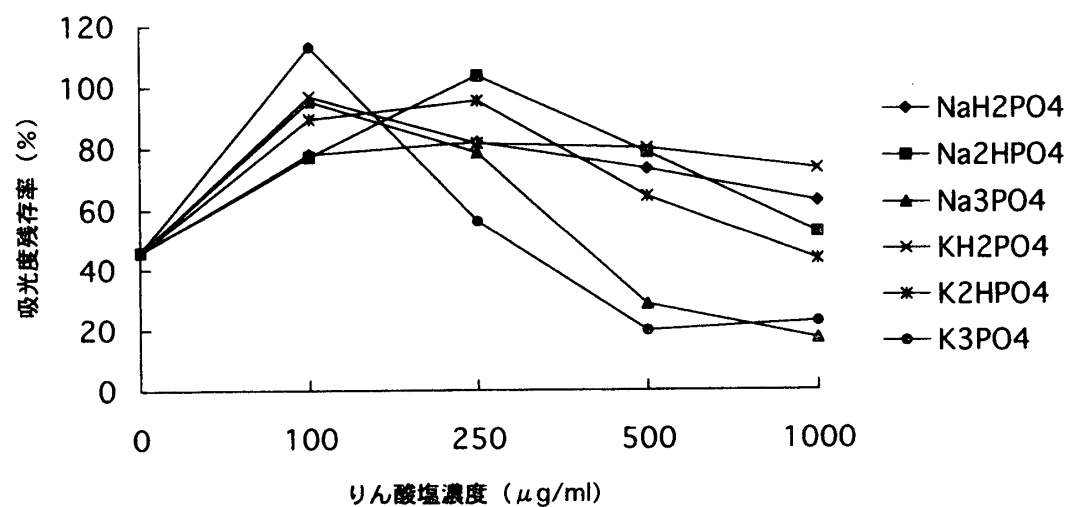


図15 塩化第一すず添加食用赤色102号に対するりん酸塩の効果
(塩化第一すず 100 µg/ml、反応 24 時間後)

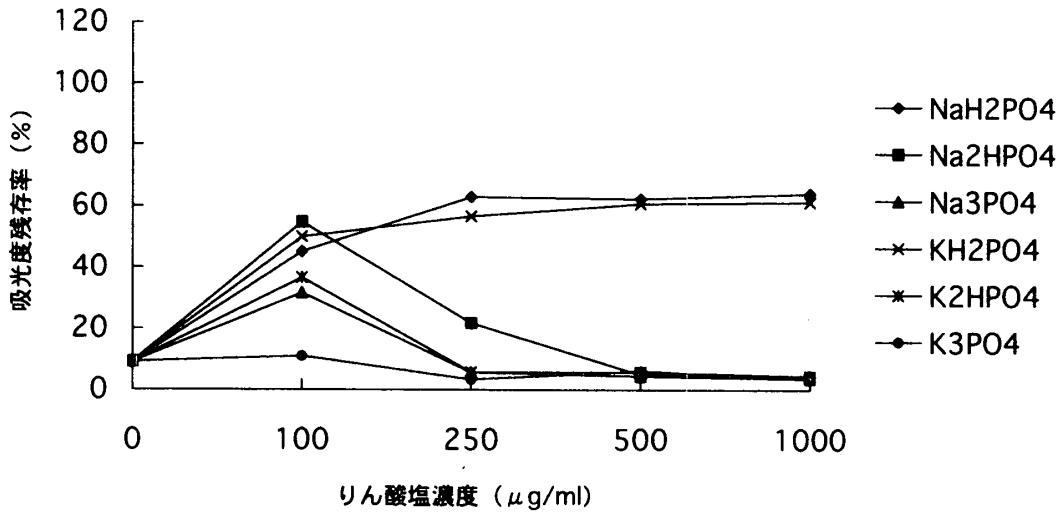


図 16 塩化第一すず添加食用赤色 2 号に対するりん酸塩の効果 (塩化第一すず 100 µg/ml、反応 24 時間後)

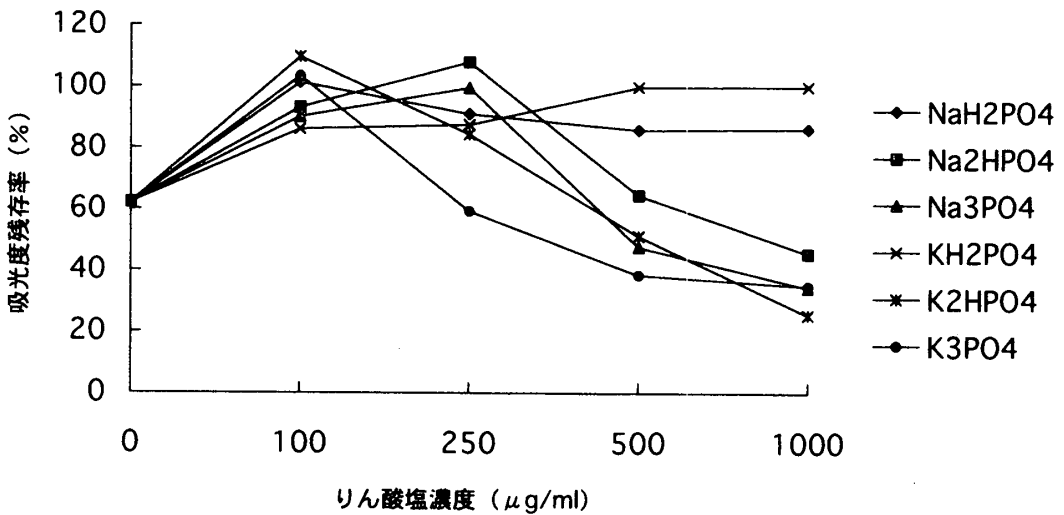


図 17 塩化第一すず添加食用赤色 40 号に対するりん酸塩の効果 (塩化第一すず 100 µg/ml、反応 24 時間後)

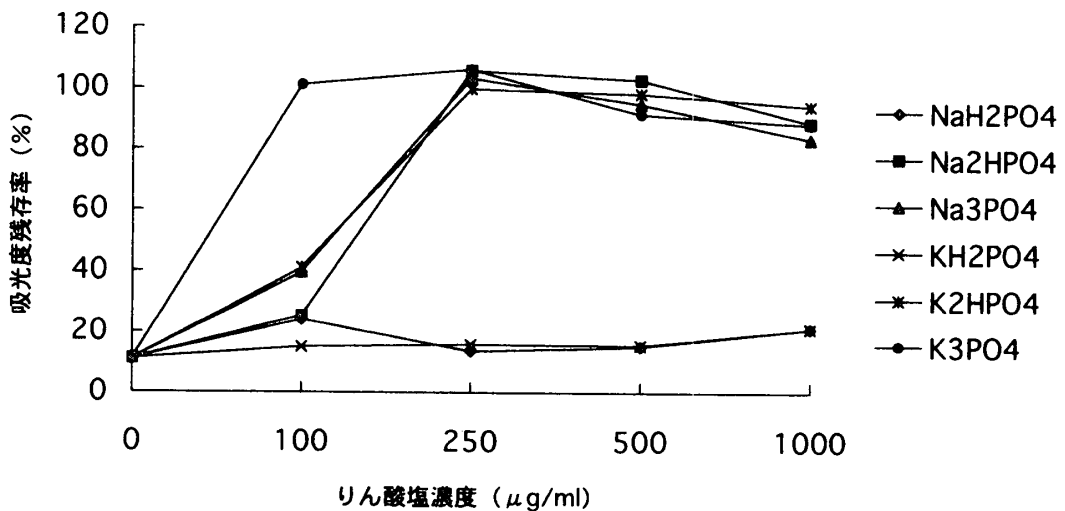


図 18 塩化第一すず添加食用赤色 3 号に対するりん酸塩の効果 (塩化第一すず 100 µg/ml、反応 24 時間後)

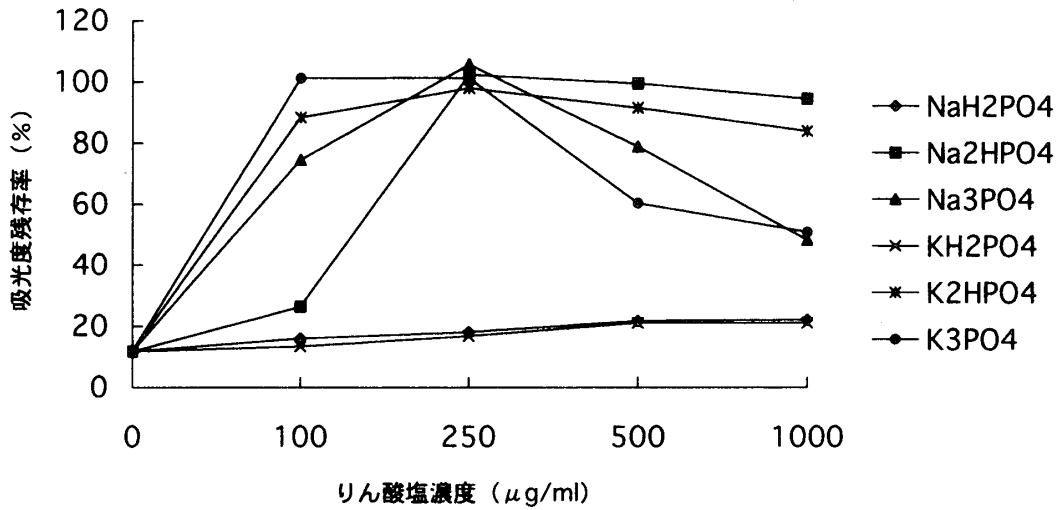


図19 塩化第一すず添加食用赤色104号に対するりん酸塩の効果 (塩化第一すず 100 µg/ml、反応 24 時間後)

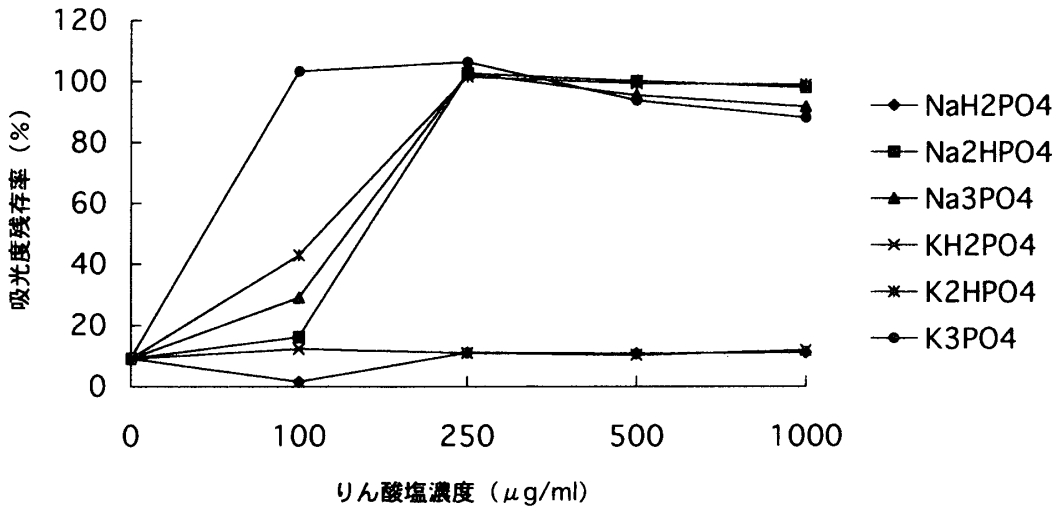


図20 塩化第一すず添加食用赤色105号に対するりん酸塩の効果 (塩化第一すず 100 µg/ml、反応 24 時間後)

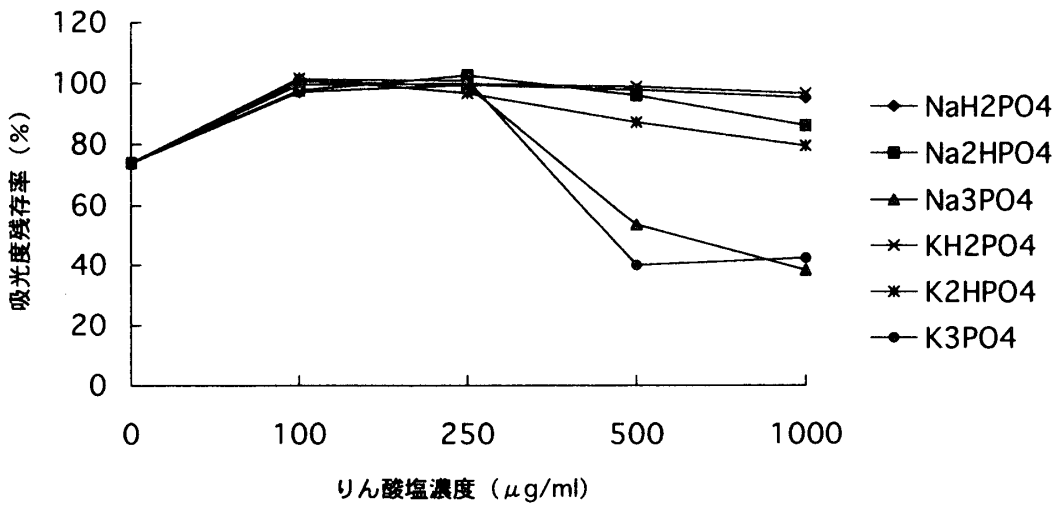


図21 塩化第一すず添加食用青色1号に対するりん酸塩の効果 (塩化第一すず 100 µg/ml、反応 24 時間後)

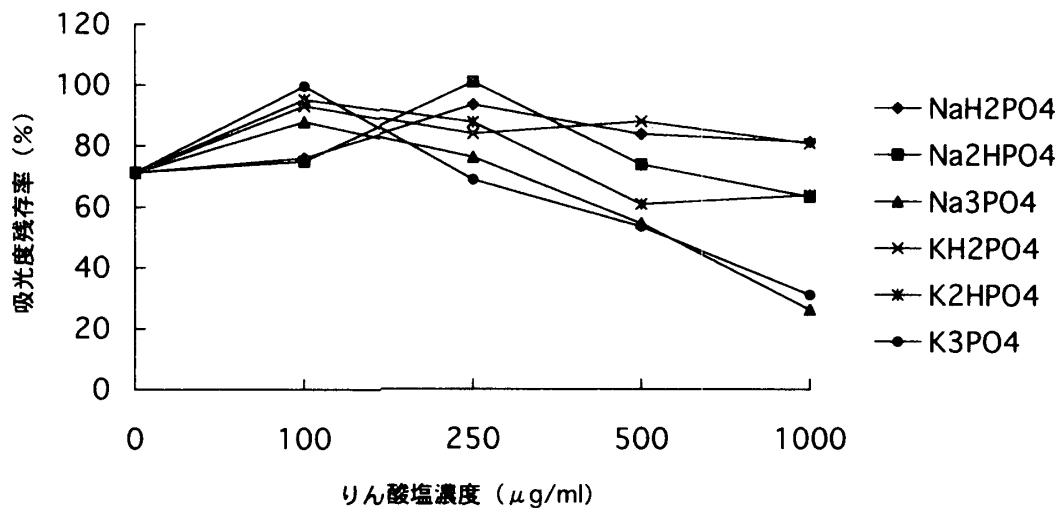


図 22 塩化第一すず添加食用青色 2 号に対するりん酸塩の効果
(塩化第一すず 100 µg/ml、反応 24 時間後)

められた。

次に、アルミニウムイオン添加により色調変化が見られた赤色 3 号 (図 23)、105 号 (図 24) および青色 2 号 (図 25) に対する 6 種のりん酸塩添加の効果を検討した。赤色 3 号に 2Na、3Na、2K、3K を添加すると、その濃度にかかわらず 24 時間後の吸光度残存率は 92.4~101.1% を示し回復効果が見られたが、1Na、1K 添加では 13.6~25.7% と効果は見られなかった。赤色 105 号では、2Na、3Na、2K の 250、500、1000 µg/ml 添加時と 3K の全ての添加濃度において吸光度残存率は 98.2~101.1% に回復したが、1Na、1K の全添加濃度および 2Na、3Na、2K の 100 µg/ml 添加時では 4.9~10.8% と効果は見られなかった。青色 2 号では全てのりん酸塩とも、全添加濃度で吸光度残存率は 36.9~70.8% を示し、効果はほとんどみられなかった。

以上の実験結果をまとめると、銅イオン添加で影響の見られた赤色 102 号と黄色 4 号、5 号においては、2Na、2K の添加濃度が高くなるにつれて吸光度残存率は回復した。青色 2 号においては、1Na、1K で添加効果がみられた。鉄イオン添加系で影響の見られた赤色 3 号、104 号、105 号に対して 2Na、2K を添加した場合、色調は回復した。また、すずイオン添加で影響の見られた赤色 102 号、40 号、2 号、黄色 4 号、5 号においては、2Na、3Na、2K、3K 添加で濃度が増すに従い吸光度残存率が上昇することを確認した。アルミニウムイオン添加で影響の見られた赤色 3 号、105 号、青色 2 号に対して 2Na、3Na、2K を添加した場合、添加濃度が高くなるほど効果があったが、3K を添加した場合には濃度に関係なく有効であった。このように、各種金属イオンの添加により生じたタール色素の退色・変色は、今回実験に供した 6 種のりん酸塩のうち、特に 2Na、2K の添加により極めて効果的に防止されており、その効果はすでに報告した EDTACa₂Na に代わる色素安定剤となりうる事が明かとなった。

実験に協力頂きました小原亜紀さん、森絵実子さん、山口千華さん、山道恵子さんに感謝します。

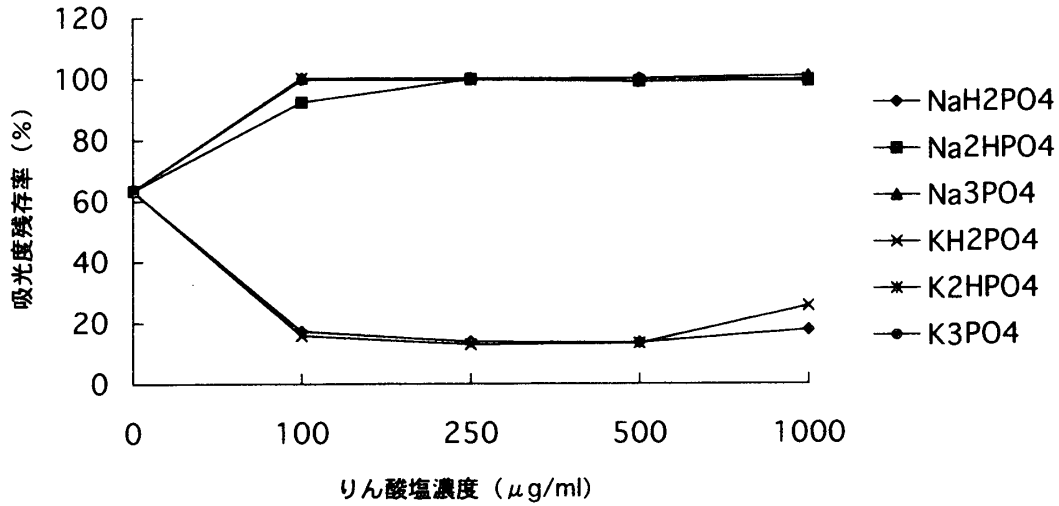


図 23 塩化アルミニウム添加食用赤色 3 号に対するりん酸塩の効果 (塩化アルミニウム 100 µg/ml、反応 24 時間後)

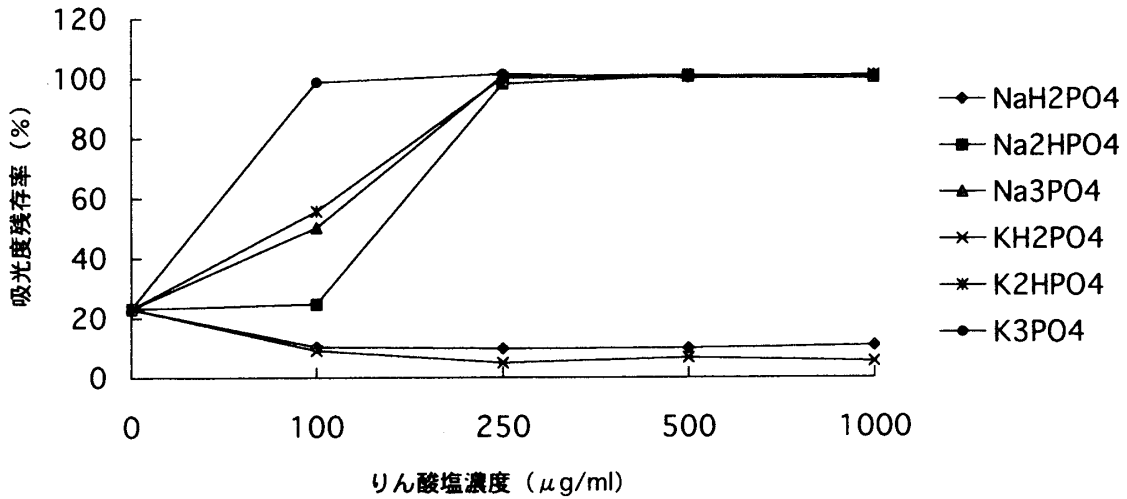


図 24 塩化アルミニウム添加食用赤色 105 号に対するりん酸塩の効果 (塩化アルミニウム 100 µg/ml、反応 24 時間後)

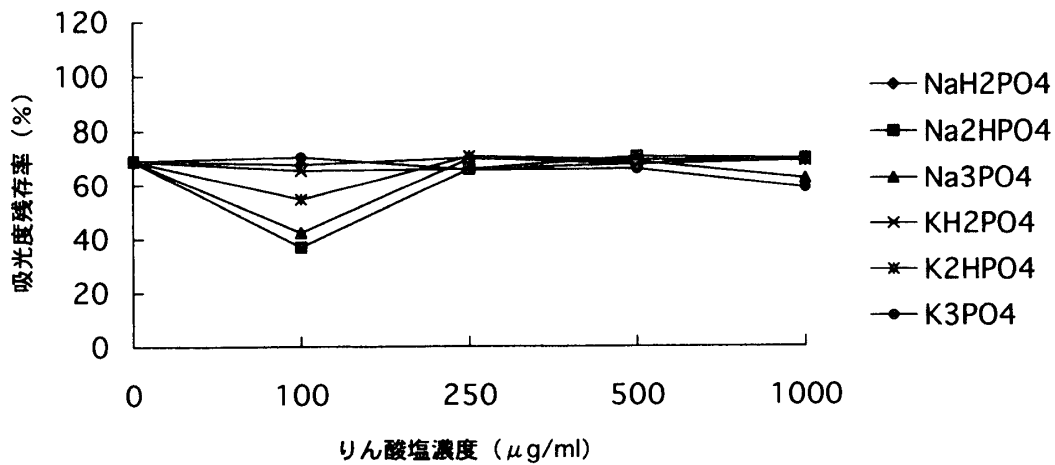


図 25 塩化アルミニウム添加食用青色 2 号に対するりん酸塩の効果 (塩化アルミニウム 100 µg/ml、反応 24 時間後)

IV. 参考文献

- 1) 日本薬学会編 (2000)：“衛生試験法・注解”、p 665、金原出版。
- 2) 藤井清次、林敏夫、慶田雅洋編 (1997)：“食品添加物ハンドブック (第二版)”、p 184、光生館。
- 3) 石館守三、鈴木郁生、谷村顕雄監修 (1999)：“第七版食品添加物公定書解説書”、D-661、廣川書店。
- 4) 神藤光野、打田良樹、柴田正、伊藤誉志男：日本家政学会関西支部第 13 回研究発表会講演要旨集、p 12 (1991)
- 5) 打田良樹、神藤光野：大阪樟蔭女子大学論集、35、111 (1998)。
- 6) 打田良樹、神藤光野：大阪樟蔭女子大学論集、36、91 (1999)。
- 7) 神藤光野、打田良樹：大阪樟蔭女子大学論集、38、101 (2001)。