

## 食用タール色素に関する研究 (VIII)

— 金属イオンによる色素の変色・退色に対するくえん酸化合物の効果 —

神 藤 光 野  
打 田 良 樹

### I. 緒言

食品衛生法では、食品添加物とは「食品の製造の課程において又は食品の加工若しくは保存の目的で、食品に添加、混和、浸潤その他の方法によって使用するものをいう」とされている。着色料は、食品の美化、また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、安価である点から広く利用されている。<sup>1)~3)</sup> 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。<sup>4)~11)</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>、くえん酸カリウム塩<sup>7)</sup>、りん酸塩<sup>8)~10)</sup> を酒石酸塩<sup>11)</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、くえん酸、くえん酸イソプロピル、くえん酸カルシウム、くえん酸ナトリウム、くえん酸二ナトリウム、くえん酸二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)

## くえん酸化合物

くえん酸（1水和物）	和光純薬工業（株）特級品
くえん酸イソプロピル	東京化成（株）試薬品
くえん酸カルシウム（4水和物）	和光純薬工業（株）一級品
くえん酸ナトリウム（2水和物）	和光純薬工業（株）特級品
くえん酸二ナトリウム（1.5水和物）	和光純薬工業（株）一級品
くえん酸二水素ナトリウム（1水和物）	ナカライテスク（株）特級品

## 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）
- ・天秤（チョウバランス社製 C<sub>3</sub>-200 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  $\mu$ 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  $\mu$ g/ml）標準溶液とした。

### ③くえん酸化合物標準溶液

くえん酸、くえん酸イソプロピル、くえん酸カルシウム、くえん酸ナトリウム、くえん酸二ナトリウム、くえん酸二水素ナトリウムを各 1,000mg 精秤し、メスフラスコ中にて精製水 100ml に溶解（濃度 10,000  $\mu$ g/ml）、くえん酸イソプロピルは 1,000mg を精秤し、メスフラスコ中にて精製水 250ml に溶解した（濃度 4,000  $\mu$ g/ml）。

### 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。次にくえん酸、くえん酸カルシウム、くえん酸ナトリウム、くえん酸二ナトリウム、くえん酸二水素ナトリウムの各標準溶液は、1、2.5、5、10ml ずつ、くえん酸イソプロピルは 2.5、6.25、12.5、25ml ずつ加え、最終濃度を 100、250、500、1,000  $\mu$ 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 とし

た。その結果各成分の最終濃度は、①が10 $\mu$ g/ml、②が100 $\mu$ 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 $\mu$ g/mlに調整した各食用タール色素の吸光度を各色素の $\lambda$  maxにて測定した。次に調製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、塩化第一すずおよ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6種のくえん酸化合物（くえん酸、くえん酸イソプロピル、くえん酸カルシウム、くえん酸ナトリウム、くえん酸二ナトリウム、くえん酸二水素ナトリウム：以下順にくえん酸、くえん酸イソプロピル、くえん酸Ca、くえん酸Na、くえん酸二Na、くえん酸二水素Naと略す）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、およびアルミニウム塩化物100 $\mu$ g/ml添加による影響を検討した。

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85.0、69.1%となった。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24.9、43.2%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号でも、反応24時間後の吸光度残存率が66.7%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95.1%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、キサントレン系、トリフェニルメタン系の色素は比較的安定であった。

鉄イオン添加系（図2）ではキサントレ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、105号において、反応24時間後の吸光度残存率は67.7、85.5%と低下した。反応溶液は赤色3号では赤紫色の沈澱が生じ、赤色105

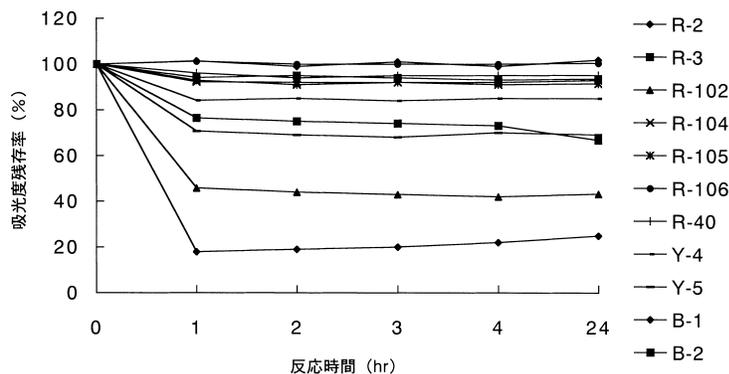


図1 食用タール色素に対する塩化第二銅の影響

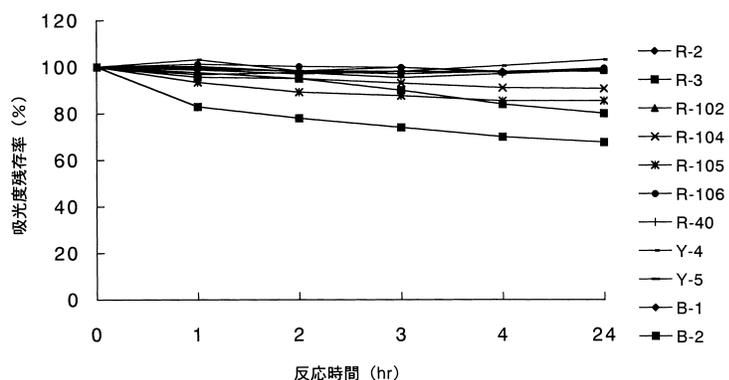


図2 食用タール色素に対する塩化第二鉄の影響

号ではわずかに色調変化し、赤紫色となった。赤色104号でも、24時間後の吸光度残存率は90.7%を示した。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80.1%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号を除くキサンテン系色素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。キサンテン系である赤色3号、104号、105号と、アゾ系色素である黄色4号、5号は、すず添加と同時に色調変化し、反応24時間後の吸光度残存率は各々7.7、12.2、5.7、67.2、29.0%に低下し、各溶液は沈殿を生じた。アゾ系色素である赤色40号では、反応24時間後では吸光度残存率は45.8%に低下し、溶液の色調は橙色がかかったピンク色に退色・変色した。アゾ系色素である赤色2号、102号では、反応24時間後の吸光度残存率は各々11.5、24.7%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47.5、49.6%と低下するが、24時間後の吸光度残存率は77.0、78.5%と反応直後の値より高くなった。

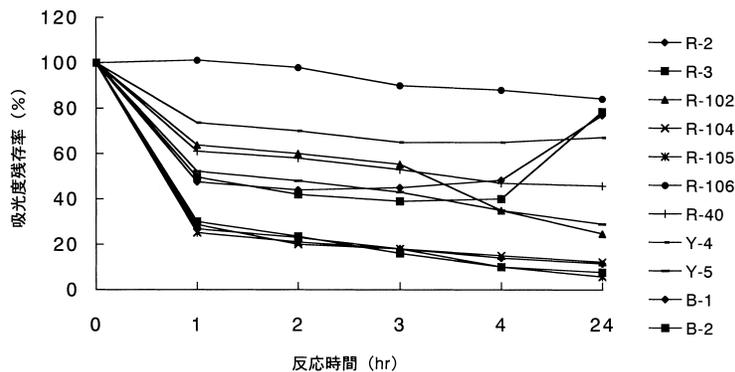


図3 食用タール色素に対する塩化第一すずの影響

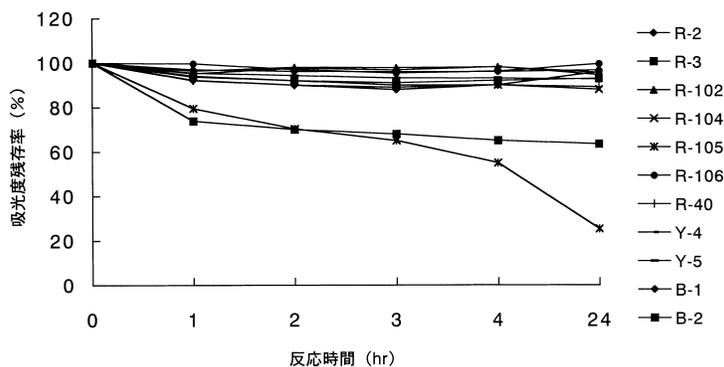


図4 食用タール色素に対する塩化アルミニウムの影響

アルミニウムイオン添加系（図4）では、キサントゲ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はそれぞれ63.5、25.3%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だが、24時間後の吸光度残存率88.0%でわずかに退色を示した。アゾ系色素である赤色40号でも肉眼ではわかりにくいわずかに色調変化し、反応24時間後の吸光度残存率は89.1%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2号、102号では、銅およびすずイオン添加により退色、変色反応を示し、赤色40号は銅、すずおよ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、キサントゲン系色素の赤色3号、104号、105号は、鉄、すず、およ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6種のくえん酸化合物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

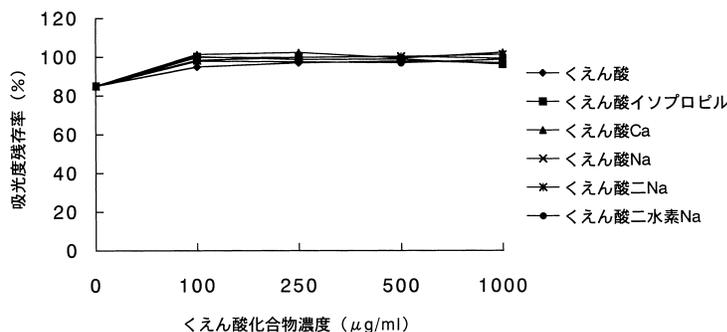


図5 塩化第二銅添加食用黄色4号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第二銅 100 µg/ml, 反応 24 時間後)

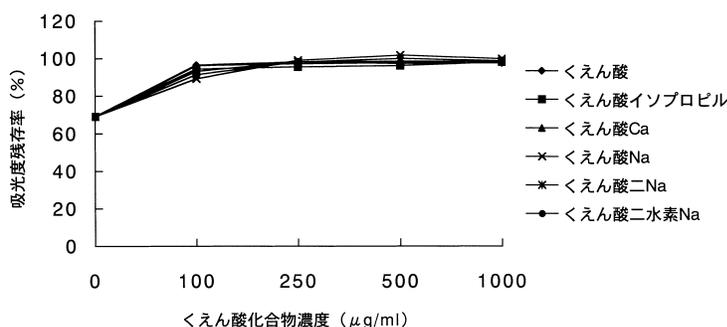


図6 塩化第二銅添加食用黄色5号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第二銅 100 µg/ml, 反応 24 時間後)

号に対し、6種のくえん酸化合物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94.9~102.3%を示し、ほぼ本来の色調まで回復した。黄色5号(図6)で24時間後の吸光度残存率を見ると、くえん酸Naでは、100 µg/ml添加で89.2%とやや回復効果が見られ、250 µg/ml以上の濃度では、99.0~101.8%とほぼ本来の色調まで回復した。くえん酸、くえん酸イソプロピル、くえん酸Ca、くえん酸Na、くえん酸二水素Naにおいては、すべての添加濃度で回復効果を示し、91.4~100.0%とほぼ本来の色調まで回復した。赤色2号(図7)で24時間後の吸光度残存率を見ると、くえん酸イソプロピルでは100 µg/ml添加で74.6%と橙赤色までの回復効果が見られ、高濃度になる程徐々にその効果は強くなり、1,000 µg/ml添加では93.5%とほぼ本来の色まで回復した。くえん酸Ca、くえん酸Na、くえん酸二Naは100 µg/ml添加で73.3、66.3、76.9%と橙赤色までの回復効果が見られ、250 µg/ml以上の添加で93.8~103.4%とほぼ本来の色調まで回復した。くえん酸、くえん酸二水素Naは、100 µg/ml添加で89.4、84.7%とやや回復効果が見られ、250 µg/ml以上の濃度では、91.7~98.2%とほぼ本来の色調まで回復した。赤色102号(図8)で24時間後の吸光度残存率を見ると、くえん酸Ca、くえん酸Na、くえん酸

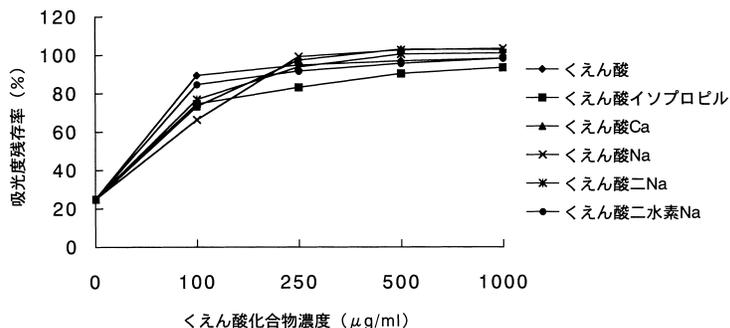


図7 塩化第二銅添加食用赤色 2号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第二銅 100 μg/ml, 反応 24 時間後)

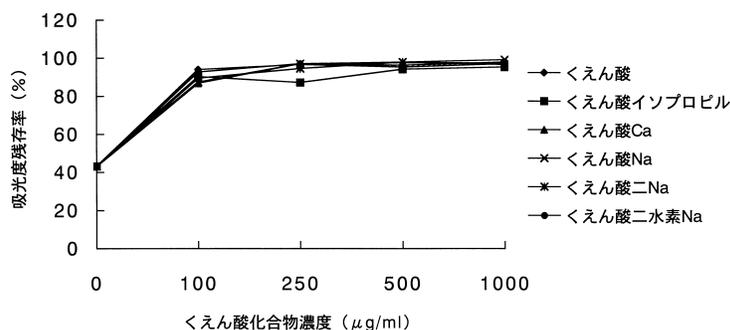


図8 塩化第二銅添加食用赤色 102号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第二銅 100 μg/ml, 反応 24 時間後)

二 Na では、100 μg/ml 添加で 86.9、87.4、89.5%とやや回復効果が見られ、250 μg/ml 以上の添加で 94.5～99.2%とほぼ本来の色まで回復した。くえん酸、くえん酸イソプロピル、くえん酸二水素 Na 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 87.2～97.9%とほぼ本来の色調まで回復した。赤色 40 号 (図 9) において肉眼で観察された変色は、全ての添加物の 100 μg/ml 添加においてはやや回復傾向が見られ、250 μg/ml 以上の濃度ではほぼ本来の色調に回復した。インジゴイド系である青色 2 号 (図 10) 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、97.8～104.6%となり、ほぼ本来の色調まで回復した。以上の結果より、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調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、くえん酸、くえん酸 Ca、くえん酸 Na、くえん酸二 Na、くえん酸二水素 Na では全ての添加濃度において回復効果がみられ、250 μg/ml 以上の添加でほぼ本来の色調まで回復した。くえん酸イソプロピルでは、高濃度になるにしたがってその効果は徐々に強くなり、1000 μg/ml 添加で本来の色調まで回復した。赤色 40 号では、肉眼的観察でほぼ本来の色調にまでは回復した。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

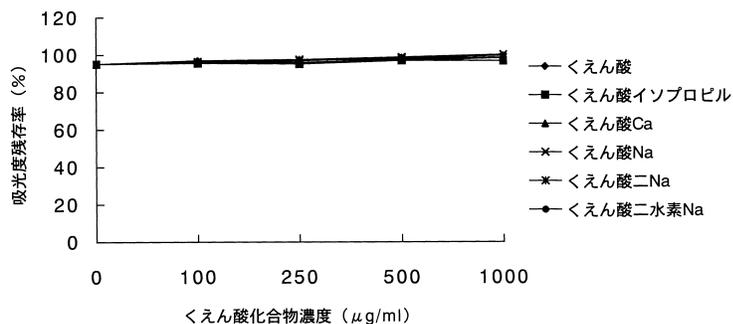


図9 塩化第二銅添加食用赤色 40 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第二銅 100 µg/ml, 反応 24 時間後)

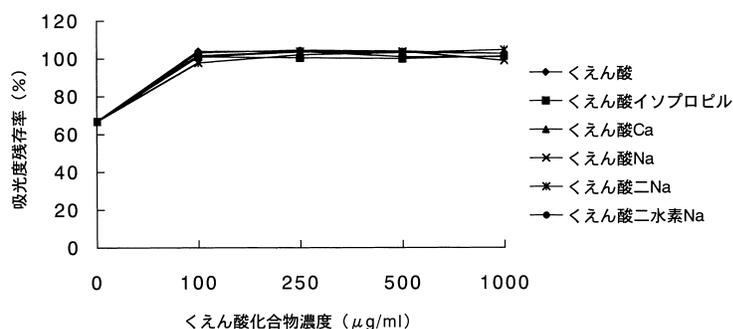


図10 塩化第二銅添加食用青色 2 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第二銅 100 µg/ml, 反応 24 時間後)

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、キサントゲン系色素の赤色 3 号、104 号、105 号、インジゴイド系色素の青色 2 号に対するくえん酸化合物の添加効果について検討した。キサントゲン系色素である赤色 3 号 (図 11) においては、くえん酸、くえん酸イソプロピル、くえん酸二水素 Na 添加系では赤色の沈澱が生じ、添加濃度が高くなるほど退色がみられ、反応溶液は黄色がかかった。一方、くえん酸 Ca、くえん酸 Na では、全濃度において添加直後から吸光度残存率は上昇した。反応 24 時間後の吸光度残存率は 80.2 ~ 99.1% と上昇し、添加濃度が高くなるにつれ吸光度残存率も高くなり、ほぼ本来の色に回復した。くえん酸二 Na では 500、1,000 µg/ml 添加で 24 時間後の吸光度残存率はそれぞれ 92.5、95.9% と上昇し、どちらもほぼ本来の色に回復した。同じくキサントゲン系色素である赤色 104 号 (図 12) においては、くえん酸 Na の 1,000 µg/ml 添加においてのみ吸光度残存率が 94.0% と上昇を示した。その他のくえん酸化合物では、回復効果が見られなかった。赤色 105 号 (図 13) においては、くえん酸 Ca、くえん酸 Na の 250 µg/ml 以上の濃度、およびくえん酸二 Na の 500、1,000 µg/ml 添加で 91.1 ~ 99.8% に吸光度残存率が上昇した。インジゴイド系色素の青色 2 号 (図 14) については、くえん酸添加の全濃度におい

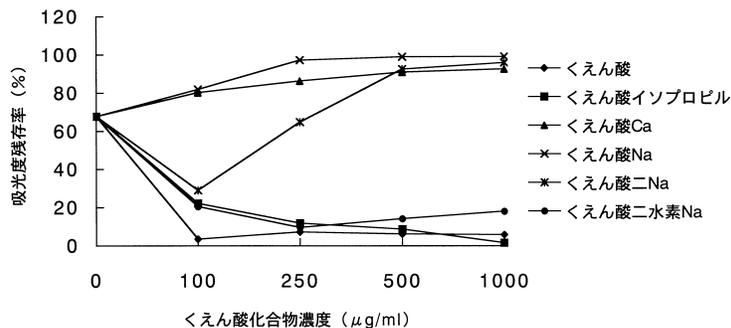


図 11 塩化第二鉄添加食用赤色 3 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第二鉄 100 μg/ml, 反応 24 時間後)

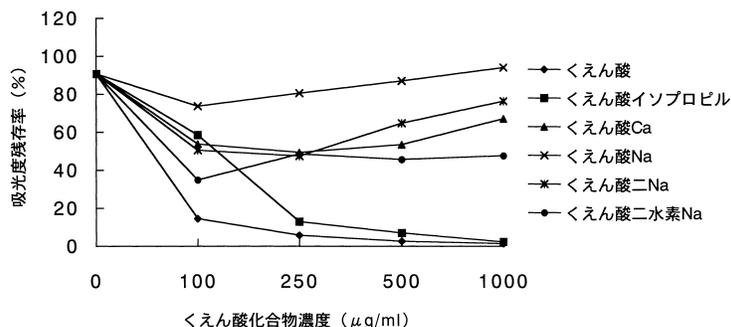


図 12 塩化第二鉄添加食用赤色 104 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第二鉄 100 μg/ml, 反応 24 時間後)

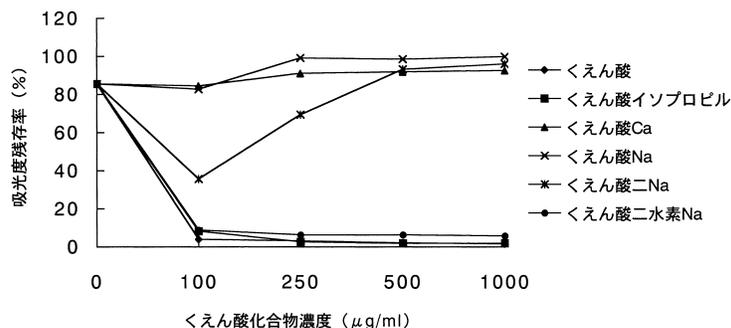


図 13 塩化第二鉄添加食用赤色 105 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第二鉄 100 μg/ml, 反応 24 時間後)

て 24 時間後の吸光度残存率は 90.0 ~ 95.1% と回復を示し、ほぼ本来の色に回復した。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テン系色素の赤色 3 号、105 号においては、くえん酸 Ca、くえん酸 Na、くえん酸二 Na を高濃度添加した場合に回復が見られるという同じような傾向を示した。しかし、同じキサンテン系色素の赤色 104 号では、くえん酸 Na の 1,000 μg/ml を添加した場合にのみ回復を示した。インジゴイド系色素の青色 2 号においては、

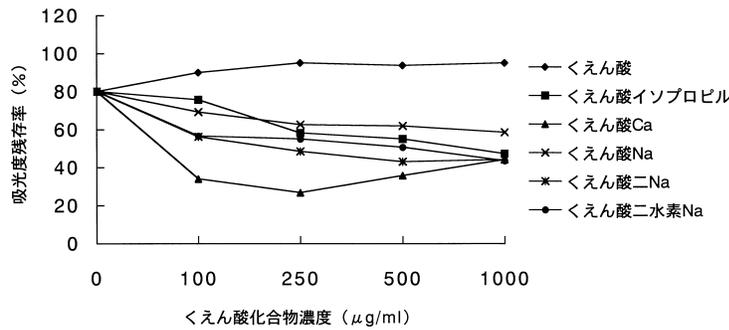


図 14 塩化第二鉄添加食用青色 2 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第二鉄 100 µg/ml, 反応 24 時間後)

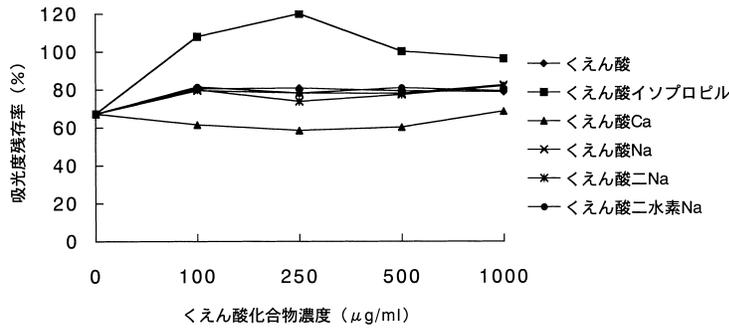


図 15 塩化第一すず添加食用黄色 4 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第一すず 100 µg/ml, 反応 24 時間後)

くえん酸を添加した場合の全濃度において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 種の色素に対するくえん酸化合物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、くえん酸 Ca 以外のすべてのくえん酸化合物の全濃度で添加効果が見られた。くえん酸、くえん酸 Na、くえん酸二 Na、くえん酸二水素 Na のすべての添加濃度において、24 時間後の吸光度残存率は 73.8～82.5%と回復効果が見られた。一方くえん酸イソプロピルでは、全濃度で、24 時間後の吸光度残存率は 96.4～127.5%と高い値を示し、添加効果が見られた。黄色 5 号 (図 16) においては、すべてのくえん酸化合物の全濃度で添加効果が見られた。くえん酸、くえん酸 Ca、くえん酸 Na、くえん酸二 Na、くえん酸二水素 Na においては、24 時間後の吸光度残存率は 50.9～70.4%とやや回復効果が見られた。一方くえん酸イソプロピルにおいては、76.2～98.3%となり高い添加効果が見られた。赤色 102 号 (図 17) では、すべてのくえん酸化合物の全濃度で添加効果が見られた。くえん酸、くえん酸 Ca、くえん酸 Na、くえん酸二 Na、くえん酸二水素 Na においては、24 時間後の吸光度残存率は 52.0～77.7%となり、回復効果が見られた。一方、くえん酸イソプロピルにおいては全濃度で高い添加効果が見られ、24 時間後の吸光度残存率は 89.4～119.1%と高い値を示したが、100 µg/ml 添加では沈澱が生じたものの、250 µg/ml 以上では本来の色調まで回復した。

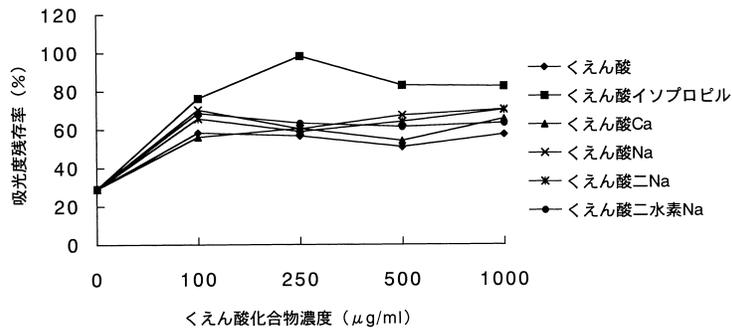


図 16 塩化第一すず添加食用黄色 5 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第一すず 100 μg/ml, 反応 24 時間後)

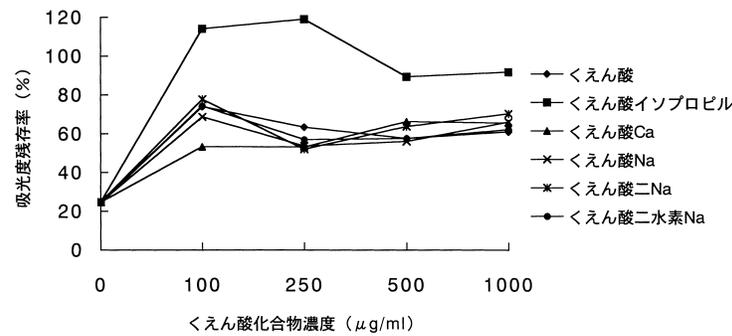


図 17 塩化第一すず添加食用赤色 102 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第一すず 100 μg/ml, 反応 24 時間後)

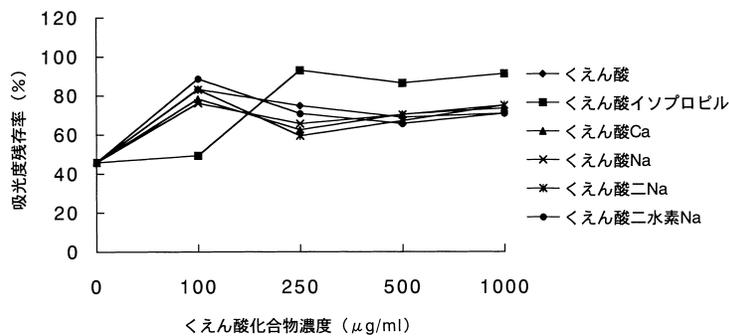


図 18 塩化第一すず添加食用黄色 40 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第一すず 100 μg/ml, 反応 24 時間後)

赤色 40 号 (図 18) でも、すべてのくえん酸化合物の全濃度で添加効果が見られた。くえん酸、くえん酸 Ca、くえん酸 Na、くえん酸二 Na、くえん酸二水素 Na において、24 時間後の吸光度残存率は 100 μg/ml では 76.1 ~ 88.6%、1,000 μg/ml では 70.8 ~ 75.0% となり、低濃度の添加でやや高い回復効果が見られた。一方、くえん酸イソプロピルでは 250 μg/ml 以上の添加濃度で回復効果が見られ、24 時間後の吸光度残存率は 86.4 ~ 93.0% となり、本来の色調まで回復した。アゾ系色素である赤色 2 号 (図 19) では、すべてのくえん酸化合物の全濃度で回復効果が見

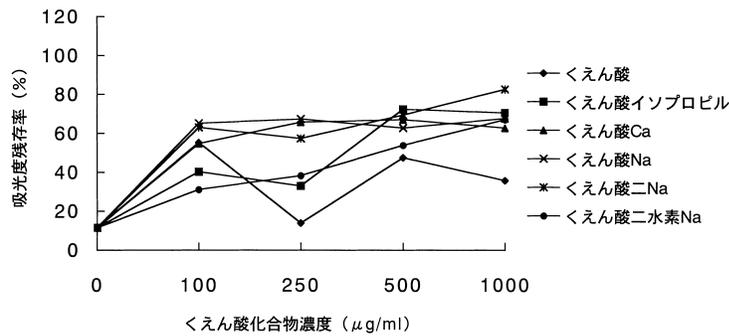


図 19 塩化第一すず添加食用赤色 2 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第一すず 100 µg/ml, 反応 24 時間後)

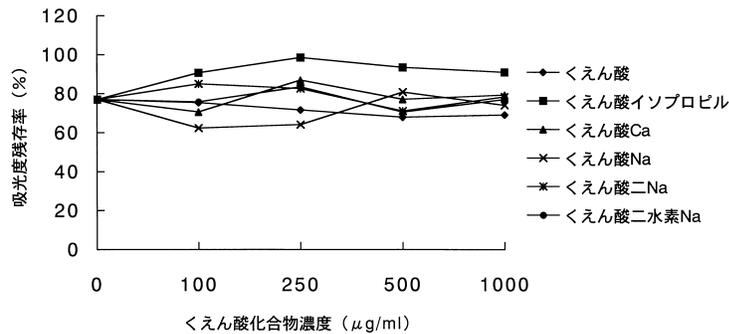


図 20 塩化第一すず添加食用青色 1 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第一すず 100 µg/ml, 反応 24 時間後)

られ、くえん酸イソプロピル、くえん酸二水素 Na においては高濃度の添加でやや高い回復効果が見られた。24 時間後の吸光度残存率はくえん酸イソプロピルの 500 µg/ml で 72.4%、1,000 µg/ml で 70.5% となり、くえん酸二 Na において 1,000 µg/ml で 82.6% とやや高い吸光度残存率が観察された。トリフェニルメタン系である青色 1 号 (図 20) においては、くえん酸では添加効果は見られず、くえん酸イソプロピルでは 24 時間後の吸光度残存率は 90.7~98.5% と高い値を示し、高い添加効果が見られた。くえん酸 Ca、くえん酸二水素 Na では 250 µg/ml で添加効果が見られ、吸光度残存率は 86.9、83.4% となった。くえん酸 Na では 500 µg/ml で添加効果が見られ、24 時間後の吸光度残存率は 80.8% だった。くえん酸二 Na では低濃度で添加効果が見られ、100 µg/ml で 85.0% となった。キサントン系である赤色 3 号 (図 21) では、くえん酸 Ca、くえん酸 Na、くえん酸二 Na の 250 µg/ml 以上の添加濃度で効果が見られ、24 時間後の吸光度残存率は 83.6~96.8% となり、本来の色調にまで回復した。くえん酸、くえん酸イソプロピル、くえん酸二水素 Na では、すべての添加濃度において 24 時間後の吸光度残存率は 3.3~23.6% となり、回復効果は見られなかった。赤色 104 号 (図 22) においては、くえん酸 Ca、くえん酸 Na、くえん酸二 Na においては濃度が高くなるほど回復効果が見られ、24 時間後の吸光度残存率は 1,000 µg/ml で 80.2~84.9% となった。くえん酸、くえん酸イソプロピル、くえん酸二水素 Na では、

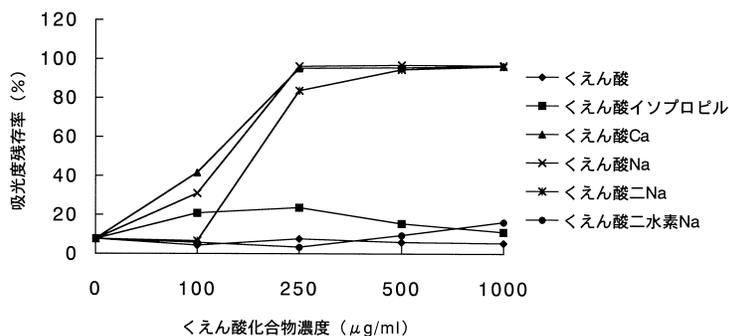


図 21 塩化第一すず添加食用赤色 3 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第一すず 100 μg/ml, 反応 24 時間後)

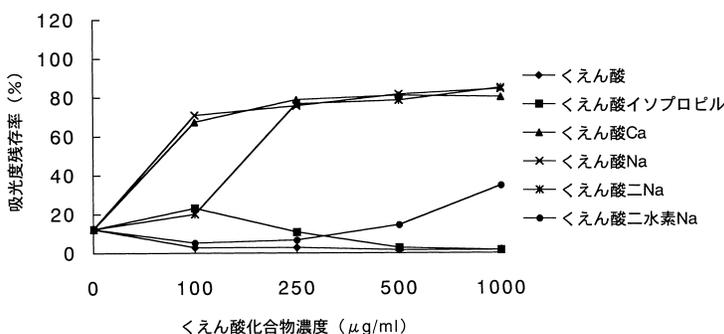


図 22 塩化第一すず添加食用赤色 104 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第一すず 100 μg/ml, 反応 24 時間後)

すべての添加濃度において 24 時間後の吸光度残存率は 1.5～34.7% となり、回復効果は見られなかった。赤色 105 号 (図 23) では、くえん酸 Ca、くえん酸 Na、くえん酸二 Na では濃度が高くなる程高い添加効果が見られ、1,000 μg/ml での 24 時間後の吸光度残存率は 97.6～100.3% となり、本来の色調にまで回復した。一方、くえん酸、くえん酸イソプロピル、くえん酸二水素 Na では、すべての添加濃度において 24 時間後の吸光度残存率は 1.3～12.5% と回復効果は見られなかった。インジゴイド系である青色 2 号 (図 24) においては、くえん酸イソプロピル、くえん酸 Ca では回復効果は見られなかった。くえん酸では全濃度で添加効果が見られ、24 時間後の吸光度残存率は 81.5～86.9% とやや回復した。また、くえん酸 Na、くえん酸二 Na、くえん酸二水素 Na では低濃度で添加効果が見られ、24 時間後の吸光度残存率は 100 μg/ml で 83.9～88.6% とやや回復効果が見られた。以上の結果から、アゾ系色素である黄色 5 号、赤色 2 号、102 号、40 号は、すべてのくえん酸化合物の全濃度で添加効果が認められ、黄色 4 号では、くえん酸 Ca 以外のすべてのくえん酸の全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 号は、くえん酸イソプロピルの全濃度とくえん酸 Ca、くえん酸二水素 Na の 250 μg/ml、くえん酸 Na の 500 μg/ml、くえん酸二 Na の 100 μg/ml でやや添加効果が見られた。キサントン系である赤色 3 号、105 号では、くえん酸 Ca、くえん酸 Na、くえん酸二 Na の 250 μg/ml 以上の濃度において高い添加効果を示した。赤色 104 号では、くえん酸 Ca、くえん酸 Na のすべての濃度と

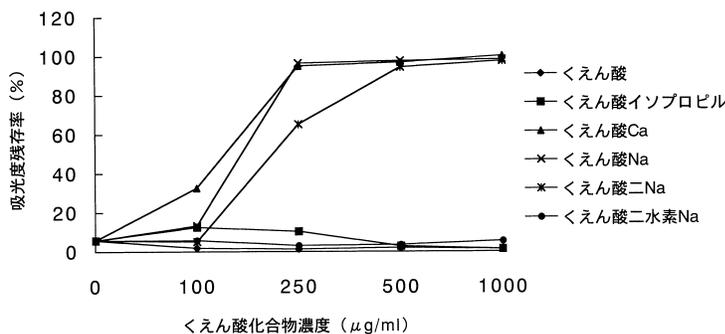


図 23 塩化第一すず添加食用赤色 105 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第一すず 100 μg/ml, 反応 24 時間後)

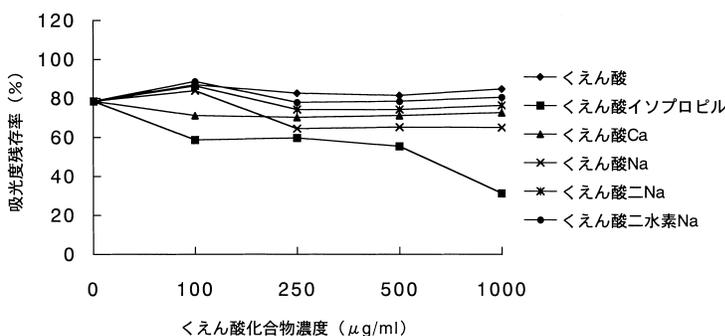


図 24 塩化第一すず添加食用青色 2 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化第一すず 100 μg/ml, 反応 24 時間後)

くえん酸二 Na の 250 μg/ml 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、くえん酸の全濃度とくえん酸 Na、くえん酸二 Na、くえん酸二水素 Na 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 40 号に対し、6 種のくえん酸化合物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、くえん酸 Ca 添加では、250、500、1,000 μg/ml でそれぞれ 80.3、97.2、100.9% と濃度が高くなるにつれ回復効果が見られた。くえん酸 Na でも 250 μg/ml 以上の添加で 101.3 ~ 101.4% を示し、本来の色調へと回復した。しかし、どちらの添加物も 100 μg/ml 添加ではそれぞれ 23.3、5.2% と吸光度残存率は低く、添加効果は見られなかった。くえん酸二 Na 添加では、500、1,000 μg/ml で 98.2、101.0% と回復を示した。くえん酸、くえん酸イソプロピル、くえん酸二水素 Na の添加においては、その濃度に関わらず無色、あるいはうすいピンク色に退色し、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 105 号 (図 26) で 24 時間後の吸光度残存率を見ると、赤色 3 号と同様にくえん酸 Ca、くえん酸 Na の添加において 250、500、1,000 μg/ml の濃度で回復効果が見られた。その吸光度残存率は 96.1 ~ 100.7% を示し、本来の色調へと回復し

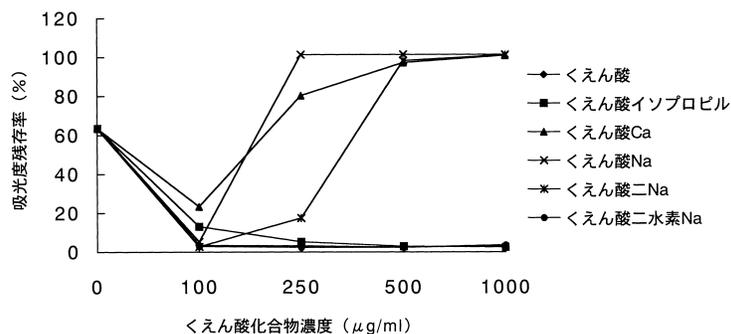


図 25 塩化アルミニウム添加食用赤色 3 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化アルミニウム 100 µg/ml, 反応 24 時間後)

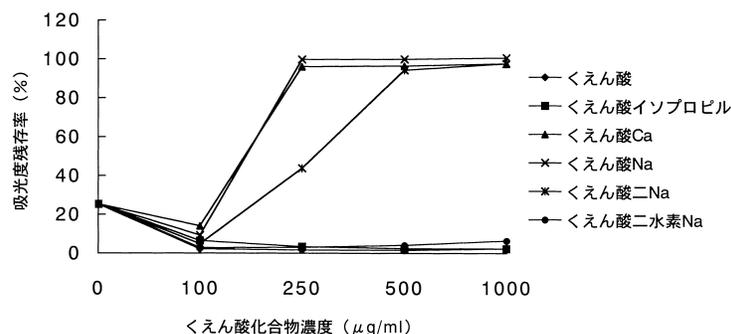


図 26 塩化アルミニウム添加食用赤色 105 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化アルミニウム 100 µg/ml, 反応 24 時間後)

た。しかし、100 µg/ml の濃度では吸光度残存率が 14.0、9.2%と添加効果は認められなかった。くえん酸二Na 添加では、500、1,000 µg/ml で 94.4、97.7%を示し、回復効果が見られた。また、くえん酸、くえん酸イソプロピル、くえん酸二水素 Na 添加においては、その濃度に関わらず無色、あるいはうすいピンク色になり回復効果は見られなかった。同じくキサントゲン系色素の赤色 104 号 (図 27) も、赤色 3 号、105 号とほぼ同じ傾向を示した。くえん酸 Ca、くえん酸 Na 添加では、250 µg/ml 以上の濃度で 24 時間後の吸光度残存率が 97.3 ~ 99.5%となり、添加効果が認められた。しかし、100 µg/ml 添加においては、64.6、64.0%と吸光度残存率は低く、添加効果が見られなかった。くえん酸二Na は、250 µg/ml 添加では 24 時間後の吸光度残存率が 89.3%と僅かに上昇し、500、1,000 µg/ml では 96.9、99.6%となり、本来の色調へと回復した。また、くえん酸、くえん酸イソプロピル、くえん酸二水素 Na においては、その濃度に関わらず無色あるいはうすいピンク色となり回復効果が認められなかった。次に、アゾ系色素の赤色 40 号 (図 28) は、アルミニウム添加によりほんのわずかに色調変化がみられた色素であるが、全てのくえん酸化合物の全濃度で 24 時間後の吸光度残存率は 95.6 ~ 101.1%を示し、すべて本来の色調へと回復した。以上の実験結果から、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、104 号、105 号では、くえん酸 Ca、くえん酸 Na に関しては 250 µg/ml 以上の濃度

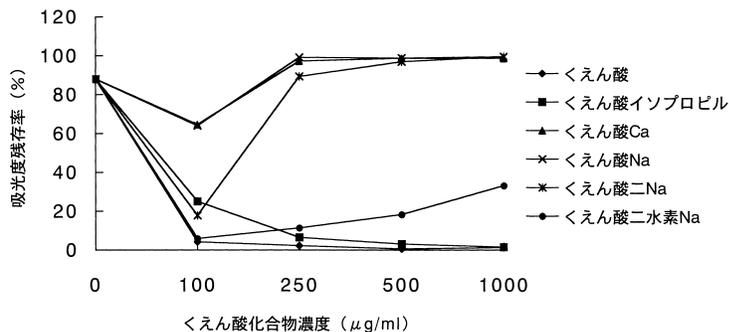


図 27 塩化アルミニウム添加食用赤色 104 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化アルミニウム 100 μg/ml, 反応 24 時間後)

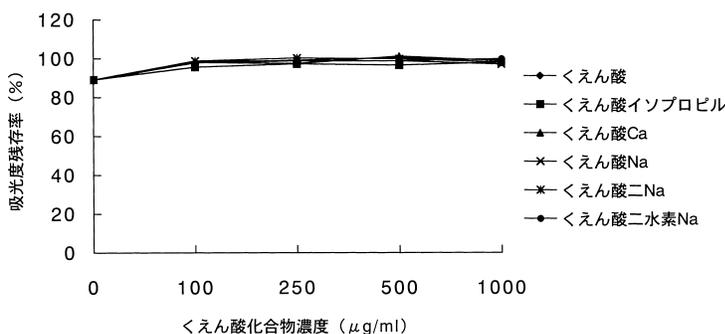


図 28 塩化アルミニウム添加食用赤色 40 号に対するくえん酸化合物の効果 (塩化アルミニウム 100 μg/ml, 反応 24 時間後)

において添加効果があった。また、赤色 3 号、105 号のくえん酸二 Na 添加では 500 μg/ml 以上で、赤色 104 号においては 250 μg/ml 以上の濃度で添加効果があった。アゾ系色素の赤色 40 号では、6 種のくえん酸化合物はその濃度に関わらず、すべて添加効果が認められた。

以上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 6 種のくえん酸化合物の全ての濃度で回復効果があった。黄色 5 号、赤色 2 号、102 号、40 号では、くえん酸、くえん酸Ca、くえん酸Na、くえん酸二Na、くえん酸二水素Naのすべての濃度で回復効果が見られ、くえん酸イソプロピルでは高濃度になるほど添加効果が上昇した。インジゴイド系青色 2 号では、6 種のくえん酸化合物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、くえん酸Ca、くえん酸Naの 250 μg/ml 以上とくえん酸二Naを 500 μg/ml 以上添加した場合に回復が見られた。赤色 104 号では、くえん酸Naの 1,000 μg/ml においてのみ回復効果が見られた。インジゴイド系青色 2 号では、くえん酸を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 5 号、赤色 2 号、102 号、40 号では 6 種のくえん酸化合物の全ての濃度で、また黄色 4 号ではくえん酸Caを除く添加物の全ての濃度で効果があった。キサンテン系色素である赤色 3 号、105 号ではくえん酸Ca、くえん酸Na、くえん酸二Naを 250 μg/ml 以上添加することで、また、赤色

104号ではくえん酸Ca、くえん酸Naの全ての濃度とくえん酸二Naを250 $\mu$ g/ml以上添加することにより高い効果があった。トリフェニルメタン系色素である青色1号では、くえん酸イソプロピルの全濃度とくえん酸Ca、くえん酸二水素Naの250 $\mu$ g/ml、くえん酸Naの500 $\mu$ g/ml、くえん酸二Naの100、250 $\mu$ g/mlで添加効果が見られた。インジゴイド系色素である青色2号では、くえん酸全濃度とくえん酸Na、くえん酸二Na、くえん酸二水素Naの100 $\mu$ 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40号では、6種のくえん酸化合物の全濃度で回復効果が見られた。キサントゲン系色素である赤色3号、104号、105号においては、くえん酸Ca、くえん酸Naの250 $\mu$ g/ml以上の濃度とくえん酸二Naの500 $\mu$ 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、くえん酸イソプロピル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トゲン系色素においては、くえん酸Ca、くえん酸Na、くえん酸二Naの高濃度の添加で回復効果が見られた。すずイオンの添加により生じたトリフェニルメタン系色素の変化においては、くえん酸イソプロピル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生じたインジゴイド系色素においては、くえん酸の添加により回復効果が見られることが分かった。

実験に協力頂きました卜部利江子さん、川本絵美さん、坂本結香さんに感謝します。

#### 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、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)
11. 神藤光野、打田良樹: 大阪樟蔭女子大学論集、42、107 (2005)

