

食用タール色素に関する研究 (VI)

—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 (3)—

神 藤 光 野
打 田 良 樹

I. 緒 言

現在我が国で使用許可されている食用タール色素は、構造的に分類するとアゾ系 5 種、キサンテン系 4 種、トリフェニルメタン系 2 種、インジゴイド系 1 種の 4 系統、計 12 種である。天然色素に比べ科学的に安定で、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)~9)}。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⁵⁾や各種アミノ酸⁶⁾、クエン酸⁷⁾、りん酸塩^{8),9)}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、前報^{8),9)}に続いてりん酸二水素アンモニウム、りん酸水素二アンモニウム、りん酸三アンモニウム、りん酸水素カルシウム、りん酸二水素カルシウム、りん酸三カルシウム等のりん酸塩を用い、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 赤色 3 号 赤色 40 号 赤色 102 号 赤色 104 号 赤色 105 号 赤色 106 号

黄色 4 号 黄色 5 号

青色 1 号 青色 2 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 (和光純薬工業株式会社)

りん酸二水素アンモニウム (特級品)

りん酸水素二アンモニウム (特級品)

りん酸三アンモニウム (3 水和物) (試薬品)

りん酸水素カルシウム (2水和物)	(特級品)
りん酸二水素カルシウム (1水和物)	(一級品)
りん酸三カルシウム	(化学用)

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。
- ・pH メーター (HORIBA 社製 F-22)

3) 実験溶液の調製

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、これをメスフラスコ中で精製水で 100ml とし (濃度 1000 $\mu\text{g/ml}$) 標準溶液とした。

③ りん酸塩標準溶液

りん酸二水素アンモニウム、りん酸水素二アンモニウム、りん酸三アンモニウムを各々 1000mg ずつ精秤し、メスフラスコ中にて精製水で 100ml (濃度 10000 $\mu\text{g/ml}$) とした。りん酸水素カルシウム、りん酸二水素カルシウム、りん酸三カルシウムは各々 200mg ずつを精秤し、メスフラスコ中にて精製水に溶解し、りん酸水素カルシウム、りん酸二水素カルシウムは 100ml (濃度 2000 $\mu\text{g/ml}$)、りん酸三カルシウムは 200ml (濃度 1000 $\mu\text{g/ml}$) とし、これらを標準溶液とした。

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 ② を 10ml 取り、精製水を少量加えた。次に ③ のりん酸二水素アンモニウム、りん酸水素二アンモニウム、りん酸三アンモニウムは 1、2.5、5、10ml ずつ、りん酸水素カルシウム、りん酸二水素カルシウムは、5、12.5、25、50ml ずつ、りん酸三カルシウムは、10、25、50ml ずつ加え最終濃度を 100、250、500、1000 $\mu\text{g/ml}$ の 4 段階とした。最後に 10ml の 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。ただしりん酸三カルシウムの 1000 $\mu\text{g/ml}$ については、りん酸三カルシウム 100mg を精秤し、これに ①、② を各 10ml ずつおよび精製水を加えて 100ml とした。

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、2、3、4、および 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。結果については、調製直後の食用タール色素のみの試験溶液の吸光度を初期吸光度として、一定時間経過後の吸光度を残存吸光度としその割合を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

本研究では、各金属イオンによる食用タール色素の退色、変色への 6 種のリン酸（リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸三アンモニウム、リン酸水素カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸三カルシウム）、（それぞれ $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ と示す）添加による効果について検討した。

最初に各色素に対する銅、鉄、すず、及びアルミニウム塩化物 100 $\mu\text{g/ml}$ 添加による影響を、図 1~4 に示した。なお各図においては赤色系色素を R-番号、黄色系を Y-番号、青色系を B-番号で示している。

銅イオン添加系（図 1）では、アゾ系色素である黄色 4 号、5 号、赤色 2 号、102 号で吸光度残存率が低下し、反応 24 時間後にはそれぞれ 82.0%、68.0%、27.5%、39.2% となり、インジゴイド系色素である青色 2 号でも反応 24 時間後の吸光度残存率が 81.6% に低下した。またアゾ系色素である赤色 40 号では反応 24 時間後の吸光度残存率が 94.3% と値に大きな変化はなかったが、肉眼的観察では変色がみられた。このように銅イオン添加によりアゾ系、インジゴイド系の色素では退色、変色反応を示したが、キサンテン系、トリフェニルメタン系の色素は比較的安定であった。

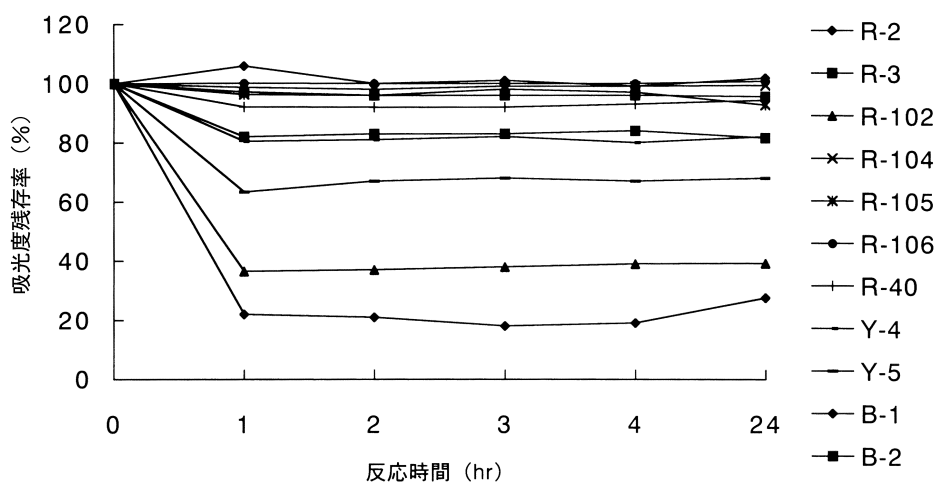


図 1 食用タール色素に対する塩化第二銅の影響

次に鉄イオン添加系（図2）では、キサントゲン系色素である赤色3号、105号が徐々に変化し、反応24時間後の吸光度残存率が80.1%、73.3%に低下した。赤色104号ではわずかに変化し、24時間後の吸光度残存率が91.3%となった。またインジゴイド系色素である青色2号も反応24時間後の吸光度残存率が75.2%と減少した。このように鉄イオンは赤色106号を除くキサントゲン系色素3種と青色2号で色調に変化を及ぼした。

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、変色が見られた。アゾ系である赤色2号とキサントゲン系である赤色3号、104号、105号は、すず添加と同時に色調変化し、図には示していないが、反応1時間後の吸光度残存率は各々28.6%、24.0%、28.5%、23.1%と著しく低下する。これら4種の実験系では反応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沈殿を生じた。更にアゾ系黄色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72.4%、4.2%、46.4%、

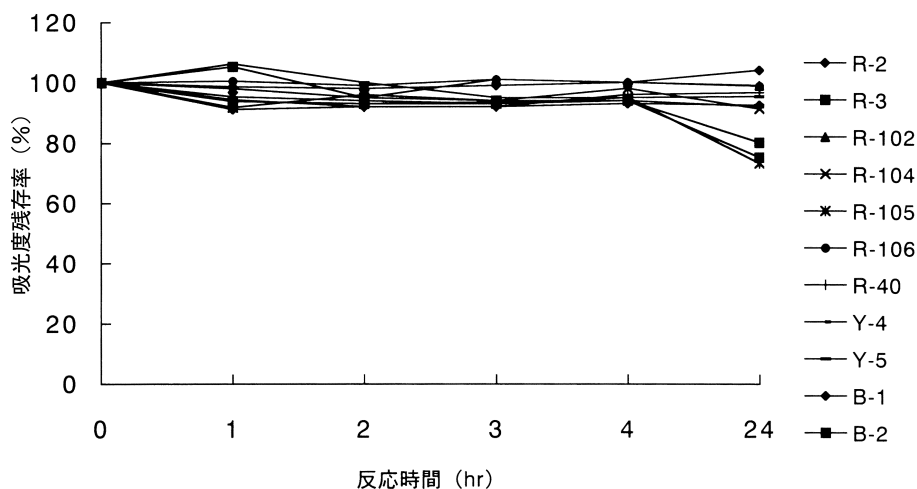


図2 食用タール色素に対する塩化第二鉄の影響

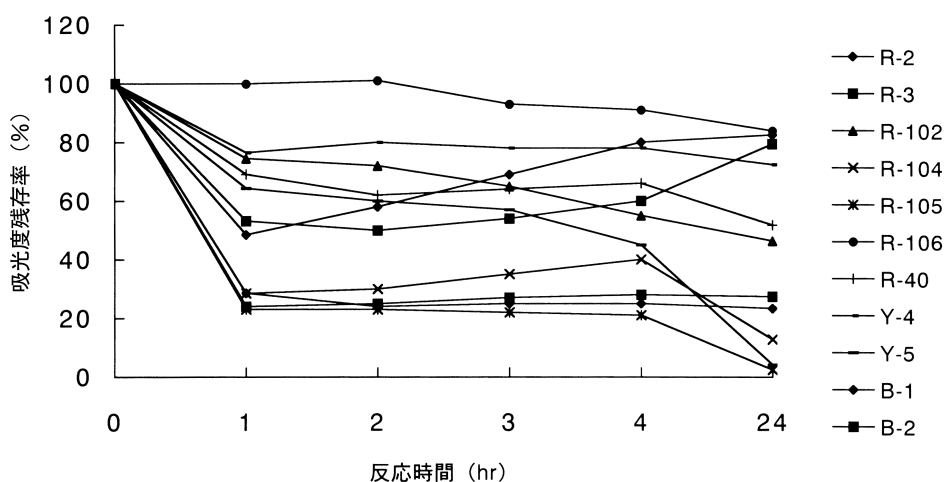


図3 食用タール色素に対する塩化第一すずの影響

51.8%となった。トリフェニルメタン系である青色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時間後において82.5%に低下する。また、インジゴイド系である青色2号の吸光度残存率も反応24時間後において79.4%に低下する。

アルミニウムイオン添加系(図4)ではキサントン系色素である赤色3号、105号に退色が見られ、うすいピンク色となった。反応24時間後の吸光度残存率は54.0%、59.4%に低下した。また赤色104号では、肉眼ではわかりにくいだが、24時間後の吸光度残存率は89.0%を示し、わずかに退色をした。アゾ系色素である赤色2号、40号でも、肉眼ではわかりにくいがわずかな退色を示し、反応24時間後の吸光度残存率は90.5%、86.5%であった。

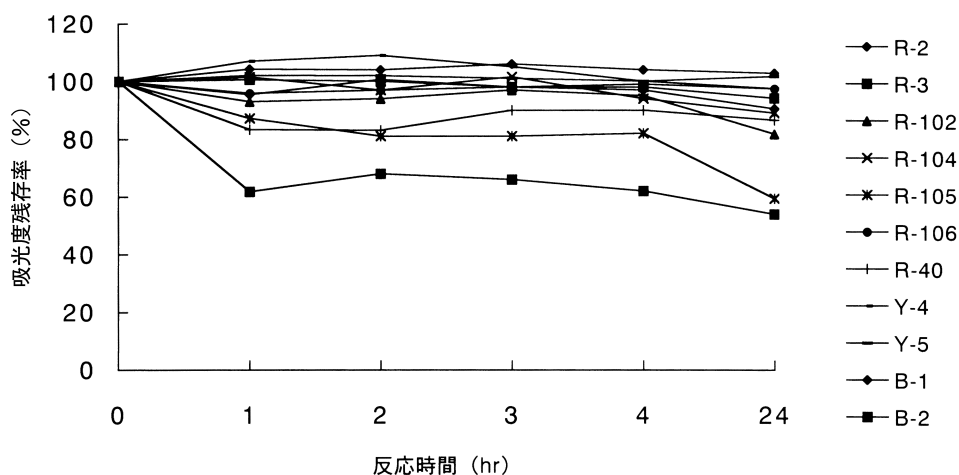


図4 食用タール色素に対する塩化アルミニウムの影響

以上の実験結果から、アゾ系色素の黄色4号、5号、赤色102号では、銅及びすずイオン添加により退色、変色反応を示し、赤色2号、40号は銅、すず及びアルミニウムイオン添加により退色、変色反応を示した。また、キサントン系色素の赤色3号、104号、105号は、鉄、すず、及びアルミニウムイオン添加により退色、変色反応を示した。トリフェニルメタン系色素の青色1号ではすずイオン添加でのみ退色、変色反応を示した。

そこで次に、各色素の退色、変色に対する6種のリン酸塩の添加効果を知るために、以下の検討を行った。すなわち、銅、鉄、すず、及びアルミニウム塩化物 $100 \mu\text{g/ml}$ 、及び6種のリン酸を最終濃度 100、250、500、 $1000 \mu\text{g/ml}$ を含む各色素溶液の吸光度を経時的に測定した。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、青色2号に対する6種のリン酸塩の添加効果について検討した。アゾ系である黄色4号(図5)で24時間後の吸光度残存率を見ると、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ では全ての濃度において回復効果が見られた。 CaHPO_4 では $250 \mu\text{g/ml}$ 添加から回復効果が見られ、 $1000 \mu\text{g/ml}$ 添加では 110.8% となった。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ では $1000 \mu\text{g/ml}$ 添加のみ回復効果が見られた。黄色5号(図6)で24時間後の吸光度残存率を見ると、黄色4号と同様に $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ではすべての濃度において回復効果が見られた。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 添加系では、 $1000 \mu\text{g/ml}$ 添加では 90.2% となった。 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、

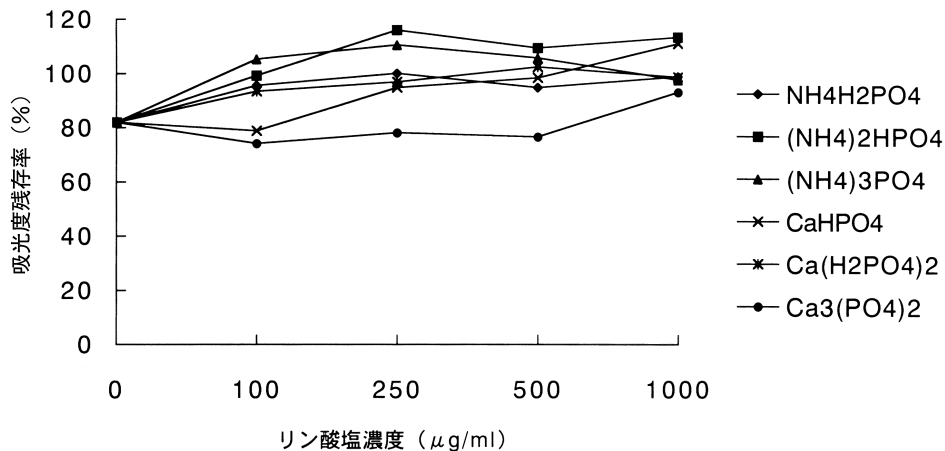


図5 塩化第二銅添加食用黄色4号に対するリン酸塩の効果
(塩化第二銅 100 µg/ml、反応 24 時間後)

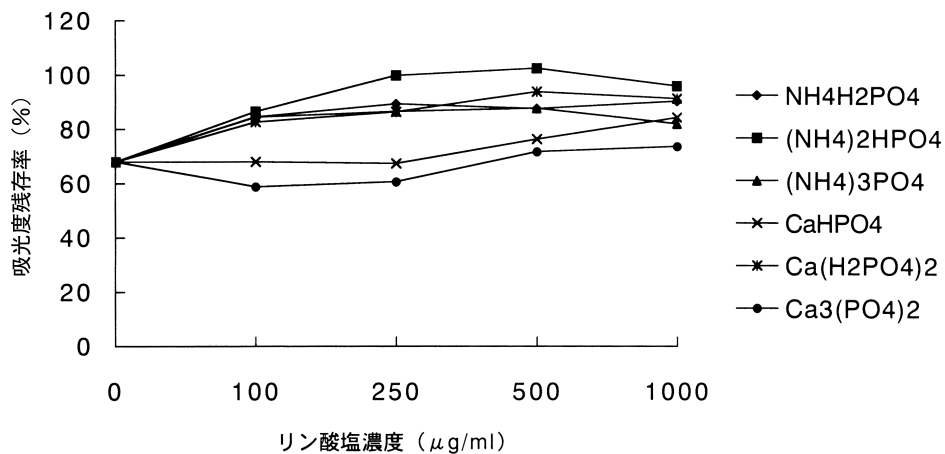


図6 塩化第二銅添加食用黄色5号に対するリン酸塩の効果
(塩化第二銅 100 µg/ml、反応 24 時間後)

Ca(H₂PO₄)₂では、500 µg/ml 添加でそれぞれ 102.3%、87.7%、93.7%と特に強い回復効果を示した。CaHPO₄、Ca₃(PO₄)₂では、500 µg/ml 以上の高濃度から回復効果が見られ、1000 µg/ml 添加ではそれぞれ 84.2%、73.6%となった。赤色2号(図7)で24時間後の吸光度残存率を見ると、NH₄H₂PO₄、(NH₄)₂HPO₄、Ca(H₂PO₄)₂では高濃度になる程徐々に回復効果を示し、1000 µg/ml 添加で44.6%、87.6%、85.7%にまで回復した。(NH₄)₃PO₄では250 µg/ml 添加で69.7%にまで回復したが、それ以上の高濃度添加では吸光度残存率はかえって低下した。CaHPO₄では、500 µg/ml 添加から回復効果が見られ、1000 µg/ml 添加では69.1%まで回復した。赤色102号(図8)で24時間後の吸光度残存率を見ると、NH₄H₂PO₄、CaHPO₄、Ca(H₂PO₄)₂では低濃度から徐々に回復効果が見られ、1000 µg/ml 添加ではそれぞれ71.5%、77.3%、90.3%にまで回復した。(NH₄)₂HPO₄では500 µg/ml 添加で吸光度残存率は101.9%にまで回復したが、1000 µg/ml 添加では95.9%となった。(NH₄)₃PO₄では250 µg/ml 添加で82.3%にまで回復したが、それ以上の高濃度では徐々に吸光度残存率は低下し、1000 µg/ml 添加では67.7%となっ

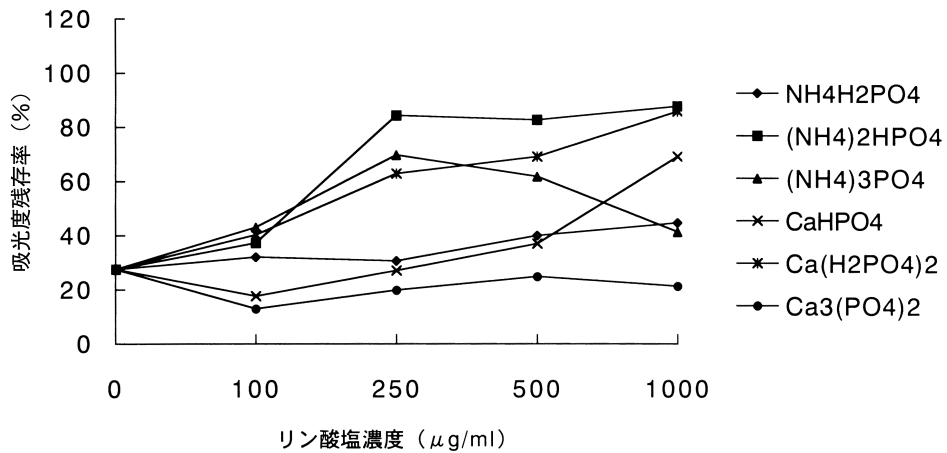


図7 塩化第二銅添加食用赤色2号に対するリン酸塩の効果 (塩化第二銅 100 µg/ml、反応 24 時間後)

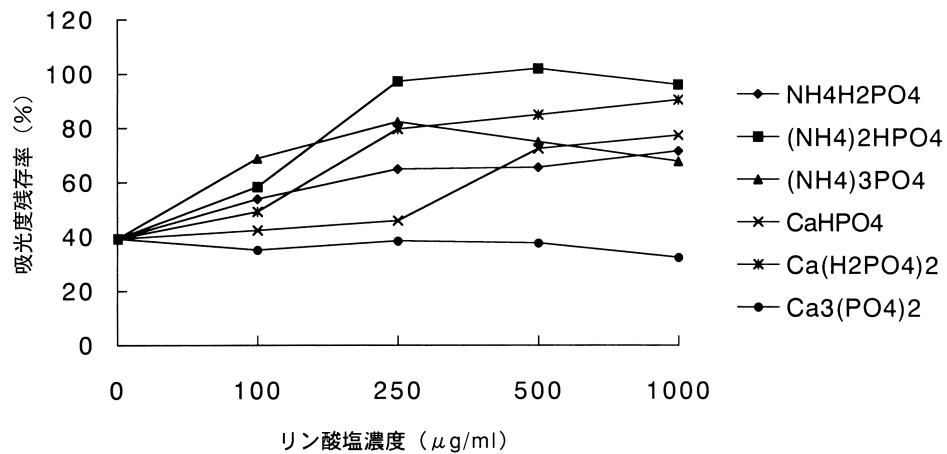


図8 塩化第二銅添加食用赤色102号に対するリン酸塩の効果 (塩化第二銅 100 µg/ml、反応 24 時間後)

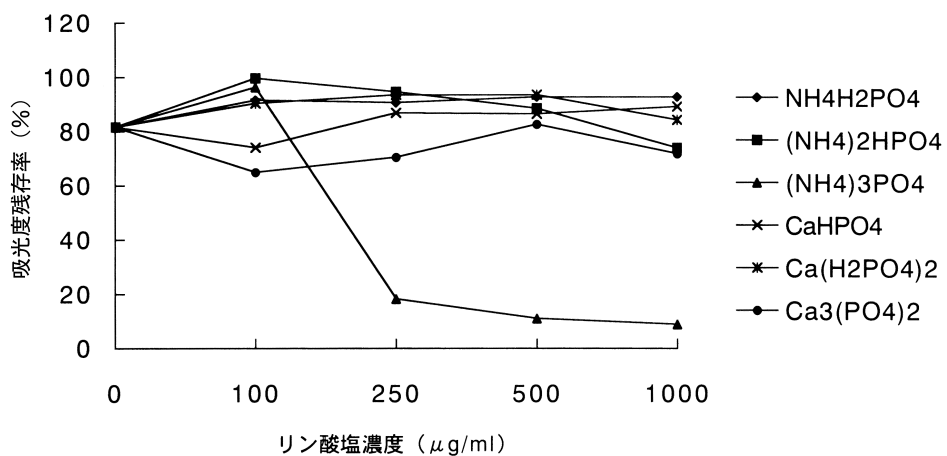


図9 塩化第二銅添加食用青色2号に対するリン酸塩の効果 (塩化第二銅 100 µg/ml、反応 24 時間後)

た。インジゴイド系である青色 2 号 (図 9) で 24 時間後の吸光度残存率を見ると、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ では全ての濃度において回復効果が見られた。 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ では 100g/ml の低濃度添加ではそれぞれ 99.6%、96.2%と回復効果が見られたが、250 $\mu\text{g/ml}$ 以上の添加では $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ は徐々に、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ では急激に吸光度残存率が低下した。 CaHPO_4 では 250 $\mu\text{g/ml}$ 以上の添加から回復効果が見られた。 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ では全ての濃度において回復効果が見られたが、1000 $\mu\text{g/ml}$ 添加では吸光度残存率はやや低下した。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ では、500g/ml 添加でのみ吸光度残存率は 82.5% になった。以上の結果より、黄色 4 号、5 号においては $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ で安定した回復効果が見られたが、黄色 5 号では低濃度よりも高濃度の方が強い回復効果が見られた。 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ では低濃度ではあまり回復効果が得られず、 CaHPO_4 では 250 $\mu\text{g/ml}$ から、また $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ では黄色 4 号で 1000 $\mu\text{g/ml}$ 、黄色 5 号で 500 $\mu\text{g/ml}$ から回復効果が見られた。赤色 2 号、102 号で $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ で低濃度から徐々に回復し、高濃度になるほど強い回復効果が見られた。 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ では 250 $\mu\text{g/ml}$ で強い回復効果が見られたが、それ以上の濃度では回復効果は低下した。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ では効果が見られなかった。青色 2 号で $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ では全ての濃度において回復効果が見られたが、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ は低濃度で、また CaHPO_4 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ では高濃度で強い回復効果が見られた。この事から $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ は銅イオン添加により退色、変色が見られたアゾ系の色素に添加するとその濃度に関わらず、全ての濃度において回復効果が見られ、優れた退色、変色防止効果を有する事が認められた。

鉄イオンの添加により影響を受けたキサンテン系色素の赤色 3 号、104 号、105 号およびインジゴイド系色素の青色 2 号について検討した。キサンテン系である赤色 3 号 (図 10) においては、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ および $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 以外の添加物の全濃度で添加直後から吸光度残存率は上昇したが、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ については、反応溶液は鉄イオンの影響と思われるオレンジがかった色に変色した。1000 $\mu\text{g/ml}$ については、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 添加系以外で回復を示した。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ では、1000 $\mu\text{g/ml}$ 添加系の吸光度残存率は 85.1% に上昇したが、250 $\mu\text{g/ml}$ 、500 $\mu\text{g/ml}$ の中濃度添加では退色した。 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ では、高濃度になるにつれて退色を示した。同じくキサンテン系の色素である赤色 104 号 (図 11) においては、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ では全ての濃度で吸光度残存率が上昇した。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 添加系では、吸光度残存率は低下し、特に 250 $\mu\text{g/ml}$ 添加では一番低く 64.9% の数値を示した。また $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 添加系では、吸光度残存率は全添加濃度で低下した。この傾向は高濃度になるにつれて顕著になり退色を示した。赤色 105 号 (図 12) においては、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ で全濃度で添加効果が観察された。一方 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ では、1000 $\mu\text{g/ml}$ 添加で 86.6% まで回復した。 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ では 100 $\mu\text{g/ml}$ 添加でも吸光度残存率は低下し、濃度が高くなるにつれてさらに低くなった。インジゴイド系色素の青色 2 号 (図 13) については、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 添加系で吸光度残存率は回復を示した。 CaHPO_4 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ では 500 $\mu\text{g/ml}$ 、1000 $\mu\text{g/ml}$ では回復を示したが、100 $\mu\text{g/ml}$ 、250 $\mu\text{g/ml}$ では退色がみられた。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ では全ての濃度で退色し、低濃度では 58.2% と一番低下した。以

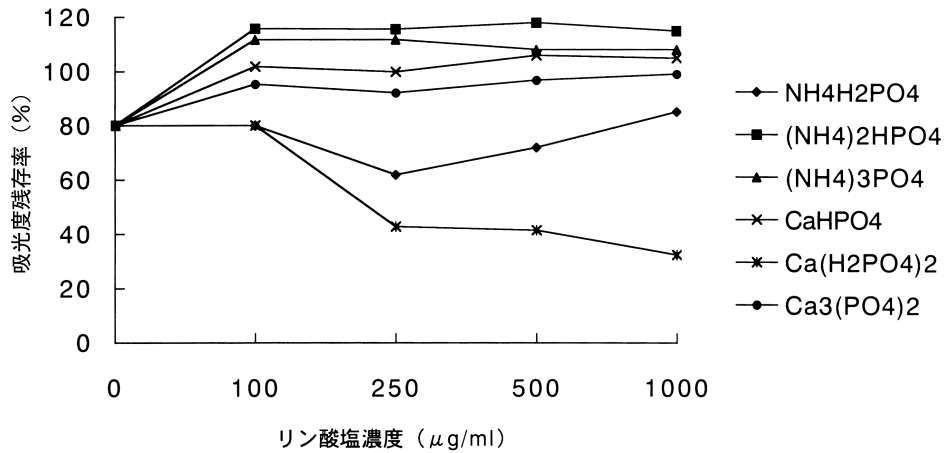


図10 塩化第二鉄添加食用赤色3号に対するリン酸塩の効果
(塩化第二鉄 100 μg/ml、反応 24 時間後)

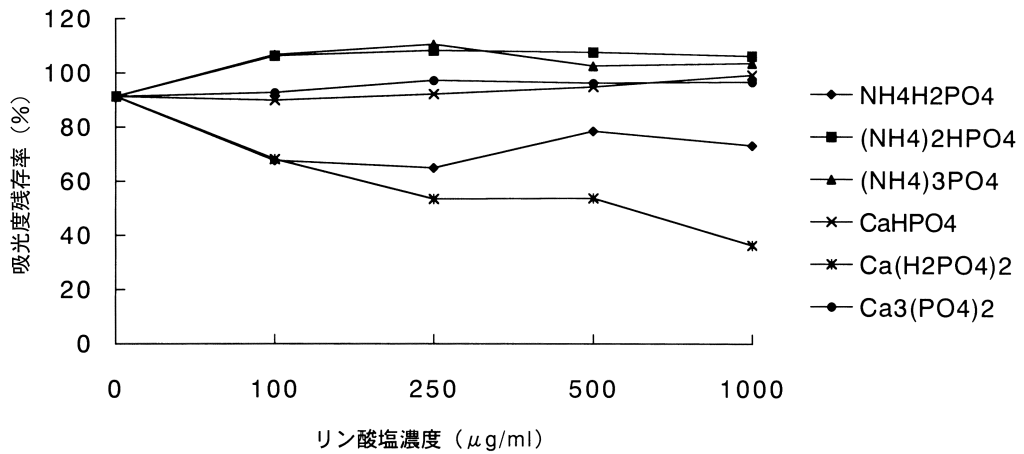


図11 塩化第二鉄添加食用赤色104号に対するリン酸塩の効果
(塩化第二鉄 100 μg/ml、反応 24 時間後)

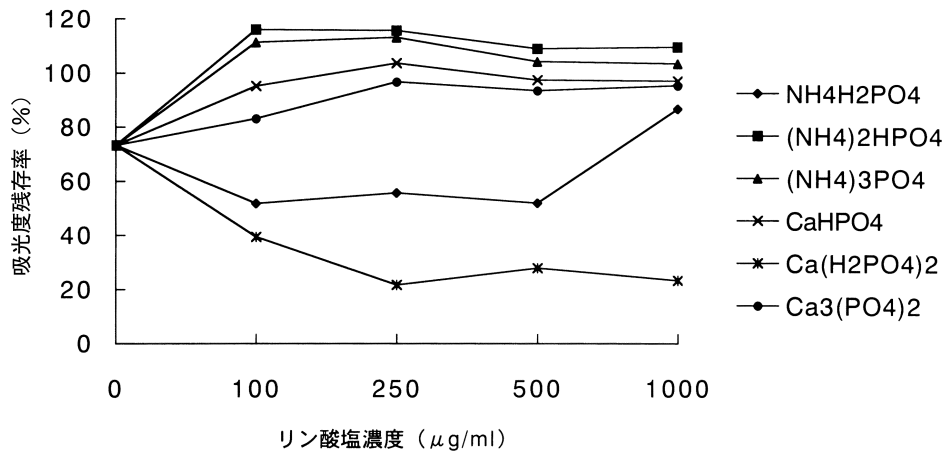


図12 塩化第二鉄添加食用赤色105号に対するリン酸塩の効果
(塩化第二鉄 100 μg/ml、反応 24 時間後)

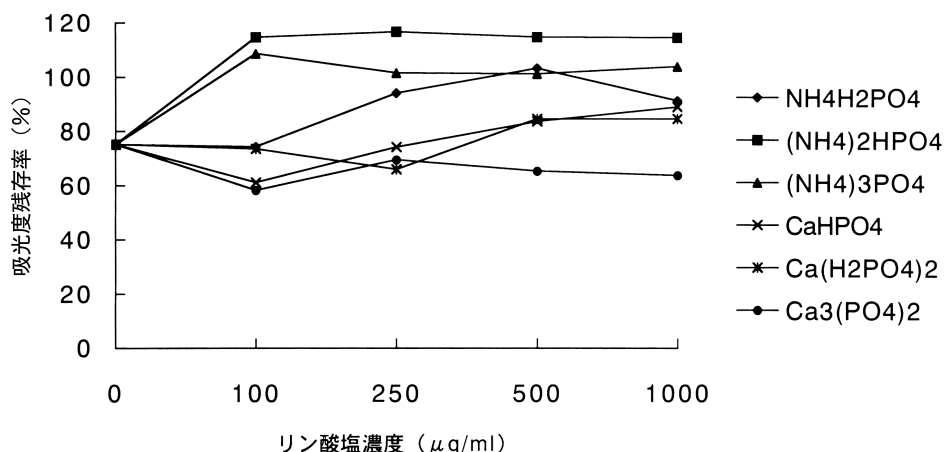


図13 塩化第二鉄添加食用青色2号に対するリン酸塩の効果
(塩化第二鉄 100 μg/ml、反応 24 時間後)

上の結果をまとめると、鉄イオンの添加で影響のみられたキサンテン系の赤色3号、104号、105号においては、NH₄H₂PO₄、Ca(H₂PO₄)₂以外で回復がみられた。インジゴイド系の青色2号においては、(NH₄)₂HPO₄、(NH₄)₃PO₄を添加した場合と、NH₄H₂PO₄、CaHPO₄、Ca(H₂PO₄)₂を高濃度添加した場合に回復がみられることが明らかとなった。

次にすずイオンの添加により色調変化がみられた10種の色素に対するリン酸塩の添加効果を検討した。アゾ系色素である黄色4号(図14)においては、すべてのリン酸塩の全濃度で添加効果が見られた。1000 μg/ml添加系の吸光度残存率は、90.3%、93.4%、100.7%、89.8%、90.1%、97.2%を示し、回復した。特に(NH₄)₃PO₄の1000 μg/ml添加では吸光度残存率は100.7%と高い値を示し、全濃度の中でも特に添加効果があった。黄色5号(図15)では、NH₄H₂PO₄、CaHPO₄、Ca₃(PO₄)₂では1000 μg/ml添加の吸光度残存率は98.4%、89.4%、96.6%を示し、ほぼ元の色に戻った。(NH₄)₂HPO₄添加系では吸光度残存率は回復したものの、濃度増加に従い低下し、それぞれ106.2%、72.9%、60.9%、48.3%となった。なお、250、500、1000 μg/ml添加系では変色傾向を示した。赤色40号(図16)においては、NH₄H₂PO₄、Ca(H₂PO₄)₂、Ca₃(PO₄)₂ではすべての濃度で添加効果が見られた。1000 μg/mlの吸光度残存率は、各々116.6%、86.8%、111.9%を示しほぼ元の色に戻った。(NH₄)₂HPO₄、(NH₄)₃PO₄、CaHPO₄では低濃度添加でやや効果が見られ、100 μg/ml添加の24時間後の吸光度残存率は、各々108.7%、91.3%、100.0%を示した。赤色102号(図17)においてNH₄H₂PO₄、CaHPO₄、Ca(H₂PO₄)₂、Ca₃(PO₄)₂では、すべての添加濃度において効果が見られた。1000 μg/mlの吸光度残存率は、各々71.2%、84.4%、67.1%、101.6%を示した。(NH₄)₂HPO₄、(NH₄)₃PO₄においては低濃度で添加効果が見られ、100 μg/mlの吸光度残存率は各々117.0%、101.6%と高い値を示した。一方、キサンテン系である赤色3号(図18)では(NH₄)₂HPO₄、(NH₄)₃PO₄においては全ての濃度で、CaHPO₄、Ca₃(PO₄)₂では100 μg/ml添加を除く濃度で効果が見られ、1000 μg/mlの吸光度残存率は、99.2%、102.6%、98.4%、99.7%を示した。赤色104号(図19)では、(NH₄)₂HPO₄、(NH₄)₃PO₄、Ca₃(PO₄)₂においては全ての添加濃度で、また、CaHPO₄

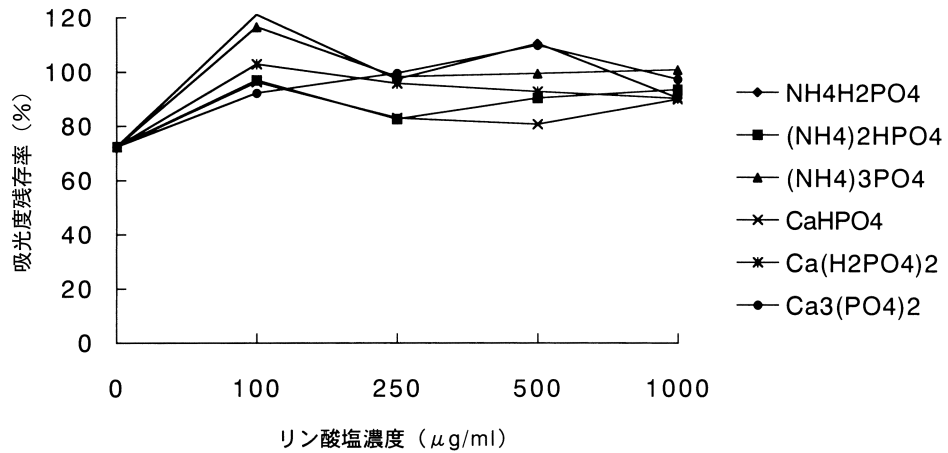


図 14 塩化第一不加水添加食用黄色 4 号に対するリン酸塩の効果 (塩化第一不加水 100 μg/ml、反応 24 時間後)

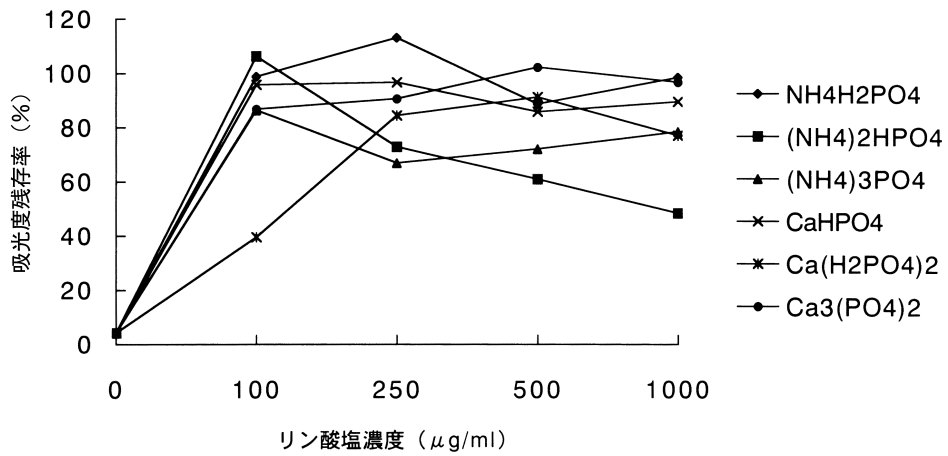


図 15 塩化第一不加水添加食用黄色 5 号に対するリン酸塩の効果 (塩化第一不加水 100 μg/ml、反応 24 時間後)

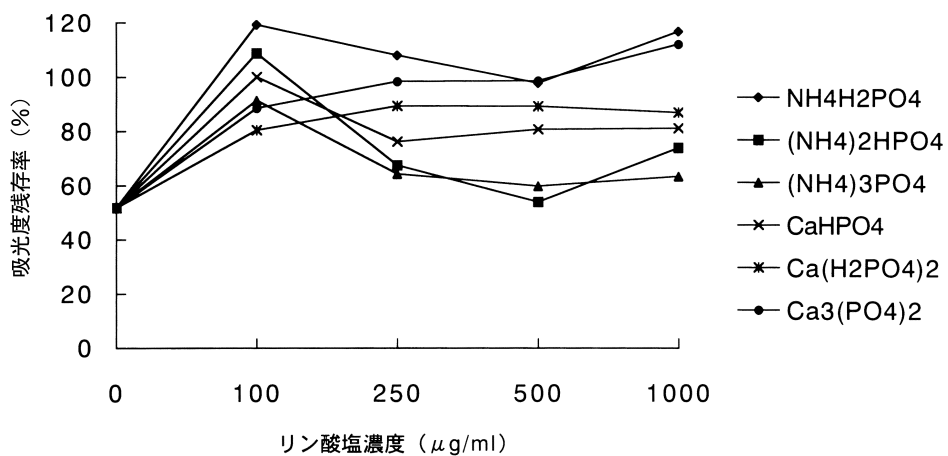


図 16 塩化第一不加水添加食用赤色 40 号に対するリン酸塩の効果 (塩化第一不加水 100 μg/ml、反応 24 時間後)

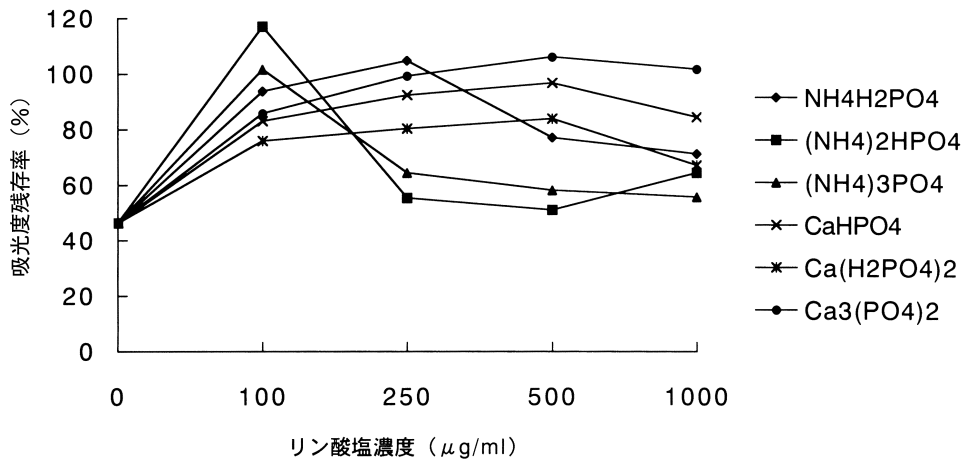


図 17 塩化第一不加水添加食用赤色 102 号に対するリン酸塩の効果 (塩化第一不加水 100 µg/ml、反応 24 時間後)

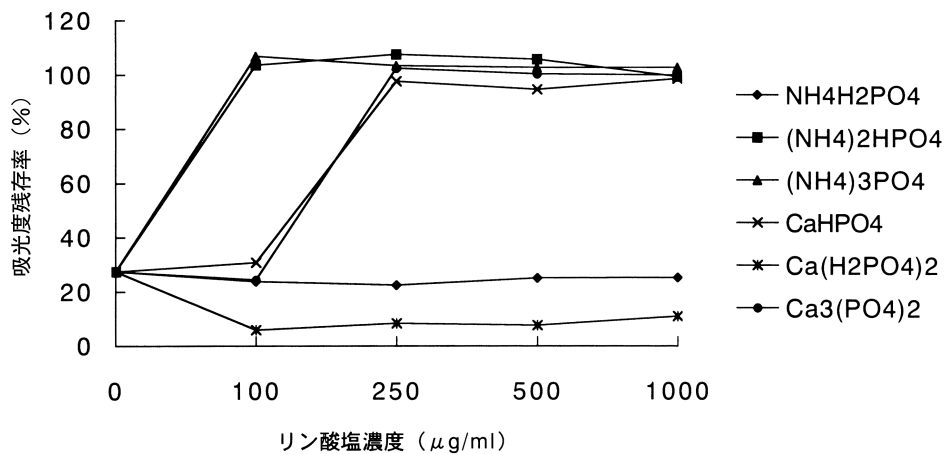


図 18 塩化第一不加水添加食用赤色 3 号に対するリン酸塩の効果 (塩化第一不加水 100 µg/ml、反応 24 時間後)

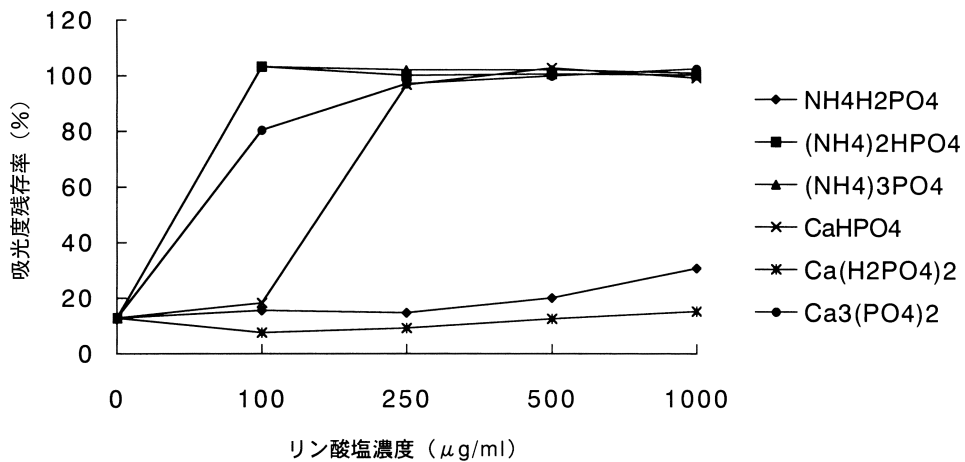


図 19 塩化第一不加水添加食用赤色 104 号に対するリン酸塩の効果 (塩化第一不加水 100 µg/ml、反応 24 時間後)

では $100 \mu\text{g}/\text{ml}$ 添加を除く濃度で添加効果が見られ、 $1000 \mu\text{g}/\text{ml}$ の吸光度残存率は 100.1%、100.8%、102.3%、99.0%を示した。赤色 105 号 (図 20) では、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 CaHPO_4 においては全ての濃度で、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ では $100 \mu\text{g}/\text{ml}$ 添加を除く濃度で効果が見られ、 $1000 \mu\text{g}/\text{ml}$ の吸光度残存率は 100.6%、102.5%、99.2%、98.7%を示した。以上の 3 種の色素はリン酸塩添加によりかなり色調が回復したが、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ では全濃度において添加効果が見られなかった。トリフェニルメタン系である青色 1 号 (図 21) においては、すべてのリン酸塩のすべての添加濃度において効果が見られ、 $1000 \mu\text{g}/\text{ml}$ の吸光度残存率は 95.5%、97.0%、99.7%、97.6%、101.3%、105.1%と回復し、元の色とほぼ同程度の色調を示した。アゾ系である赤色 2 号 (図 22) では、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ではすべての濃度において添加効果が見られ、 $1000 \mu\text{g}/\text{ml}$ 添加の 24 時間後の吸光度残存率は 68.3%、54.4%を示した。 CaHPO_4 では $100 \mu\text{g}/\text{ml}$ 添加で効果が見られ、吸光度残存率は 48.4%を示した。しかし、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ では全濃度において添加効果が見られなかった。インジゴイド系である青色 2 号 (図 23) においては、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ では $1000 \mu\text{g}/\text{ml}$ 添加系の吸光度残存率は 86.8%、99.5%、83.9%を示し、ほぼ元の色に戻った。 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ では $100 \mu\text{g}/\text{ml}$ 添加系で効果が見られ、吸光度残存率は 100.0%を示した。また CaHPO_4 では添加濃度の増加に従い吸光度残存率が低下し、吸光度残存率は 89.0%、87.8%、83.2%、79.6%と徐々に低下した。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 添加ではすべての濃度でほぼ添加効果が見られ、 $1000 \mu\text{g}/\text{ml}$ の吸光度残存率は 89.4%と回復し、ほぼ元の色に戻った。以上の結果から、すずイオンの添加により影響のみられたアゾ系色素である黄色 4 号は、すべてのリン酸塩の全濃度で添加効果が見られた。黄色 5 号では、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ではすべての濃度で添加効果があり、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ では低濃度ほど添加効果が見られた。アゾ系である赤色 2 号、赤色 40 号、インジゴイド系である青色 2 号では、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、さらに赤色 40 号では $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ のすべての濃度で効果が見られ、赤色 2 号の CaHPO_4 、赤色 40 号の $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、

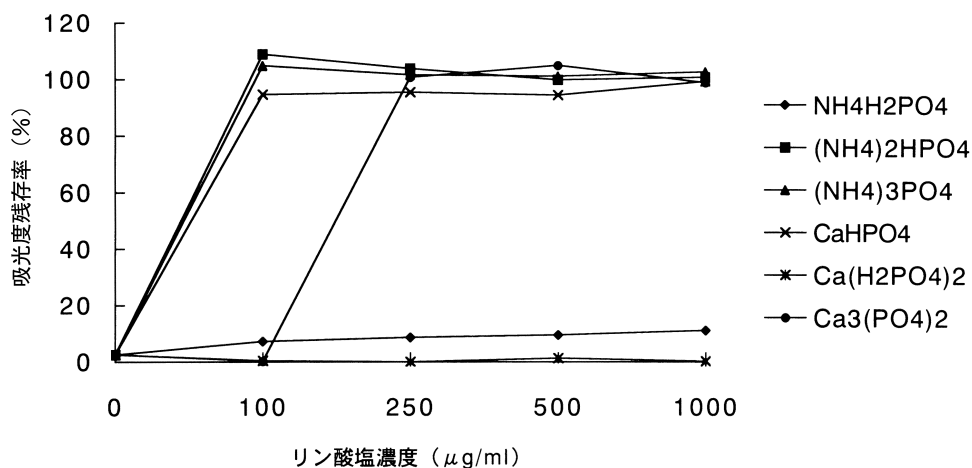


図 20 塩化第一すず添加食用赤色 105 号に対するリン酸塩の効果 (塩化第一すず $100 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、反応 24 時間後)

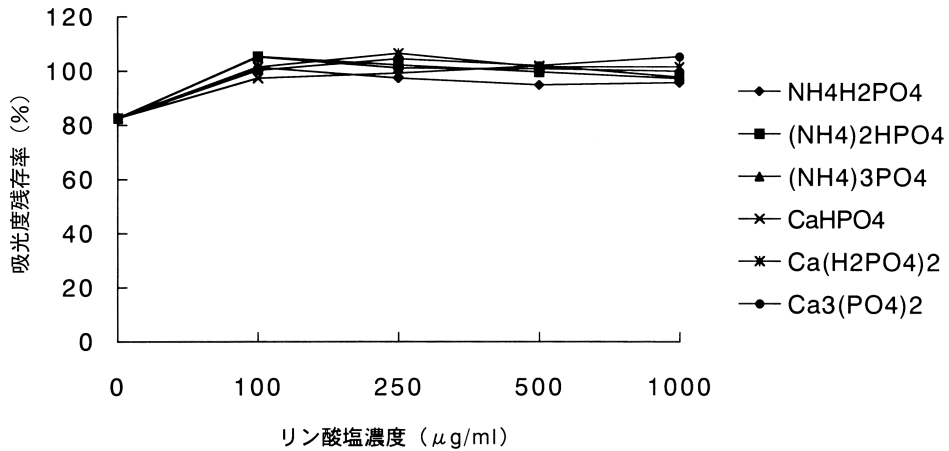


図 21 塩化第一不す添加食用青色 1 号に対するリン酸塩の効果 (塩化第一不す 100 μg/ml、反応 24 時間後)

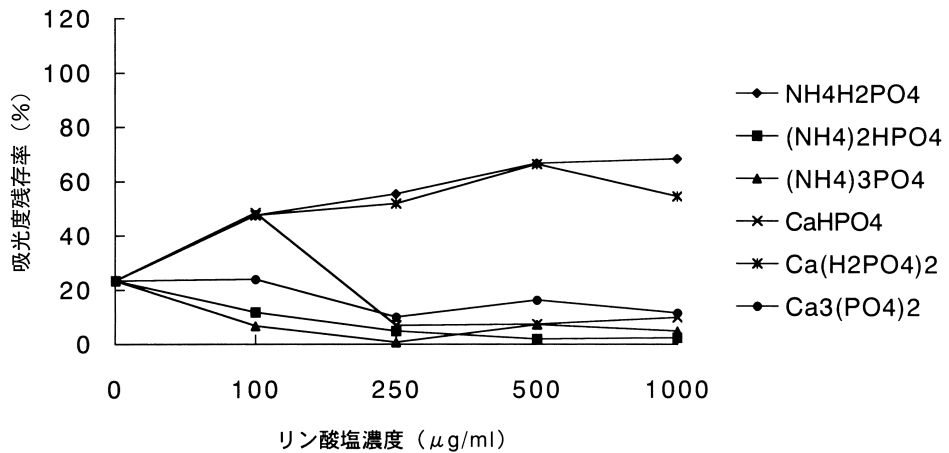


図 22 塩化第一不す添加食用赤色 2 号に対するリン酸塩の効果 (塩化第一不す 100 μg/ml、反応 24 時間後)

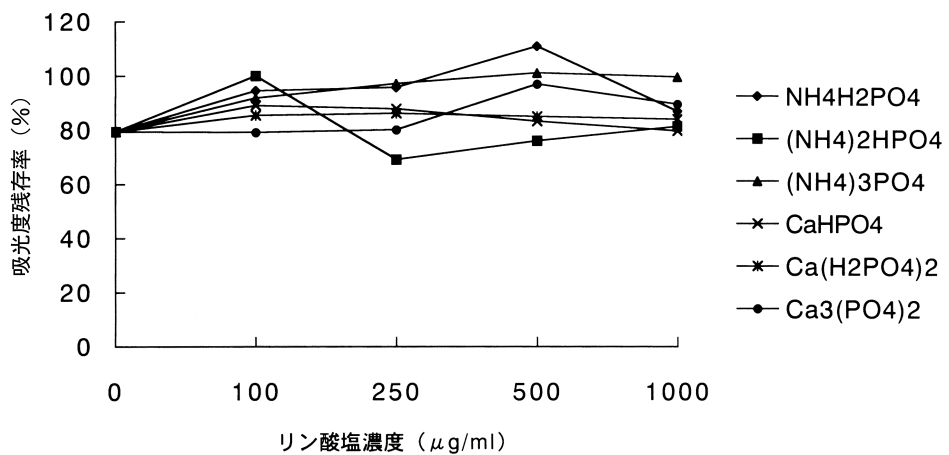


図 23 塩化第一不す添加食用赤色 2 号に対するリン酸塩の効果 (塩化第一不す 100 μg/ml、反応 24 時間後)

(NH₄)₃PO₄、CaHPO₄、青色2号の(NH₄)₂HPO₄、CaHPO₄では100 μg/mlで添加効果が見られた。また、青色2号のCa₃(PO₄)₂では500、1000 μg/ml濃度で添加効果があった。キサンテン系の赤色3号、104号、105号では(NH₄)₂HPO₄、(NH₄)₃PO₄ではすべての濃度で効果があり、赤色3号ではCaHPO₄、Ca₃(PO₄)₂では100 μg/mlを除くすべての濃度で効果があった。また、赤色104号ではすべての濃度で、CaHPO₄では100 μg/mlを除くすべての濃度で効果があった。赤色105号では、CaHPO₄では全ての濃度で、Ca₃(PO₄)₂では100 μg/mlの濃度で添加効果が見られた。トリフェニルメタン系である青色1号では、すべての添加物のすべての濃度で添加効果が見られた。

次にアルミニウムイオン添加により退色が見られたキサンテン系の赤色3号、105号(図24、25)に対し、6種のリン酸塩の添加効果について検討した。両者ともに同じような傾向を示し、(NH₄)₂HPO₄添加においては100 μg/mlの濃度でそれぞれの吸光度残存率は72.7%、81.2%を示し、250 μg/ml以上の濃度においては赤色105号100.0%~104.3%、赤色3号では100.2%~

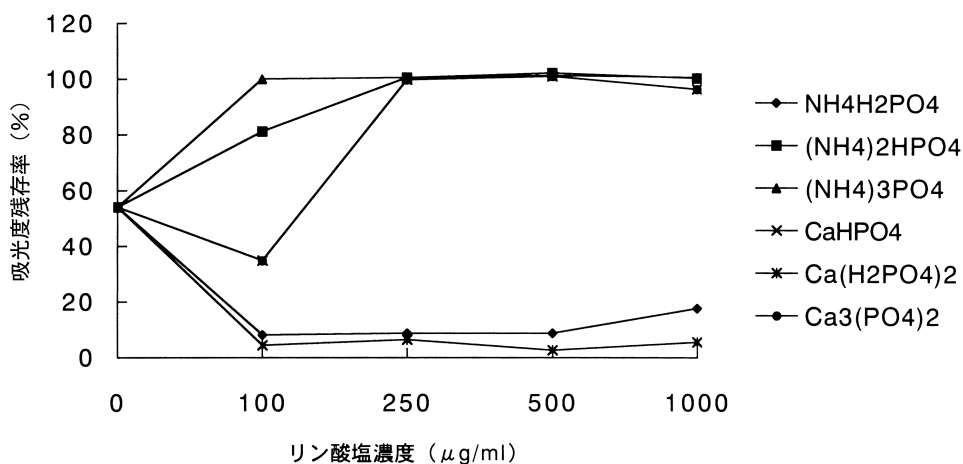


図24 塩化アルミニウム添加食用赤色3号に対するリン酸塩の効果
(塩化アルミニウム100 μg/ml、反応24時間後)

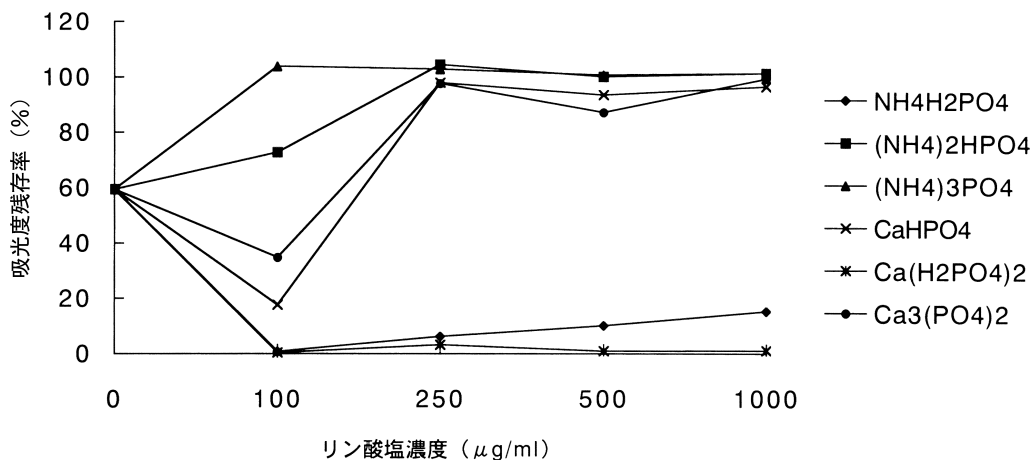


図25 塩化アルミニウム添加食用赤色105号に対するリン酸塩の効果
(塩化アルミニウム100 μg/ml、反応24時間後)

102.1%の吸光度残存率を示し、本来の色調へと回復した。 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ では吸光度残存率は赤色105号では100.6%~103.8%、赤色3号では100.0%~101.2%と全ての濃度で回復した。 CaHPO_4 では添加濃度250、500、1000 $\mu\text{g/ml}$ で赤色105号においては93.4%~97.8%、赤色3号が96.2%~100.9%と吸光度残存率は回復した。しかし100 $\mu\text{g/ml}$ 添加では17.6%、34.8%と添加効果は認められなかった。 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ でも250 $\mu\text{g/ml}$ 以上の濃度の吸光度残存率は、赤色105号87.1%~99.2%、赤色3号96.2%~100.9%と回復効果があったが、100 $\mu\text{g/ml}$ では両者とも34.8%と吸光度残存率は低く、添加効果はみられなかった。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ と $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ においてはその濃度に関わらず、うすいピンク色のままで回復効果は認められなかった。以上のように、アルミニウムイオン添加で影響の見られたキサントゲン系色素である赤色3号と105号では、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ はその濃度に関わらず添加効果があり、また CaHPO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ に関しては100 $\mu\text{g/ml}$ を除く濃度において効果があった。

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アゾ系色素ではアンモニウム塩および $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 添加で回復を示し、赤色2号、102号では高濃度になるほど添加効果がみられた。インジゴイド系青色2号では $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の全濃度で添加効果があった。鉄イオン添加系で影響の見られたキサントゲン系色素の赤色3号、104号、105号では $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の全濃度で添加効果があった。インジゴイド系青色2号ではアンモニウム塩の添加により全濃度で回復効果があった。すずイオン添加で影響の見られたアゾ系色素の黄色4号では、6種のリン酸塩の全ての濃度で回復効果があった。赤色102号、40号、黄色5号では $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の全濃度で回復効果を表した。キサントゲン系色素である赤色3号、104号、105号では、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ で全ての濃度において回復効果を表し、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ では250 $\mu\text{g/ml}$ 以上の濃度で添加効果があった。トリフェニルメタン系色素である青色1号では6種のリン酸塩の全濃度で回復を示した。インジゴイド系色素である青色2号では $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ の全濃度で添加効果が見られた。アルミニウムイオン添加で影響の見られたキサントゲン系色素である赤色3号、105号においては、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ の全濃度で、また CaHPO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の250 $\mu\text{g/ml}$ 以上の濃度で添加効果が見られた。このように、銅イオン、すずイオンの添加により生じたアゾ系色素の退色、変色は、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ を添加する事によって濃度に関わらず回復効果が見られた。また鉄イオン、すずイオン、アルミニウムイオンの添加により生じたキサントゲン系色素においては、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ では全ての濃度で、 CaHPO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ は高濃度になるほど回復効果が見られることが明かとなった。

実験に協力頂きました西川知子さん、松下愛さん、山口貴子さん、山下真喜子さんに感謝します。

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）。
8. 神藤光野、打田良樹：大阪樟蔭女子大学論集、39、79（2002）。
9. 神藤光野、打田良樹：大阪樟蔭女子大学論集、40、69（2003）。