

## 食用タール色素に関する研究 (VII)

— 金属イオンによる色素の変色・退色に対する酒石酸塩の効果 —

神 藤 光 野  
打 田 良 樹

### I. 緒言

食品添加物は、食品の実質的価値を高める目的で食品の製造過程で使用されるものを指す。着色料は、食品の美化、又は食欲増進のために使用される。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、キサントレン系 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。<sup>1)~3)</sup> 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。<sup>4)~10)</sup> 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<sup>5)</sup> や各種アミノ酸<sup>6)</sup>、クエン酸<sup>7)</sup>、りん酸塩<sup>8)~10)</sup> 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、酒石酸、酒石酸アンモニウム、酒石酸水素アンモニウム、酒石酸カリウム、酒石酸水素カリウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸水素ナトリウムを用い、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 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)

酒石酸塩 (和光純薬工業株式会社)

酒石酸	(特級品)
酒石酸アンモニウム	(特級品)
酒石酸水素アンモニウム	(試薬品)
酒石酸カリウム (1/2 水和物)	(特級品)
酒石酸水素カリウム	(試薬品)
酒石酸ナトリウム (2 水和物)	(特級品)
酒石酸水素ナトリウム (1 水和物)	(特級品)

## 2) 器具

- 紫外可視分光光度計 (島津製 UV - 160 A 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)  
水道水の本機にて脱イオンおよび蒸留し、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  $1,000 \mu\text{g/ml}$ ) 標準溶液とした。

### ③ 酒石酸塩標準溶液

酒石酸、酒石酸アンモニウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸水素ナトリウムを各々 1000mg ずつ精秤し、メスフラスコ中にて精製水で 100ml (濃度  $10,000 \mu\text{g/ml}$ ) とした。酒石酸水素アンモニウム、酒石酸カリウム、酒石酸水素カリウムは各々 1,000mg を精秤し、メスフラスコ中にて精製水で 250ml (濃度  $4,000 \mu\text{g/ml}$ ) とし、これらをそれぞれの標準溶液とした。

### ④ 試験溶液の調製

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。次に酒石酸、酒石酸アンモニウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸水素ナトリウムを 1、2.5、5、10ml ずつ、また酒石酸水素アンモニウム、酒石酸カリウム、酒石酸水素カリウムは 2.5、6.25、12.5、25ml ずつ加えて、最終濃度を 100、250、500、

1,000  $\mu\text{g/ml}$  の 4 段階となるようにした。最後に 10ml の①を加えた後、精製水で希釈し 100ml とした。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  $\lambda_{\text{max}}$  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。

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

(色素のみ)

### III. 結果および考察

今回実験に使用したタール色素のうち、赤色 106 号を除く 10 種の食用タール色素は、塩化第二銅、塩化第一鉄、塩化第一すず及び塩化アルミニウムの添加により、退色、変色する。本研究では、各金属イオンによる色素の退色、変色への 7 種の酒石酸塩（酒石酸、酒石酸アンモニウム、酒石酸水素アンモニウム、酒石酸カリウム、酒石酸水素カリウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸水素ナトリウム）、（それぞれ、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  と略す。）添加による効果について検討した。結果は、反応溶液調製直後から 24 時間後までの吸光度残存率で求めた。

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  $\mu\text{g/ml}$  添加による影響を検討した。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 号で、吸光度残存率が低下し、反応 24 時間後にはそれぞれ 77.0%、66.8% となった。赤色 2 号、102 号でも、吸光度残存率は反応 24 時間後にはそれぞれ 21.5%、59.6% となり橙赤色に変色した。インジゴイド系色素である青色 2 号では、反応 24 時間後の吸光度残存率は 81.0% となった。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は 91.1% を示し、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は退色、変色反応を示したが、キサントゲン系、トリフェニルメタン系の色素は比較的安定であった。

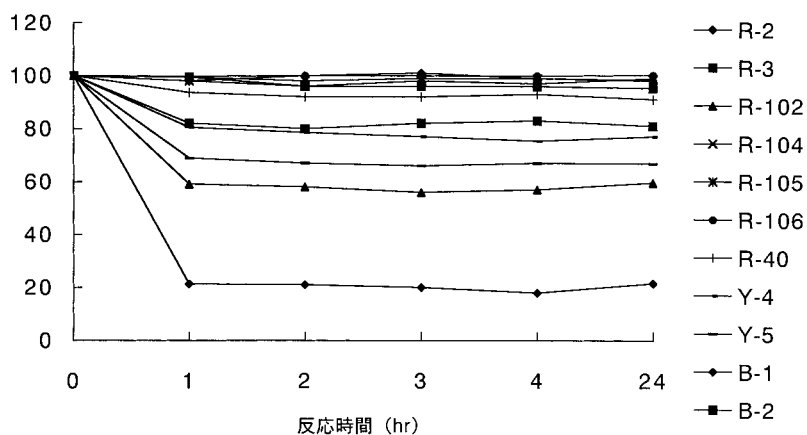


図1 食用タル色素に対する塩化第二銅の影響

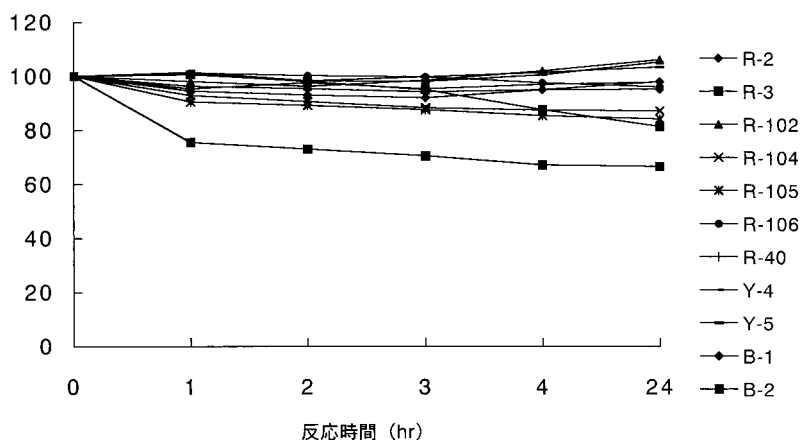


図2 食用タル色素に対する塩化第二鉄の影響

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、104号、105号において色調、吸光度残存率ともに徐々に変化がみられた。赤色3号、赤色105号では赤紫色の沈澱が生じた。反応24時間後の吸光度残存率は66.6%、84.2%と低下した。反応溶液は赤色3号では紫色、赤色105号では赤紫色となった。また赤色104号でも24時間後の吸光度残存率は87.2%とやや低下を示し、赤紫色の沈澱がみられたものの、肉眼的観察において反応溶液の色調にさほどの影響はみられなかった。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81.4%と減少し、反応溶液は退色した。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、吸光度残存率に変化を及ぼした。

すざイオン添加系(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。キサントゲン系である赤色3号、104号、105号とアゾ系色素である黄色4号、5号、赤色40号は、すざ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26.9%、22.0%、26.3%、67.9%、52.2%、72.3%と著しく低下した。これら6種の実験系では反応24時間後の吸光度残存率は各々10.9%、6.4%、8.1%、53.3%、11.0%、51.4%と更に低下し、各溶液は沈澱を生じた。

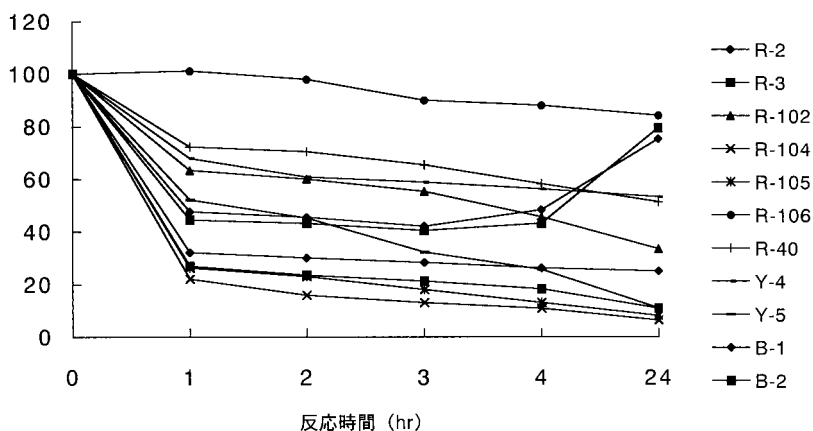


図3 食用タール色素に対する塩化第一すずの影響

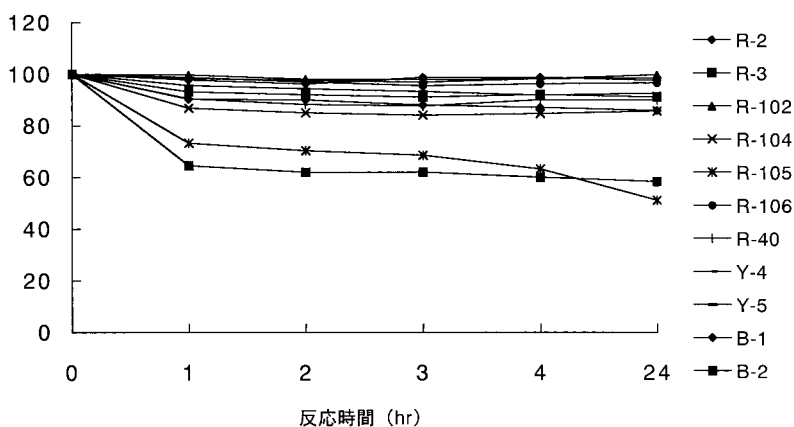


図4 食用タール色素に対する塩化アルミニウムの影響

アゾ系色素である赤色2号、102号では、反応1時間後の吸光度残存率は各々32.1%、63.4%となり、反応24時間後では各々25.0%、33.5%と著しく低下し、各溶液の色調は観察されるものの、ほぼ無色透明になった。トリフェニルメタン系である青色1号、インジゴイド系である青色2号は、すず添加と同時に吸光度残存率が低下し、反応1時間後の吸光度残存率は各々47.6%、44.5%と低下するが、24時間後の吸光度残存率は75.3%、79.5%と反応直後の値より高くなった。

アルミニウムイオン添加系(図4)ではキサンテン系色素である赤色3号、105号に瞬時に影響が見られ、24時間後の吸光度残存率58.3%、51.1%に低下し溶液はうすいピンク色となり退色が見られた。また赤色104号では、肉眼ではわかりにくいですが、24時間後の吸光度残存率85.6%でわずかに退色を示した。アゾ系色素である赤色2号、40号も肉眼では分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85.8%、89.9%であった。

以上の実験結果から各金属塩化物100 $\mu$ g/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。アゾ系色素の黄色4号、5号、赤色102号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、キサンテン系色素の赤色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。インジゴイド系色素の青色2号では銅、鉄、すずイオン添加により退色、変色を示した。そこで次に、各色素の退色、変色に対する7種の酒石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、40号、青色2号に対する7種の酒石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、全ての添加物の全ての添加濃度において回復効果がみられ、数値は96.4~103.6%を示し、ほぼ本来の色まで回復した。黄色5号(図6)では、24時間後の吸光度残存率は(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>では、100μg/ml添加で83.4%、82.0%、85.3%とやや回復効果が見られ、高濃度になる程徐々にその効果が強くなり、1,000μg/ml添加では、91.7%、90.2%、92.5%まで回復した。C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>、NH<sub>4</sub>HC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、KHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、NaHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>では、全ての添加濃度において回復効果がみられ、500μg/ml以上の濃度で91.9~

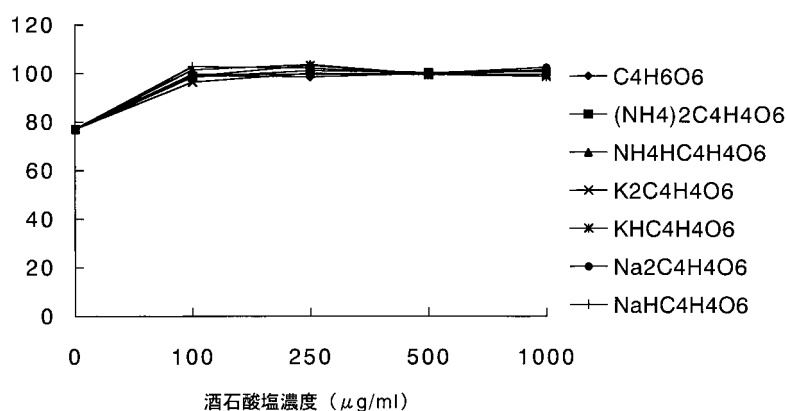


図5 塩化第二銅添加食用黄色4号に対する酒石酸塩の効果 (塩化第二銅100μg/ml、反応24時間後)

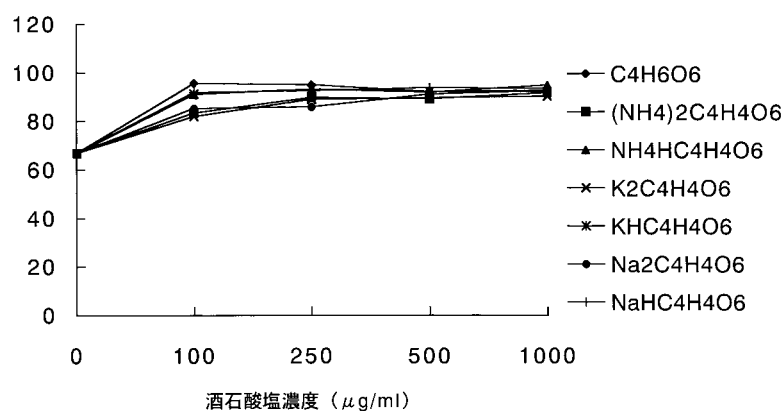


図6 塩化第二銅添加食用黄色5号に対する酒石酸塩の効果 (塩化第二銅100μg/ml、反応24時間後)

94.8%とほぼ本来の色まで回復した。赤色2号(図7)では、24時間後の吸光度残存率は $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ では、 $100\mu\text{g/ml}$ 添加で50.1%、46.5%、43.3%を示し色調は橙赤色まで回復した。さらに高濃度では徐々にその効果が強くなり、 $1,000\mu\text{g/ml}$ 添加で88.8%、88.8%、87.8%と上昇し、本来の赤色まで回復した。 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 、 $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ では、 $100\mu\text{g/ml}$ 添加で89.2%、79.7%、78.5%、78.5%と回復傾向が見られ、さらに $500\mu\text{g/ml}$ 以上の添加では、91.7~96.6%と、ほぼ本来の色まで回復した。赤色102号(図8)では、24時間後の吸光度残存率は $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ の $100\mu\text{g/ml}$ 添加で77.9%、72.6%、73.4%とやや回復効果が見られた。またこの効果は高濃度になる程徐々に強くなり、 $250\mu\text{g/ml}$ 添加で、91.3%、85.9%、87.3%、 $500\mu\text{g/ml}$ 以上の添加で95.4~97.8%に回復し、ほぼ本来の色まで回復した。 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 、 $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ では、全ての添加濃度において回復効果がみられ、吸光度残存率は92.7~100.0%を示し、ほぼ本来の色ま

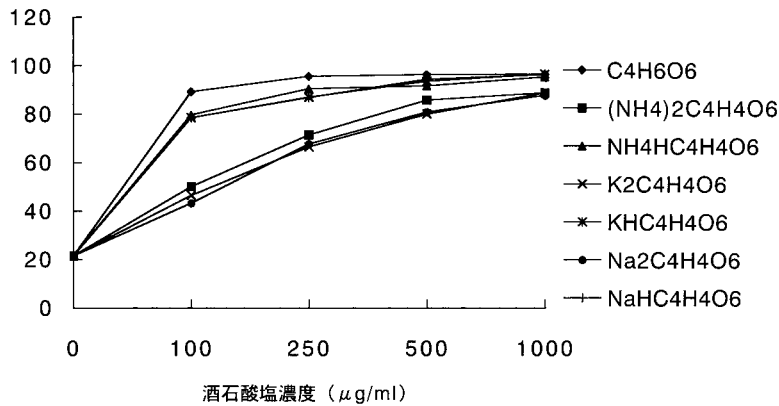


図7 塩化第二銅添加食用赤色2号に対する酒石酸塩の効果  
(塩化第二銅 $100\mu\text{g/ml}$ 、反応24時間後)

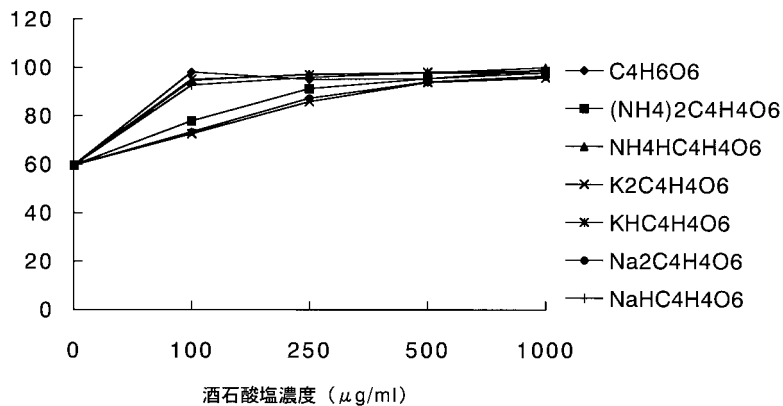


図8 塩化第二銅添加食用赤色102号に対する酒石酸塩の効果  
(塩化第二銅 $100\mu\text{g/ml}$ 、反応24時間後)

で回復した。赤色 40 号 (図 9) の 24 時間後の吸光度残存率を見ると、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  では、 $100 \mu\text{g/ml}$  添加で 94.1%、96.3%、96.3% となった。また高濃度添加では、 $1,000 \mu\text{g/ml}$  添加で 95.4%、94.8%、94.1% に上昇したが、本来の色調には回復しなかった。 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 、 $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  添加では全ての添加濃度において回復効果がみられ、吸光度残存率は 93.1~99.6% となり、ほぼ本来の色まで回復した。インジゴイド系である青色 2 号 (図 10) では全ての添加物の全ての添加濃度において回復効果がみられ、24 時間後の吸光度残存率は 94.8~101.7% となり、ほぼ本来の色まで回復した。

以上の結果より、銅イオンを添加した黄色 4 号、青色 2 号においては、全ての添加物の全ての添加濃度において、ほぼ本来の色までの回復効果がみられた。黄色 5 号、赤色 2 号、102 号、40 号においては、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 、 $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  では、全ての添加濃度において回復効果がみられ  $500 \mu\text{g/ml}$  以上の添加でほぼ本来の色調まで回復した。 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  では、 $100 \mu\text{g/ml}$  添加でやや回復効果が見られ、高濃度になる程その効果

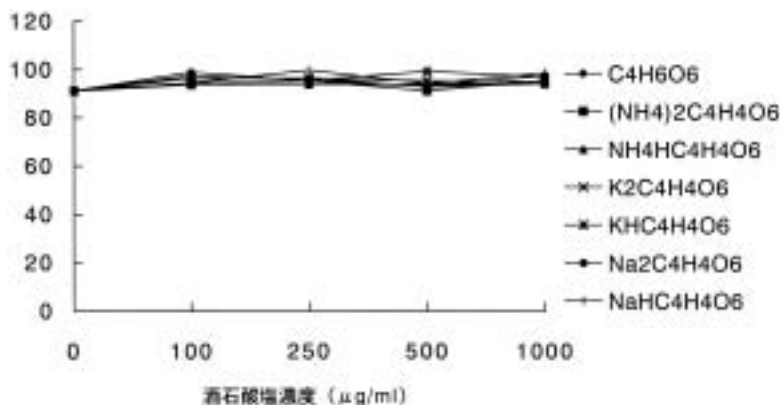


図 9 塩化第二銅添加食用赤色 40 号に対する酒石酸塩の効果 (塩化第二銅  $100 \mu\text{g/ml}$ 、反応 24 時間後)

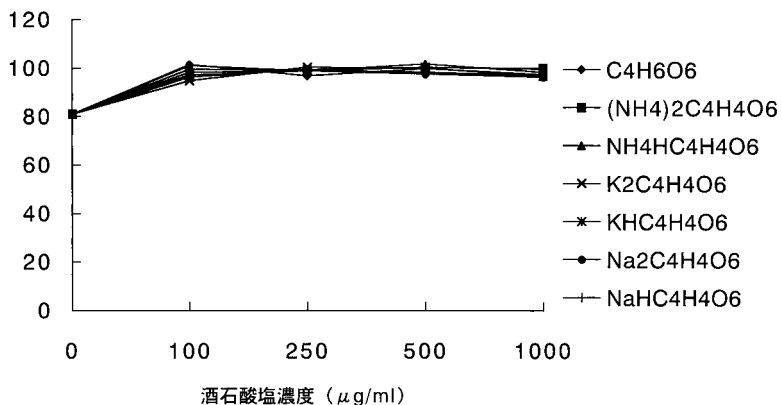


図 10 塩化第二銅添加食用青色 2 号に対する酒石酸塩の効果 (塩化第二銅  $100 \mu\text{g/ml}$ 、反応 24 時間後)



は徐々に強くなり、1,000  $\mu\text{g/ml}$  添加で、黄色 5 号、赤色 2 号、102 号においては、本来の色調まで回復した。赤色 40 号は吸光度残存率は上昇したが、肉眼的観察では本来の色調までは回復しなかった。アゾ系、インジゴイド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ことが認められた。

次に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、インジゴイド系色素の青色 2 号について検討した。キサンテン系色素である赤色 3 号 (図 11) においては、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 、 $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  添加系では赤色の沈澱が生じ、添加濃度が高くなるほど変色、退色がみられた。一方、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  では、全濃度において、添加直後 (反応 1 時間後。データは示していない。) から吸光度残存率は 95.3 ~ 100.9% と上昇した。これらの反応溶液は時間が経つにしたがって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、添加濃度が高くなるにつれてその色調は強くなった。反応 24 時間後についても、吸光度残存率は 91.6 ~ 97.8% と上昇したが、高濃度添加系ではオレンジ色が強く

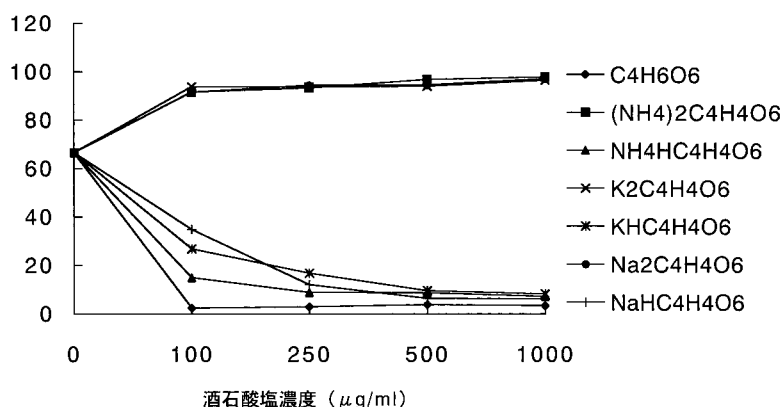


図 11 塩化第二鉄添加食用赤色 3 号に対する酒石酸塩の効果 (塩化第二鉄 100  $\mu\text{g/ml}$ 、反応 24 時間後)

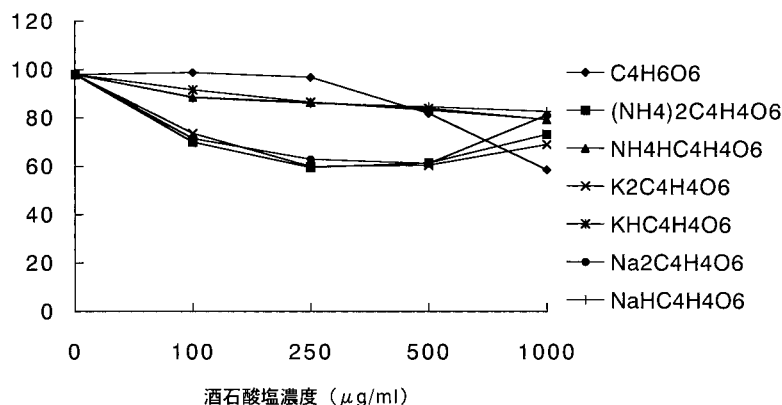


図 12 塩化第二鉄添加食用赤色 104 号に対する酒石酸塩の効果 (塩化第二鉄 100  $\mu\text{g/ml}$ 、反応 24 時間後)

なった。しかしながら、100  $\mu\text{g/ml}$  添加においてはほぼ本来の色調であった。同じくキサンテン系色素である赤色104号(図12)においては、24時間後の吸光度残存率は全ての添加物で減少し、回復効果はみられなかった。赤色105号(図13)においては、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ の500、1,000  $\mu\text{g/ml}$  添加では赤紫色の沈澱がみられ、反応溶液は黄色になった。 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ では、全濃度において添加直後より吸光度残存率が上昇した。24時間後では $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ の100  $\mu\text{g/ml}$ において88.4%、89.2%を示したが、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ の全濃度、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ の250  $\mu\text{g/ml}$ 、500  $\mu\text{g/ml}$ 、1,000  $\mu\text{g/ml}$ 添加で91.1~96.7%と上昇した。このように $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 添加では、高濃度になるにつれ吸光度残存率は上昇したが、肉眼的観察においては反応溶液は時間が経つにつれオレンジがかかった色へと変色した。100  $\mu\text{g/ml}$  添加では、ほぼ本来の色に回復した。インジゴイド系色素の青色2号(図14)では、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 、 $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ の100、250  $\mu\text{g/ml}$  添加において、24時間後の吸光度残存率は85.3~99.8%と回復し、ほぼ本来の色調となった。1,000  $\mu\text{g/ml}$ の $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 添加では、吸光度残存率は

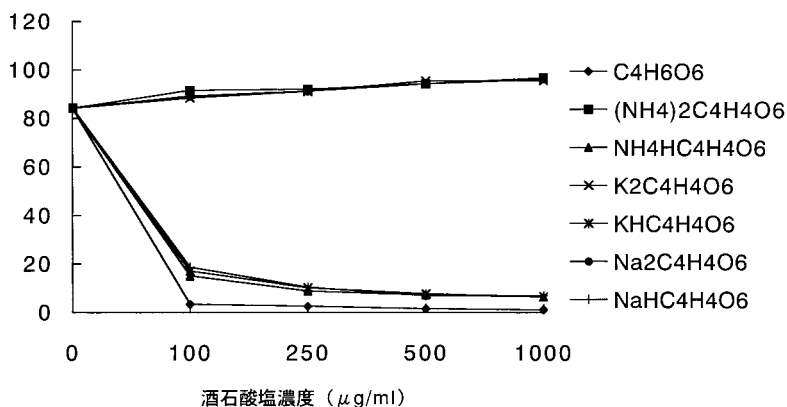


図13 塩化第二鉄添加食用赤色105号に対する酒石酸塩の効果  
(塩化第二鉄100  $\mu\text{g/ml}$ 、反応24時間後)

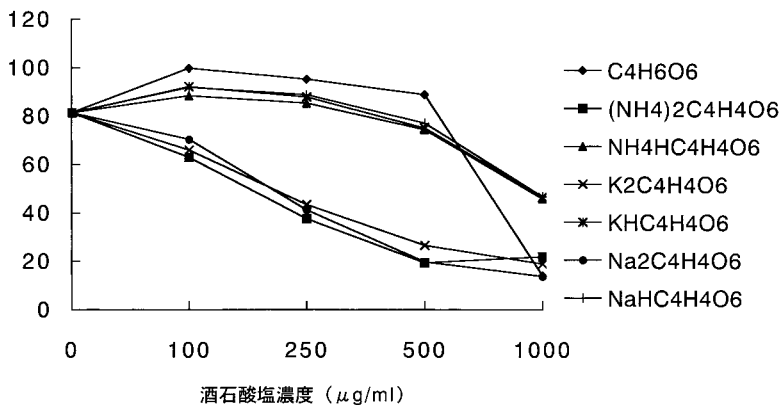


図14 塩化第二鉄添加食用青色2号に対する酒石酸塩の効果  
(塩化第二鉄100  $\mu\text{g/ml}$ 、反応24時間後)

14.0%と大幅に低下し、退色した。回復効果の見られた4種の酒石酸塩添加では、高濃度になるにつれ吸光度残存率は低下し、肉眼的観察でも退色がみられた。

以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トゲン系色素の赤色3号、105号においては、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ を $100\mu\text{g/ml}$ 添加した場合に回復がみられた。しかし同じキサントゲン系色素の104号では、全ての添加物において回復を示さなかった。インジゴイド系色素の青色2号においては、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 、 $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ を $100\mu\text{g/ml}$ 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種の色素に対する酒石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15)においては、すべての酒石酸塩の全濃度で添加効果が見られた。添加濃度が高くなる程高い回復効果が見られ、24時間後の吸光度残存率は79.4~96.2%と高い値を示し、肉眼的観察でも500、 $1,000\mu\text{g/ml}$ 添加において本来の色調にまで回復した。黄色5号(図16)においては、すべての酒石酸塩の全濃度で添加効果が見られた。 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 、 $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ においては、24時間後の吸光度残存率は72.1~

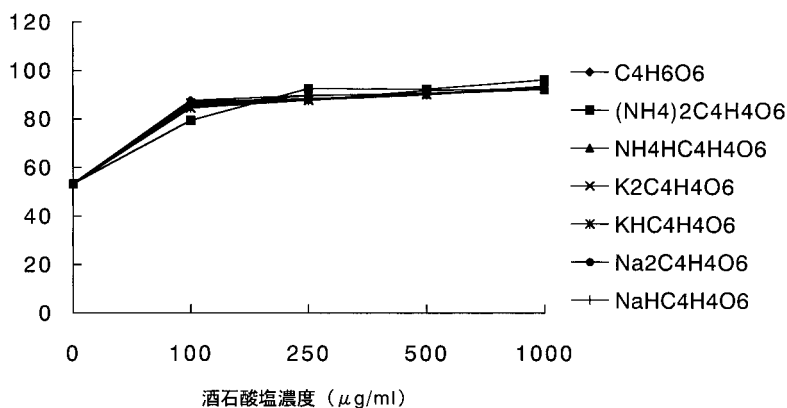


図15 塩化第一すず添加食用黄色4号に対する酒石酸塩の効果  
(塩化第二鉄 $100\mu\text{g/ml}$ 、反応24時間後)

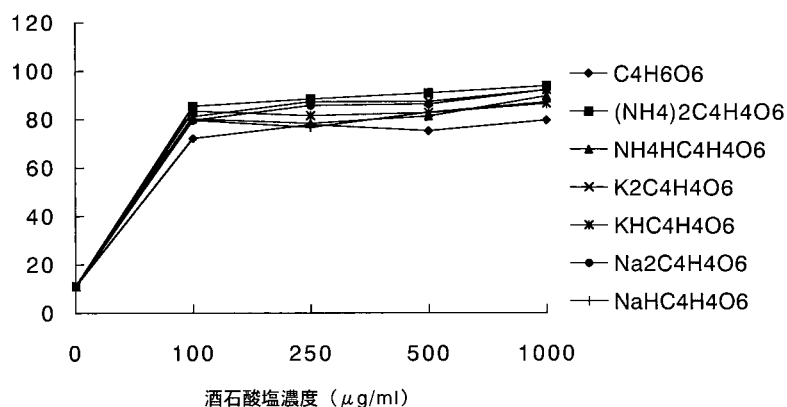


図16 塩化第一すず添加食用黄色5号に対する酒石酸塩の効果  
(塩化第二鉄 $100\mu\text{g/ml}$ 、反応24時間後)

89.6%を示し、添加濃度の差による回復効果の違いはあまり見られなかった。一方、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ においては濃度が増す程高い添加効果が見られ、1,000  $\mu\text{g/ml}$  添加では本来の色調にまで回復した。アゾ系色素である赤色2号(図17)では、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ を除き高濃度添加する程回復効果が見られた。赤色102号(図18)では、すべての酒石酸塩の全濃度で添加効果が見られた。さらに高濃度になる程高い添加効果が見られ、24時間後の吸光度残存率は、100  $\mu\text{g/ml}$  において77.5~83.9%、1,000  $\mu\text{g/ml}$  においては91.0~95.5%となり本来の色調にまで回復した。赤色40号(図19)でもすべての酒石酸塩の全添加濃度で効果が見られた。24時間後の吸光度残存率は100  $\mu\text{g/ml}$  添加では71.6~81.6%、1,000  $\mu\text{g/ml}$  では83.6~90.7%となり、高濃度になる程高い添加効果が見られた。キサントン系色素である赤色3号(図20)、104号(図21)、105号(図22)では、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ の250  $\mu\text{g/ml}$  添加系でやや効果が見られた。また500、1,000  $\mu\text{g/ml}$  添加系においては、24時間後の吸光度残存率は91.4~96.7%となり、本来の色調にまで回復した。 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 、 $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、

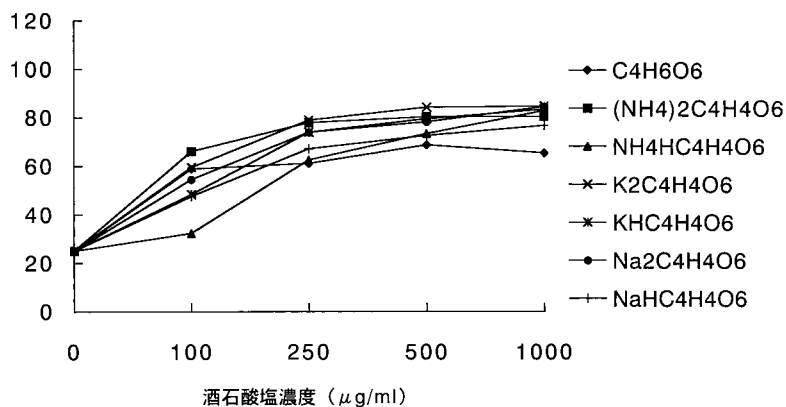


図17 塩化第一不加水食用赤色2号に対する酒石酸塩の効果  
(塩化第二鉄100  $\mu\text{g/ml}$ 、反応24時間後)

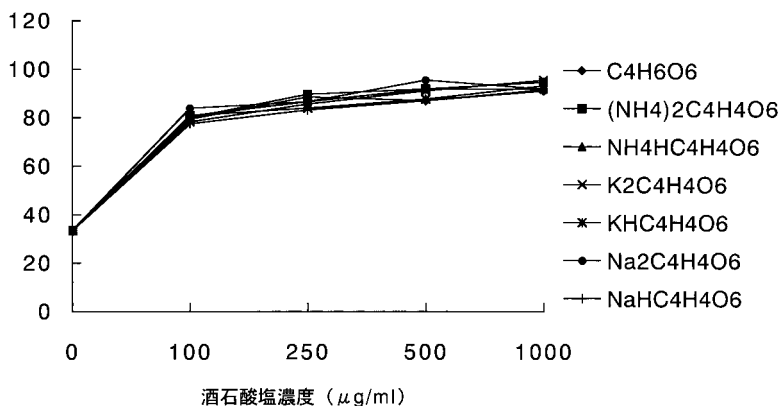


図18 塩化第一不加水食用黄色102号に対する酒石酸塩の効果  
(塩化第二鉄100  $\mu\text{g/ml}$ 、反応24時間後)

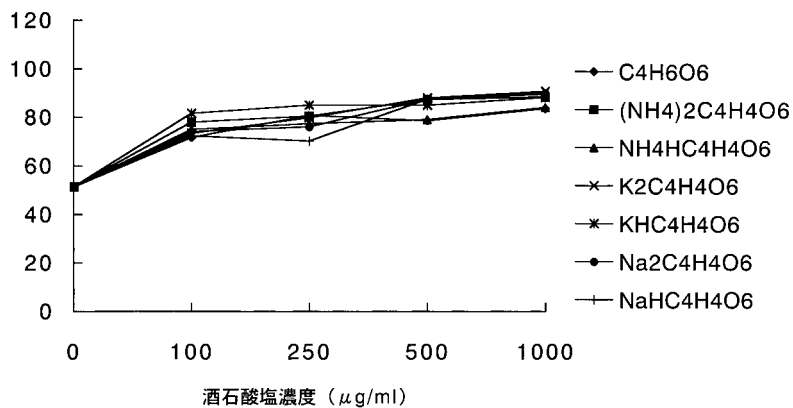


図19 塩化第一すず添加食用赤色40号に対する酒石酸塩の効果  
(塩化第二鉄100 μg/ml、反応24時間後)

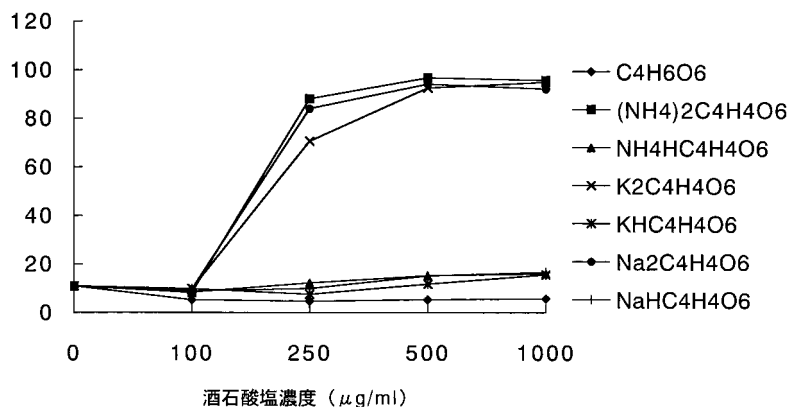


図20 塩化第一すず添加食用赤色3号に対する酒石酸塩の効果  
(塩化第二鉄100 μg/ml、反応24時間後)

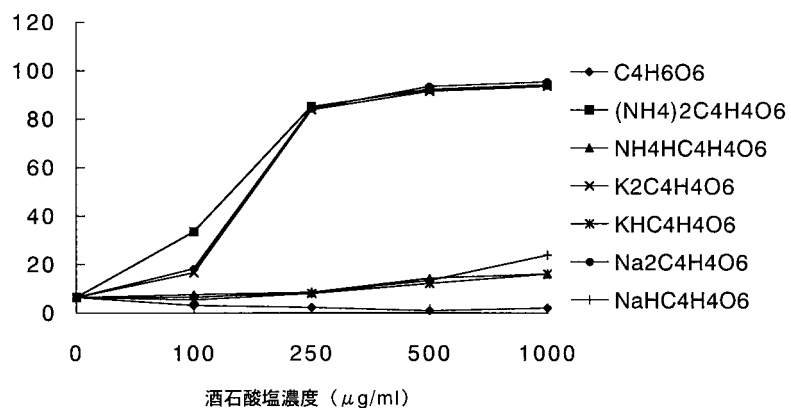


図21 塩化第一すず添加食用赤色104号に対する酒石酸塩の効果  
(塩化第二鉄100 μg/ml、反応24時間後)

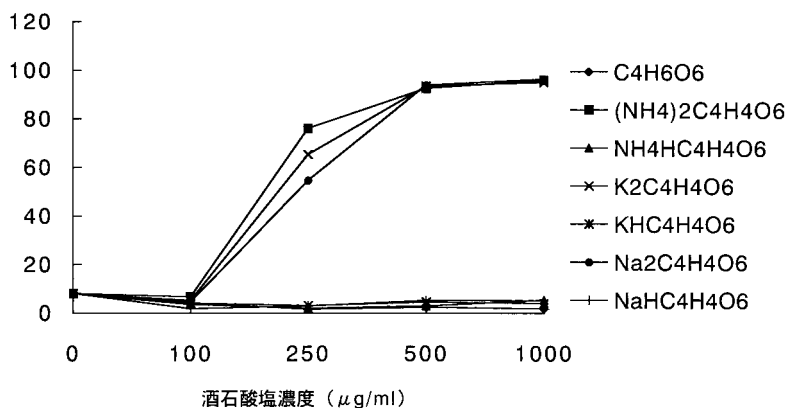


図22 塩化第一すず添加食用赤色105号に対する酒石酸塩の効果 (塩化第二鉄100 µg/ml、反応 24 時間後)

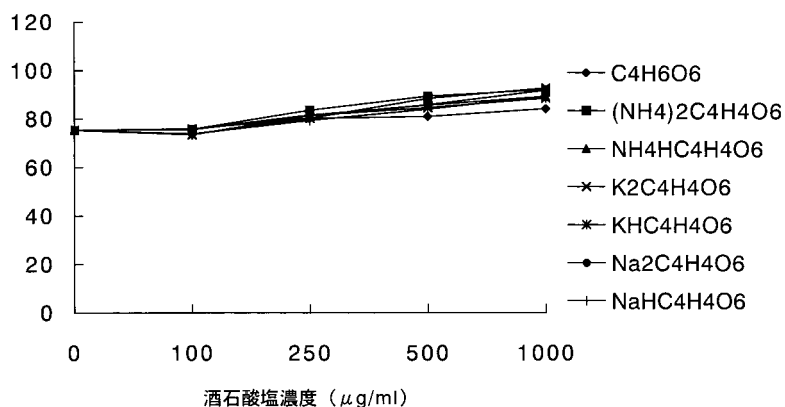


図23 塩化第一すず添加食用青色1号に対する酒石酸塩の効果 (塩化第二鉄100 µg/ml、反応 24 時間後)

NaHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>添加では、すべての濃度において24時間後の吸光度残存率は0.9～23.8%となり、回復効果は見られなかった。トリフェニルメタン系である青色1号(図23)においては、添加濃度250 µg/ml以上で効果が見られた。24時間後の吸光度残存率は、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>の1,000 µg/ml添加では91.9%、92.6%、91.7%を示し、本来の色調にまで回復した。インジゴイド系である青色2号(図24)では、添加効果の見られた他の9種の色素とは異なり、低濃度添加(100 µg/ml)で回復効果が見られた。反応24時間後のC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>添加系では、吸光度残存率は83.5～86.4%となり、やや回復効果が見られた。しかし250 µg/ml以上の濃度では、すべての酒石酸塩において回復効果は見られなかった。

以上の結果から、すずイオン添加で影響を受けたアゾ系色素である黄色4号、5号、赤色2号、102号、40号は、すべての酒石酸塩の全濃度で添加効果が認められ、トリフェニルメタン系である青色1号はすべての酒石酸塩の250 µg/ml以上の添加濃度でやや添加効果が見られた。キサンテン系である赤色3号、104号、105号では(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>の250 µg/ml

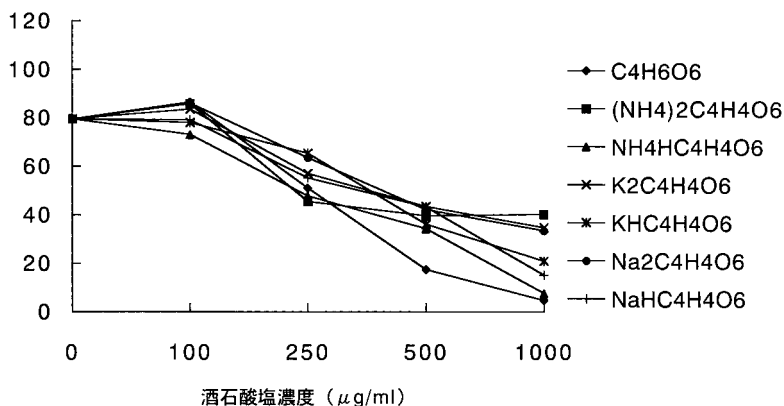


図 24 塩化第一すず添加食用赤色105号に対する酒石酸塩の効果 (塩化第二鉄100 µg/ml、反応 24 時間後)

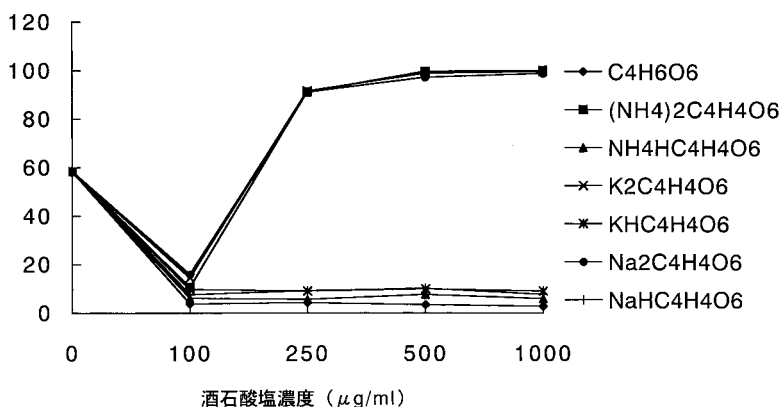


図 25 塩化アルミニウム添加食用赤色 3号に対する酒石酸塩の効果 (塩化第二鉄 100 µg/ml、反応 24 時間後)

以上の濃度において高い添加効果を示した。インジゴイド系である青色 2号では  $C_4H_6O_6$ 、 $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ 、 $K_2C_4H_4O_6$ 、 $Na_2C_4H_4O_6$  の 100 µg/ml 添加系においてのみ、回復効果が見られた。

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色素の赤色 3号、104号、105号、アゾ系色素の赤色 2号、40号に対し、7種の酒石酸塩の添加効果について検討した。まずキサンテン系色素である赤色 3号 (図 25) で 24 時間後の吸光度残存率を見ると、 $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ 、 $K_2C_4H_4O_6$ 、 $Na_2C_4H_4O_6$  添加では 250、500、1,000 µg/ml で濃度が高くなるにつれ回復効果が見られた。すなわち、1,000 µg/ml 添加では 98.7 ~ 100.0% を示し本来の色調へと回復した。しかし 100 µg/ml 添加では、吸光度残存率は低く添加効果は見られなかった。 $C_4H_6O_6$ 、 $NH_4HC_4H_4O_6$ 、 $KHC_4H_4O_6$  および  $NaHC_4H_4O_6$  添加系においては、その濃度に関らずうすいピンク色のままで回復効果が認められなかった。同じくキサンテン系色素の赤色 104号 (図 26) は、赤色 3号とほぼ同じ傾向を示した。 $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ 、 $K_2C_4H_4O_6$ 、 $Na_2C_4H_4O_6$  添加においては、250 µg/ml 以上の濃度で 24 時間後の吸光度残存率は 91.0 ~ 100.8% であった。しかし 100 µg/ml 添加では吸光度残

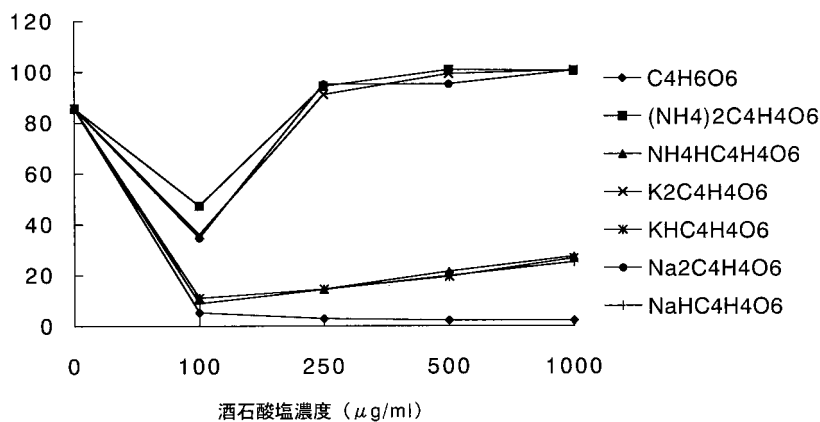


図26 塩化アルミニウム添加食用赤色104号に対する酒石酸塩の効果  
(塩化第二鉄 100 µg/ml、反応 24 時間後)

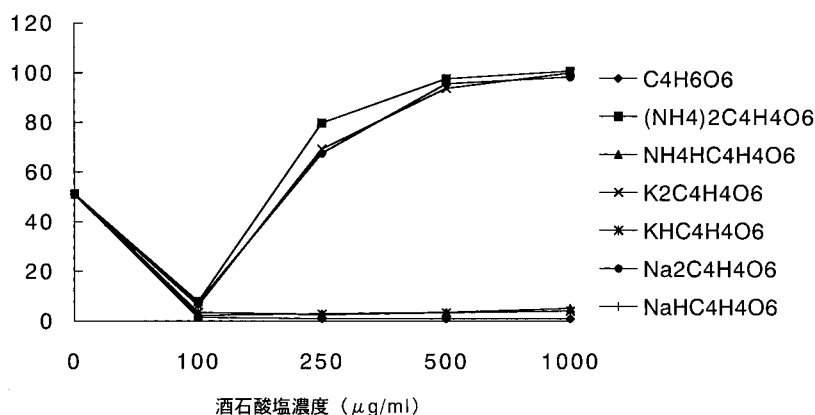


図27 塩化アルミニウム添加食用赤色105号に対する酒石酸塩の効果  
(塩化第二鉄 100 µg/ml、反応 24 時間後)

存率は低く、添加効果がみられなかった。C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>、NH<sub>4</sub>HC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、KHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>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がみられなかった。同じくキサントン系色素の赤色105号(図27)の24時間後の吸光度残存率を見ると、赤色3号、104号と同様に(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>添加においては250、500、1,000 µg/mlと高濃度になるにつれ回復効果が見られた。100 µg/ml添加の24時間後の吸光度残存率は低く、添加効果は認められなかった。またC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>、NH<sub>4</sub>HC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、KHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>及びNaHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>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が認められなかった。次にアルミニウム添加によりわずかに退色がみられたアゾ系色素の赤色2号(図28)、40号(図29)では、すべての酒石酸塩の全添加濃度で24時間後の吸光度残存率はそれぞれ92.5～100.8%、97.7～104.3%を示し、すべて本来の色調へと回復した。

以上、アルミニウムイオン添加で影響の見られたキサントン系色素である赤色3号、104号、105号では、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、K<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>、Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>に関しては250 µg/ml以上の濃度において添



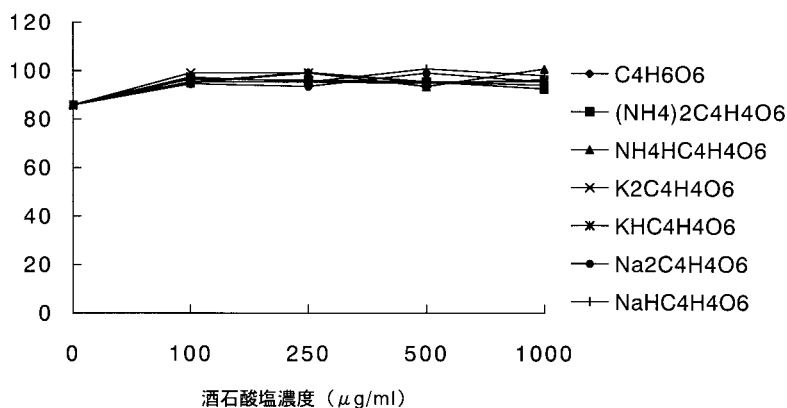


図 28 塩化アルミニウム添加食用赤色 2 号に対する酒石酸塩の効果 (塩化第二鉄 100 μg/ml、反応 24 時間後)

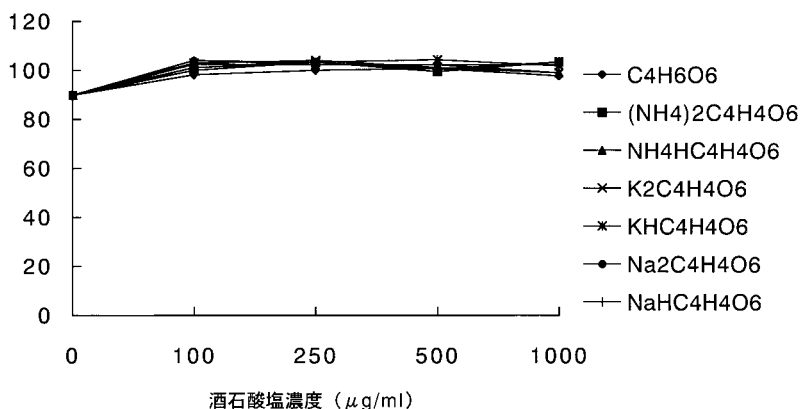


図 29 塩化アルミニウム添加食用赤色 40 号に対する酒石酸塩の効果 (塩化第二鉄 100 μg/ml、反応 24 時間後)

加効果があった。アゾ系色素の赤色 2 号と 40 号では、7 種の酒石酸塩はその濃度に関わらずすべて添加効果が認められた。

今回の実験結果をまとめると、銅イオン添加系で影響の見られたアゾ系色素の黄色 4 号では、7 種の酒石酸塩の全ての濃度で回復効果があった。黄色 5 号、赤色 2 号では、 $C_4H_6O_6$ 、 $NH_4HC_4H_4O_6$ 、 $KHC_4H_4O_6$ 、 $NaHC_4H_4O_6$  を 500 μg/ml 以上添加することで、赤色 102 号、赤色 40 号では  $C_4H_6O_6$ 、 $NH_4HC_4H_4O_6$ 、 $KHC_4H_4O_6$ 、 $NaHC_4H_4O_6$  の全ての添加濃度において添加効果が見られた。インジゴイド系青色 2 号では、7 種の酒石酸塩の全ての濃度で回復効果があった。

鉄イオン添加系で影響の見られたキサンテン系色素の赤色 3 号、105 号では、 $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ 、 $K_2C_4H_4O_6$ 、 $Na_2C_4H_4O_6$  を 100 μg/ml 添加した場合に回復が見られた。赤色 104 号では、全ての添加物において回復を示さなかった。インジゴイド系青色 2 号では、 $C_4H_6O_6$ 、 $NH_4HC_4H_4O_6$ 、 $KHC_4H_4O_6$ 、 $NaHC_4H_4O_6$  を 100 μg/ml 添加すること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、5 号、赤色 102 号、40 号では、7 種

の酒石酸塩の全ての濃度で添加効果があった。赤色 2 号では、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  で添加濃度が上昇するにつれて回復傾向が見られた。キサンテン系色素である赤色 3 号、104 号、105 号では、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  を  $250 \mu\text{g/ml}$  以上添加することにより高い添加効果があった。トリフェニルメタン系色素である青色 1 号では、7 種の酒石酸塩の  $250 \mu\text{g/ml}$  以上の添加濃度でやや効果が見られた。インジゴイド系色素である青色 2 号では、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  の  $100 \mu\text{g/ml}$  においてのみ回復効果が見られた。

アルミニウムイオン添加で影響の見られたアゾ系色素の赤色 2 号、40 号では、7 種の酒石酸塩の全濃度で回復効果が見られた。キサンテン系色素である赤色 3 号、104 号、105 号においては、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  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、 $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  の高濃度添加において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テン系色素の変化は、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  の高濃度の添加で、鉄イオンでは低濃度の添加で回復効果が見られた。すずイオンの添加において退色、変色が生じたトリフェニルメタン系色素においては、 $250 \mu\text{g/ml}$  以上の添加において回復効果が見られた。銅イオン、鉄イオン、すずイオンの添加により変化したインジゴイド系色素においては、 $100 \mu\text{g/ml}$  の添加においてのみ回復効果が見られることが明らかとなった。

実験に協力頂きました伊藤薫さん、笠井紀子さん、曾根晴香さん、遠山絵美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”、p665、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)”、p184、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、伊藤蒼志男：日本家政学会関西支部第 13 回研究発表会講演要旨集、p12 (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)
10. 神藤光野、打田良樹：大阪樟蔭女子大学論集、41、99 (2004)