

食用タール色素に関する研究 (X)

—— 金属イオンによる色素の変色・退色に対するキレート剤の効果 (2) ——

神 藤 光 野
打 田 良 樹

要旨

金属イオンによる食用タール色素の変色、退色に対する EDTA2Na、PDTA、EDTAAM、NTA3Na および HEDTA の添加効果を検討した。

銅イオン添加で影響を受けたアゾ系色素、インジゴイド系色素において、EDTA2Na、PDTA、EDTAAM の全濃度で添加効果が見られた。鉄イオン添加で変色、退色したキサンテン系色素の赤色3号、104号、105号及びインジゴイド系色素の青色2号において、HEDTA 全濃度で添加効果が見られた。すずイオン添加で影響された色素は赤色106号を除く10種であり、EDTA2Na、EDTAAM の全濃度でアゾ系色素に添加効果が見られ、黄色4号では PDTA、NTA3Na、HEDTA の全濃度、赤色102号においては PDTA、HEDTA の全濃度及び NTA3Na の低濃度で効果が見られた。また黄色5号、赤色40号では、NTA3Na、HEDTA の全濃度で添加効果がみられた。アルミニウムイオン添加で変色、退色したキサンテン系色素、アゾ系色素である赤色40号において NTA3Na、HEDTA 全濃度あるいは $250 \mu\text{g/ml}$ 以上で効果が見られた。

このように、合成タール色素の金属イオンの影響による変色、退色は食品添加物である EDTA2Na や金属キレート剤である PDTA、EDTAAM、NTA3Na、HEDTA の共存により防止しうることが明らかとなった。

I. 緒言

食品の美化または食欲増進の目的で使用される食用タール色素は、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、安価であるという利点がある^{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) ~13)}。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 (EDTACa2Na)⁵⁾ や各種アミノ酸⁶⁾、くえん酸カリウム塩⁷⁾、りん酸塩^{8) ~10)}、酒石酸塩¹¹⁾、くえん酸化合物¹²⁾ および各種キレート化合物¹³⁾ 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。今回の報告では、前報¹³⁾ に引き続き、EDTACa2Na のように金属イオンをその分子内に取り込み不活性化するキレート剤であるエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (EDTA2Na)、1,3-プロパンジアミン四酢酸 (PDTA)、エチレンジアミン四酢酸トリエタノールアミン塩 (EDTAAM)、ニトリロ三酢酸三ナトリウム (NTA3Na)、

ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸 (HEDTA) 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)

黄色4号 黄色5号

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

青色1号 青色2号

金属 (和光純薬工業 (株) 特級品)

塩化第二銅 (二水和物) 塩化第二鉄 (四水和物)

塩化第一すず 塩化アルミニウム (六水和物)

金属キレート剤

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム (帝国化学産業株式会社)

1,3-プロパンジアミン四酢酸 (帝国化学産業株式会社)

エチレンジアミン四酢酸トリエタノールアミン塩 (帝国化学産業株式会社)

ニトリロ三酢酸三ナトリウム (エデト酸懇話会)

ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸 (帝国化学産業株式会社)

2) 器具

- ・紫外可視分光光度計 (島津社製 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 C3-200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型)

3) 実験溶液の調製

i. 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100ml に溶解し (濃度100 μ g/ml) これを標準溶液とした。

ii. 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100ml に溶解し (濃度1000 μ g/ml) これらをそれぞれ標準溶液とした。

iii. キレート剤標準溶液

EDTA2Na、PDTA を精秤し、また EDTAAM はメスピペットで2.2ml、NTA3Na、HEDTA は各2.5ml 取り、メスフラスコ中にて精製水100ml に溶解（濃度10,000 μ g/ml）した。

iv. 試験溶液の混合

i ~ iii 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 ii をメスピペットで10ml 取り、精製水を少量加えた。次にメスピペットで EDTA2Na、PDTA、EDTAAM、NTA3Na、HEDTA を、0.5、1.0、2.5、5.0、10.0ml ずつ加え、最終濃度を100、250、500、1000 μ g/ml の4段階とした。最後に10ml の i をメスピペットで加えた後、精製水で希釈して100ml とした。その結果各成分の最終濃度は、i が10 μ g/ml、ii が100 μ g/ml、また iii に関しては前述の通りである。

4) 吸光度の測定

まず各食用タール色素の最大吸収波長 λ_{\max} を分光光度計に入力し、ブランクとして精製水を光路にセットし吸光度が0になるように設定した。さらに最終濃度10 μ g/ml に調整した各食用タール色素の吸光度を測定した。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時間後に室温暗所に放置しておいたメスフラスコ内の溶液及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、調整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

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 μ 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77.1、69.6%となった。赤色2号、102号、40号で吸光度残存率が低下し、反応24時間後にはそれぞれ25.0、45.7、89.9%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80.9%に低下した。このように銅イオン添加によりアゾ系、インジゴイド系の青色2号で退色、変色反応を示した。

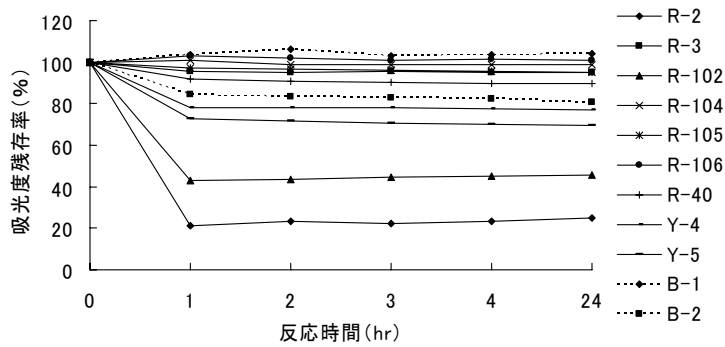


図1 食用タール色素に対する塩化第二銅の影響
(塩化第二銅100 µg/ml)

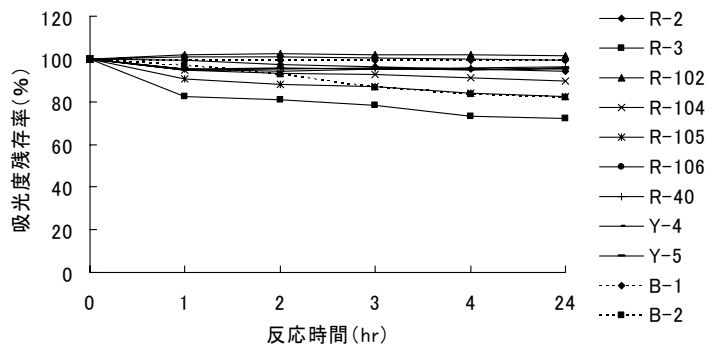


図2 食用タール色素に対する塩化第二鉄の影響
(塩化第二鉄100 µg/ml)

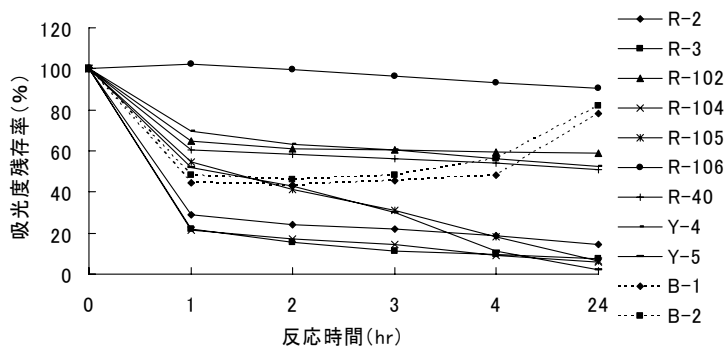


図3 食用タール色素に対する塩化第一すずの影響
(塩化第一すず100 µg/ml)

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、反応24時間後でそれぞれ72.1、89.4、82.2%と徐々に吸光度残存率は低下し、退色が見られた。ま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81.7%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色とインジゴイド系色素である青色2号で色調、吸光度残存率に影響を及ぼした。

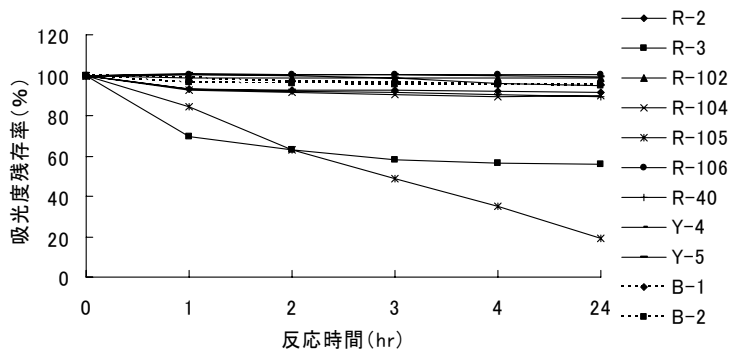


図4 食用タール色素に対する塩化アルミニウムの影響
(塩化アルミニウム100 μg/ml)

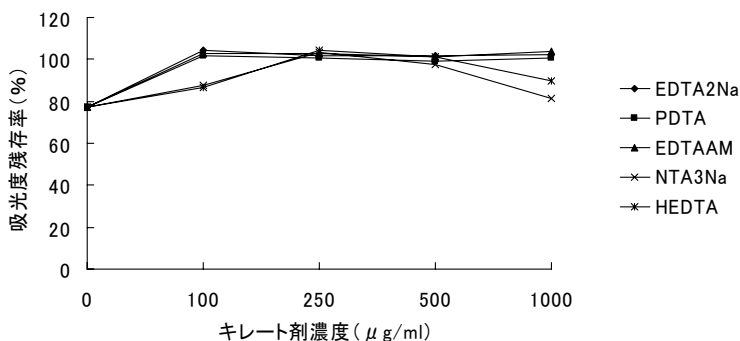


図5 塩化第二銅添加食用黄色4号に対するキレート剤の効果
(塩化第二銅100 μg/ml、反応24時間後)

すざイオン添加系 (図3) では、赤色106号を除く10種全ての色素に退色、変色が見られた。キサンテン系色素である赤色3号、104号、105号とアゾ系色素である黄色5号、赤色2号は、すざ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7.3、5.9、6.6、2.3、14.7%に低下し、溶液は透明となった。キサンテン系色素である赤色3号、104号、105号においては沈澱を生じた。アゾ系色素である黄色4号、赤色102号、赤色40号では、反応24時間後では52.7、58.9、51.1%に低下し、黄色4号、赤色40号では沈澱を生じ退色した。トリフェニルメタン系色素である青色1号、インジコイド系色素である青色2号では、すざ添加と同時に吸光度残存率は低下し、反応1時間後の吸光度残存率は44.6、48.3%と低下した。しかしながら反応24時間後では78.1、82.0%と上昇し、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はそれぞれ56.1、19.2%に低下し、溶液は薄いピンク色となり、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、24時間後の吸光度残存率は89.9%とわずかに退色を示した。アゾ系色素である赤色40号では瞬時に影響が見られ、24時間後の吸光度残存率は89.4%に低下し、溶液はわずかに橙色となった。

そこで次に、各色素の退色、変色に対する5種の金属キレート剤の添加効果を検討した。

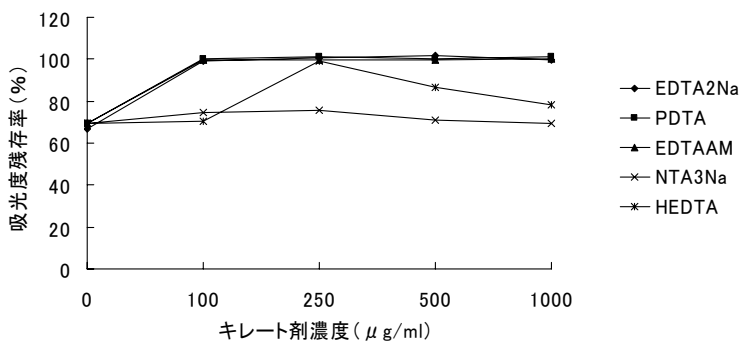


図6 塩化第二銅添加食用黄色5号に対するキレート剤の効果
(塩化第二銅100 μg/ml、反応24時間後)

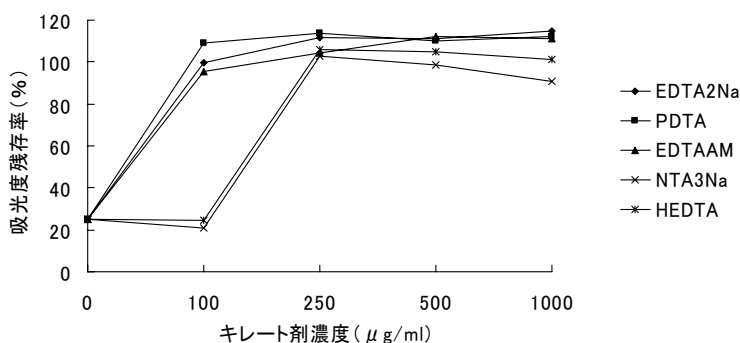


図7 塩化第二銅添加食用赤色2号に対するキレート剤の効果
(塩化第二銅100 μg/ml、反応24時間後)

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号に対し、5種の金属キレート剤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、EDTA2Na、PDTA、EDTAAMでは、全濃度において101.7~104.6%、99.3~101.7%、101.3~103.7%と上昇した。NTA3Na、HEDTAでは全濃度において吸光度残存率は上昇し、100 μg/mlの添加系ではそれぞれ87.6、86.5%を示し、また250 μg/mlの添加系では103.5、104.1%と5種濃度の添加系の中で最も上昇したが、色調の回復は見られなかった。黄色4号においては、5種の金属キレート剤の添加濃度が増すにつれ銅イオンの影響と思われる黄緑色に変色し、すべての添加系においてほぼ本来の色調に回復傾向を示したのは100 μg/ml添加の時であった。次に黄色5号(図6)で24時間後の吸光度残存率を見ると、EDTA2Na、PDTA、EDTAAMでは、全濃度において99.0~101.8%、100.2~101.4%、99.6~100.4%とほぼ本来の色調に回復した。NTA3Naではほとんど添加効果が見られなかった。HEDTAでは100 μg/mlの添加で70.4%と回復が見られなかったが、250 μg/ml以上の添加系では吸光度残存率は上昇し、回復効果が見られた。特に250 μg/mlの添加においては99.2%を示し、本来の色調に回復した。赤色2号(図7)で24時間後の吸光度残存率を見ると、EDTA2Na、PDTA、EDTAAMでは、全濃度において99.7~115.0%、109.1~113.5%、95.6~112.1%に上昇し、本来の色調に回復し、添加効果がみられた。またNTA3Na、HEDTA

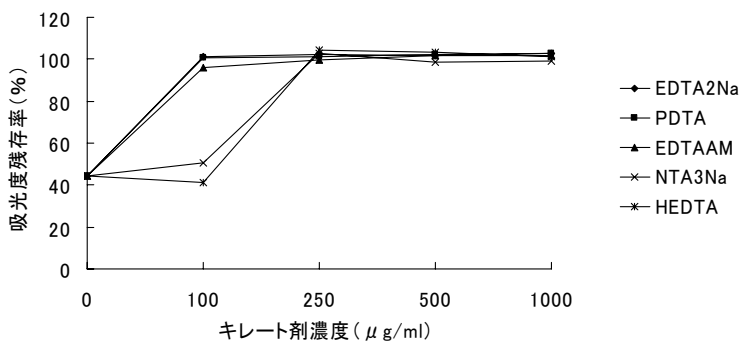


図8 塩化第二銅添加食用赤色102号に対するキレート剤の効果
(塩化第二銅100 μg/ml、反応24時間後)

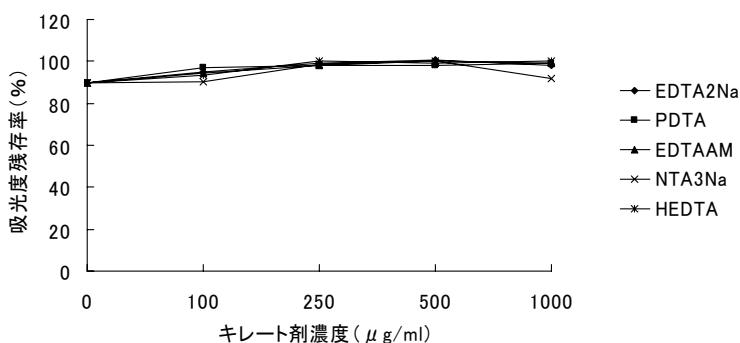


図9 塩化第二銅添加食用赤色40号に対するキレート剤の効果
(塩化第二銅100 μg/ml、反応24時間後)

では250 μg/ml以上の添加で吸光度残存率がそれぞれ90.9~102.8%、101.0~105.7%に上昇し、本来の色調に回復した。しかし、100 μg/ml添加系では金属のみを添加した時と同じオレンジ色を呈し、吸光度残存率はそれぞれ21.0、24.4%と全く添加効果が見られなかった。赤色102号(図8)で24時間後の吸光度残存率を見ると、EDTA2Na、PDTA、EDTAAMでは全濃度においてそれぞれ101.4~103.0%、100.5~102.7%、96.2~101.9%に上昇し、オレンジ色からほぼ本来の赤色に回復し、添加効果が見られた。またNTA3Na、HEDTAは全濃度において吸光度残存率は上昇し、100 μg/mlの添加系ではそれぞれ50.8、41.2%を示し、回復は見られなかったが、250 μg/ml以上の添加では吸光度残存率はそれぞれ98.6~103.0%、101.4~104.1%と上昇し、オレンジ色から本来の色調に回復した。赤色40号(図9)で24時間後の吸光度残存率を見ると、EDTA2Na、PDTA、EDTAAMでは全濃度において回復効果を示し、それぞれ94.8~100.6%、97.0~99.1%、94.2~100.2%となった。またNTA3Na、HEDTAの100 μg/mlの添加では吸光度残存率がそれぞれ90.4、93.3%を示したが、250 μg/ml以上の添加ではそれぞれ91.9~100.3%、98.9~100.4%を示し、回復効果が見られた。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、EDTA2Na、PDTA、EDTAAMでは全濃度において101.4~105.1%、92.6~105.7%、102.8~107.1%となりほぼ本来の色調に回復した。NTA3Naでは全濃度において上昇傾向を示し、特に250、500 μg/mlの添加において

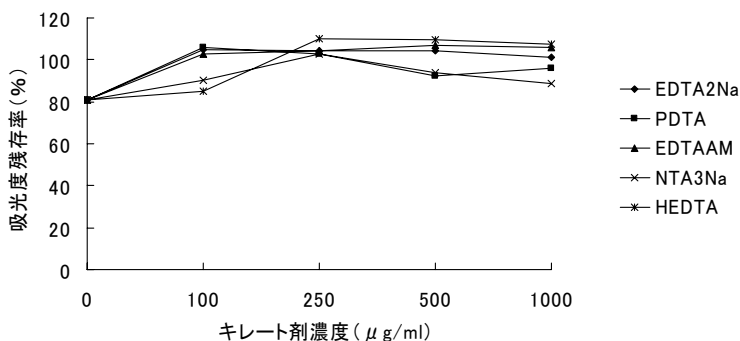


図10 塩化第二銅添加食用青色2号に対するキレート剤の効果
(塩化第二銅100 μg/ml、反応24時間後)

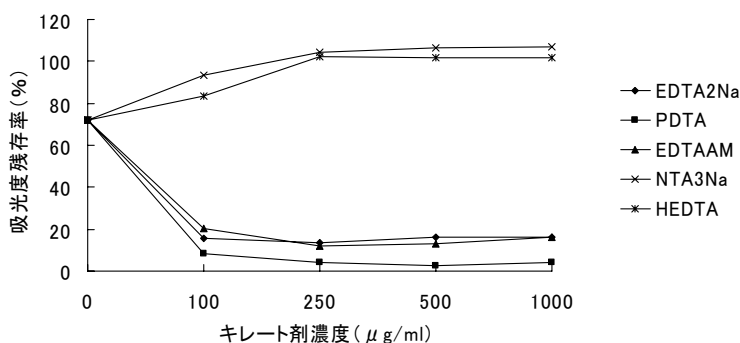


図11 塩化第二鉄添加食用赤色3号に対するキレート剤の効果
(塩化第二鉄100 μg/ml、反応24時間後)

は吸光度残存率が103.0、93.8%となり添加効果が見られたが、100、1000 μg/ml の添加では90.3、88.7%と色調の回復までにはいたらなかった。また HEDTA では250 μg/ml 以上の添加において吸光度残存率が107.4~110.3%を示し添加効果が見られたが、100 μg/ml の添加では84.8%と色調の回復までにはいたらなかった。

以上の結果をまとめると、銅イオン添加の影響が見られたアゾ系色素の黄色4号、5号、赤色2号、102号、40号、インジゴイド系色素の青色2号の6種は EDTA2Na、PDTA、EDTAAM のすべての濃度で添加効果が見られた。一方、NTA3Na においては濃度250 μg/ml 以上で添加効果が見られたのは赤色2号、102号、40号であったが、黄色4号では濃度100 μg/ml で、青色2号では濃度250 μg/ml で最も添加効果が見られた。また HEDTA においては濃度250 μg/ml 以上で添加効果が見られたのは赤色2号、102号、40号であったが、黄色4号では濃度100 μg/ml で、黄色5号、青色2号では濃度250 μg/ml で最も添加効果が見られた。

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)で24時間後の吸光度残存率を見ると、NTA3Na は全濃度で93.2~106.8%と上昇が見られた。しかしながら、250 μg/ml 以上では時間が経つごとに鉄イオンの影響と思われるオレンジ色がかった色に変色し、

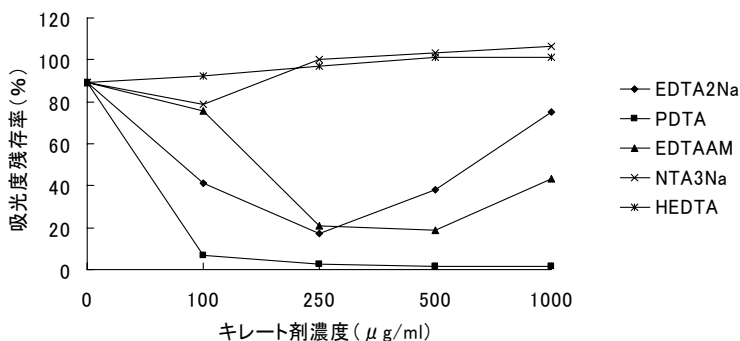


図12 塩化第二鉄添加食用赤色104号に対するキレート剤の効果
(塩化第二鉄100 μg/ml、反応24時間後)

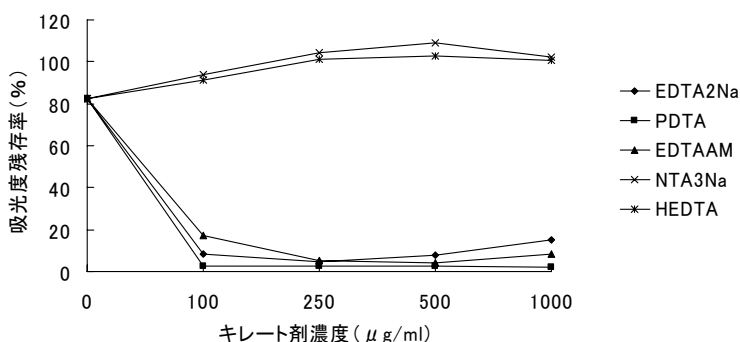


図13 塩化第二鉄添加食用赤色105号に対するキレート剤の効果
(塩化第二鉄100 μg/ml、反応24時間後)

100 μg/ml でのみ本来の色調に回復し、添加効果が見られた。HEDTA においては100 μg/ml で 83.5%を示し、250 μg/ml 以上では101.6~102.2%と上昇を示し、色も完全に本来の色調に回復し、添加効果が見られた。EDTA2Na、PDTA、EDTAAM では吸光度残存率は減少し、溶液はほとんど無色透明となり、添加効果は見られなかった。赤色104号 (図12) で24時間後の吸光度残存率を見ると NTA3Na は250 μg/ml 以上で100.0~106.2%、HEDTA は全濃度で92.2~101.3%、と上昇した。NTA3Na の吸光度残存率は上昇していたが、250 μg/ml 以上において鉄イオンの影響と思われる赤橙色に変色していた。したがって、HEDTA においてのみすべての濃度において本来の色調に回復したと言える。EDTA2Na、PDTA、EDTAAM では添加効果は見られなかった。同じくキサンテン系色素である赤色105号 (図13) で24時間後の吸光度残存率を見ると、NTA3Na、HEDTA が全濃度で94.0~109.1%、91.1~102.9%と上昇したが、NTA3Na では、500 μg/ml で鉄イオンの影響と思われる赤橙色に変色し、250 μg/ml で沈澱も見られた。したがって、NTA3Na は100 μg/ml においてのみ、HEDTA はすべての濃度において本来の色調に回復したと言える。EDTA2Na、PDTA、EDTAAM ではほとんど無色透明となり添加効果は見られなかった。インジゴイド系色素の青色2号 (図14) については、EDTA2Na、EDTAAM では100 μg/ml のみで吸光度残存率が86.5%、91.5%と上昇し回復が見られた。しかし、250 μg/ml 以上では回復が見られなかった。PDTA、NTA3Na、

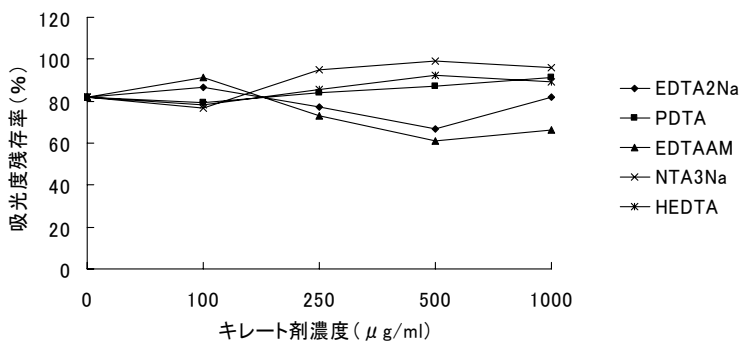


図14 塩化第二鉄添加食用青色2号に対するキレート剤の効果
(塩化第二鉄100 μg/ml、反応24時間後)

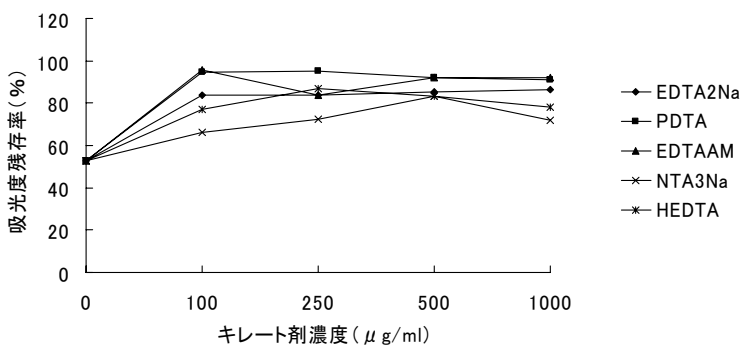


図15 塩化第一すず添加食用黄色4号に対するキレート剤の効果
(塩化第一すず100 μg/ml、反応24時間後)

HEDTAでは100 μg/mlでは回復が見られなかったが、250 μg/ml以上でそれぞれ84.0～91.5%、94.8～98.9%、85.7～92.1%を示し、吸光度残存率は上昇していた。しかし、NTA3Naでは500 μg/mlで鉄の影響と思われる緑がかった青色に変色し、効果が見られなかった。したがって、NTA3Naでは250 μg/ml、1000 μg/mlにおいてのみ、PDTA、HEDTAでは250 μg/ml以上で色調が回復し、PDTAでは1000 μg/ml、HEDTAでは500 μg/mlで本来の色調に回復したと言える。

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ン系色素の赤色3号、104号、105号においては、HEDTAのすべての濃度で吸光度残存率の上昇が見られ、インジゴイド系色素の青色2号においても、250 μg/ml以上の添加で吸光度残存率は上昇を示し、添加効果が見られた。また、NTA3Naでは赤色3号、105号においては100 μg/ml、青色2号においては250 μg/ml以上で吸光度残存率は上昇を示し、添加効果が見られた。EDTA2Na、PDTA、EDTAAMの添加においては、青色2号を除くすべての色素で添加効果は見られなかった。青色2号においては、EDTA2Na、PDTA、EDTAAMともに100 μg/mlの添加で効果が見られた。

次にすズイオンの添加により変色、退色の影響が見られた10種の色素に対する金属キレート剤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、EDTA2Na、PDTA、EDTAAMの全濃度の添加で反応24時間後の吸光度残存率はそれぞれ83.8～86.4%、90.8～95.2%、84.0～95.6%

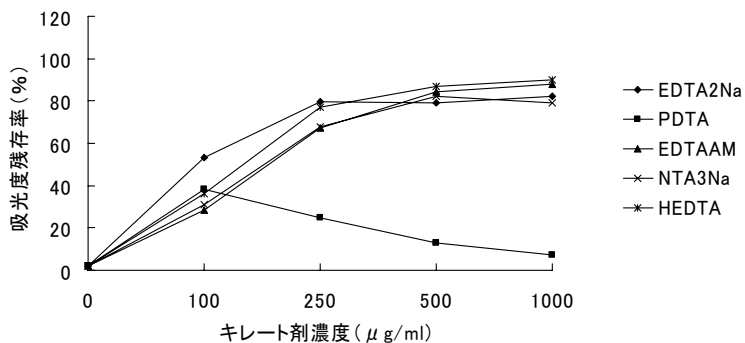


図16 塩化第一不添加食用黄色5号に対するキレート剤の効果
(塩化第一不添加100 μg/ml、反応24時間後)

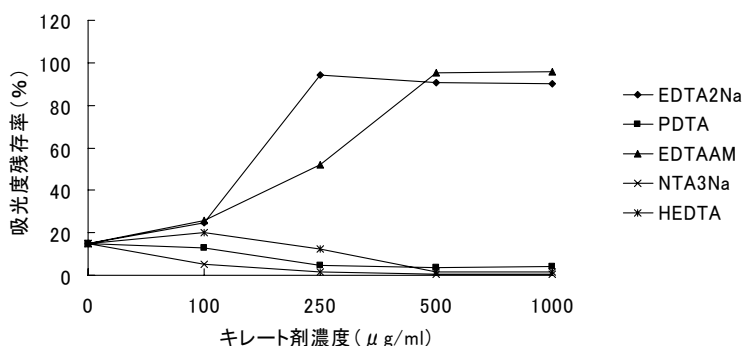


図17 塩化第一不添加食用赤色2号に対するキレート剤の効果
(塩化第一不添加100 μg/ml、反応24時間後)

を示し、回復効果が見られた。NTA3Na、HEDTA の全濃度においては、反応24時間後の吸光度残存率は66.1~83.2%、77.0~86.7%を示し、わずかに回復傾向は見られ、中でも NTA3Na の500 μg/ml において反応24時間後の吸光度残存率は83.2%、HEDTA の250、500 μg/ml では86.7、83.5%を示し、回復が見られた。以上の結果から、黄色4号では全キレート剤添加で回復効果が見られ、EDTA2Na、PDTA 及び EDTAAM の全濃度において本来の色調まで回復した。また、5種の金属キレート剤の濃度100 μg/ml ですべてに沈澱が見られたが、吸光度残存率は上昇し、回復効果が見られた。黄色5号(図16)においては、EDTA2Na の添加で全濃度において回復効果が見られた。反応24時間後の吸光度残存率は、250 μg/ml 以上で79.1~82.4%と回復効果を示した。PDTA 添加系では低濃度添加で反応24時間後の吸光度残存率は上昇したが、完全な回復は見られなかった。EDTAAM、NTA3Na、HEDTA の添加では、全濃度において回復効果が見られ、濃度が増すに伴って反応24時間後の吸光度残存率は上昇し、250 μg/ml 以上の濃度において、67.4~88.1%、67.6~82.0%、77.3~90.2%となり、添加効果を示した。特に HEDTA の添加では1000 μg/ml の濃度において90.2%を示し、本来の色調に回復した。以上の結果から、黄色5号では全キレート剤において吸光度残存率は上昇傾向を示し、回復効果が見られ、PDTA を除く全キレート剤の250 μg/ml 以上で本来の色調まで回復した。赤色2号(図17)においては、EDTA2Na、EDTAAM の全濃度で反応24時間後の吸

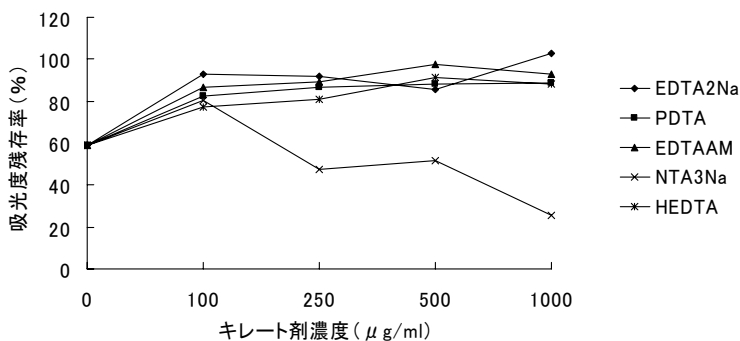


図18 塩化第一不銩添加食用赤色102号に対するキレート剤の効果
(塩化第一不銩100 μg/ml、反応24時間後)

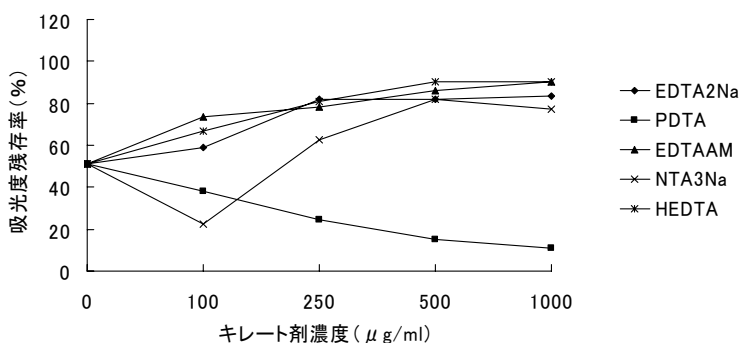


図19 塩化第一不銩添加食用赤色40号に対するキレート剤の効果
(塩化第一不銩100 μg/ml、反応24時間後)

光度残存率の上昇が見られ、EDTA2Na 濃度250 μg/ml 以上で90.3～94.5%、EDTAAM 濃度500 μg/ml 以上で95%程度と高い添加効果を示し、本来の色調まで回復した。PDTA、NTA3Na、HEDTA においては吸光度残存率の上昇は見られず、溶液はほとんど無色透明となり、添加効果は見られなかった。赤色102号 (図18) においては、NTA3Na の250 μg/ml 以上を除く全金属キレート剤の全濃度において反応24時間後の吸光度残存率は上昇し、添加効果が見られ、EDTA2Na 全濃度では反応24時間後の吸光度残存率は85.6～102.8%を示し、回復効果が見られた。また PDTA、EDTAAM、HEDTA においては濃度500 μg/ml 以上で反応24時間後の吸光度残存率は88.0～97.5%と上昇し、本来の色調まで回復した。赤色40号 (図19) では、PDTA の全濃度、NTA3Na の濃度100 μg/ml においては共に回復は見られず、その他の金属キレート剤では全濃度において24時間後の吸光度残存率は上昇し、添加効果が見られた。EDTA2Na、EDTAAM、HEDTA では濃度250 μg/ml 以上で78.4～90.5%、NTA3Na では500 μg/ml 以上で77.3～81.9%を示し、本来の色調に回復した。キサントン系色素である赤色3号 (図20) では、全キレート剤の全濃度で反応24時間後の吸光度残存率の上昇傾向が見られたが、PDTA、EDTAAM の全濃度及び EDTA2Na の1000 μg/ml を除く添加系では、溶液は薄いピンク色となり色調の回復は見られなかった。EDTA2Na の1000 μg/ml では反応24時間後の吸光度残存率は50.7%を示し、やや添加効果が見られ、NTA3Na、HEDTA 濃度250 μg/ml 以

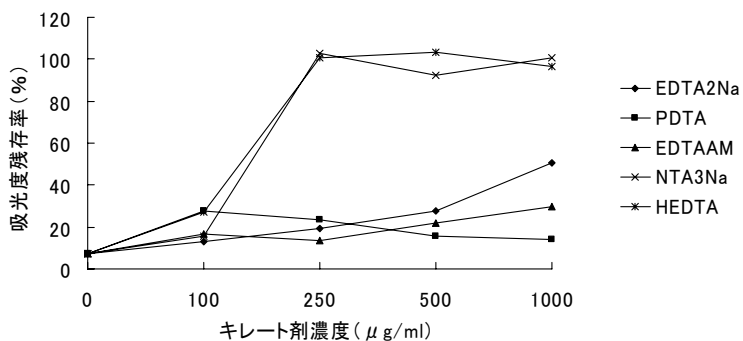


図20 塩化第一すず添加食用赤色3号に対するキレート剤の効果
(塩化第一すず100 μg/ml、反応24時間後)

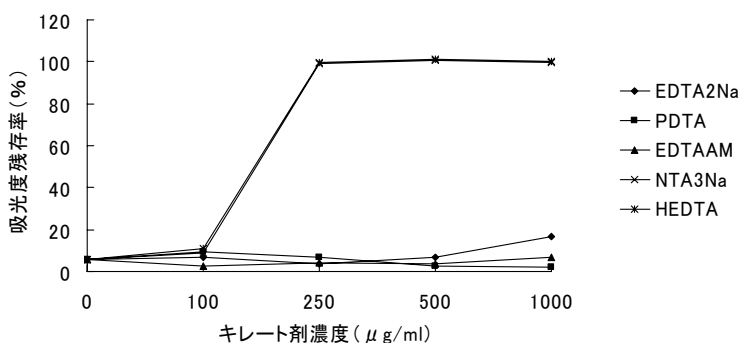


図21 塩化第一すず添加食用赤色104号に対するキレート剤の効果
(塩化第一すず100 μg/ml、反応24時間後)

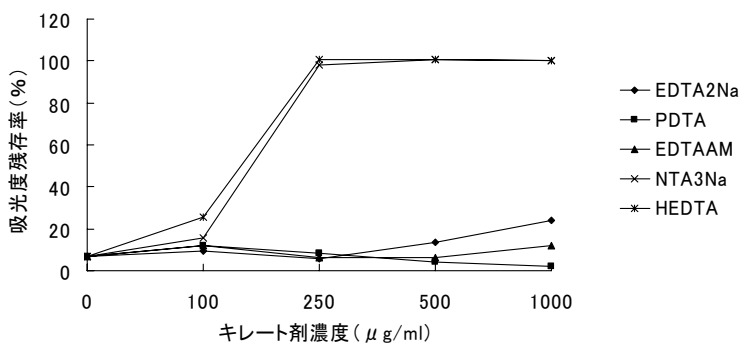


図22 塩化第一すず添加食用赤色105号に対するキレート剤の効果
(塩化第一すず100 μg/ml、反応24時間後)

上の添加系では、反応24時間後の吸光度残存率は92.2～103.2%を示し、本来の色調まで回復した。赤色104号(図21)、赤色105号(図22)において、EDTA2Na、PDTAおよびEDTAAM添加系で反応24時間後の吸光度残存率はほとんど回復しなかった。しかしながら、EDTA2Na濃度1000 μg/ml添加において、反応24時間後の吸光度残存率は赤色104号で16.5%、赤色105号で24.2%と上昇し、やや回復効果が見られた。一方NTA3Na、HEDTAでは全濃度において回復効果が見られ、濃度250

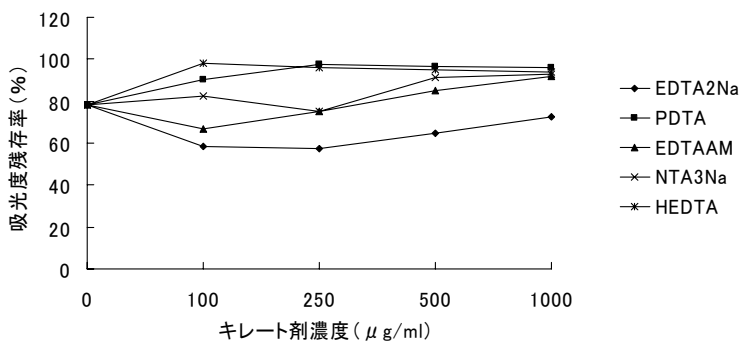


図23 塩化第一すず添加食用青色1号に対するキレート剤の効果
(塩化第一すず100 μg/ml、反応24時間後)

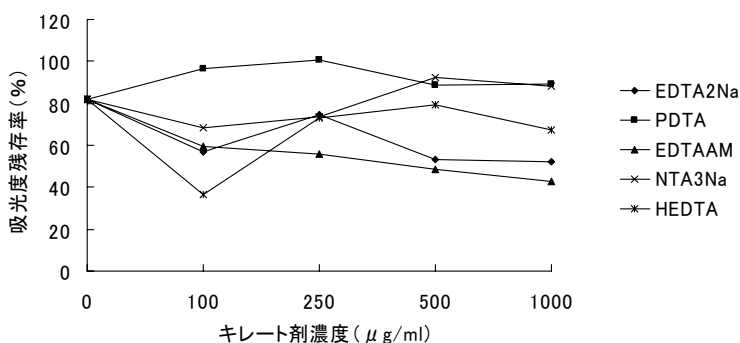


図24 塩化第一すず添加食用青色2号に対するキレート剤の効果
(塩化第一すず100 μg/ml、反応24時間後)

μg/ml 以上においては反応24時間後の吸光度残存率は赤色104号で99.0~101.0%、赤色105号で98.0~100.8%と上昇し、本来の色調に完全に回復し、高い添加効果が観察された。トリフェニルメタン系色素である青色1号(図23)において、EDTA2Na 添加系全濃度では回復効果は見られなかったが、PDTA、HEDTA の全濃度において、24時間後の吸光度残存率はそれぞれ90.5~97.6%、93.9~98.0%を示し、添加効果が見られた。また、EDTAAM、NTA3Na の添加では濃度が増すにつれて吸光度残存率は上昇し、EDTAAM、NTA3Na の濃度500 μg/ml 以上の添加において、反応24時間後の吸光度残存率はそれぞれ85.0~91.6%、91.3~92.7%を示し、添加効果が見られた。インジコイド系色素である青色2号(図24)では、EDTA2Na、EDTAAM、HEDTA の全濃度において回復効果は見られなかったが、PDTA の全濃度と NTA3Na 濃度500 μg/ml 以上で添加効果が見られ、反応24時間後の吸光度残存率は88.6~100.7%、88.0~92.2%と上昇し、特に PDTA の添加においては250 μg/ml 以下で96.7~100.7%、NTA3Na の500 μg/ml の添加では92.2%を示し、色調の回復が見られ、添加効果が観察された。

以上の結果から、アゾ系色素である黄色4号では全キレート剤、黄色5号においては PDTA500 μg/ml 以上を除く全金属キレート剤の全濃度で回復効果が認められた。赤色2号では、EDTA2Na、EDTAAM の全濃度で反応24時間後の吸光度残存率が上昇し、添加効果が見られた。赤色102号で

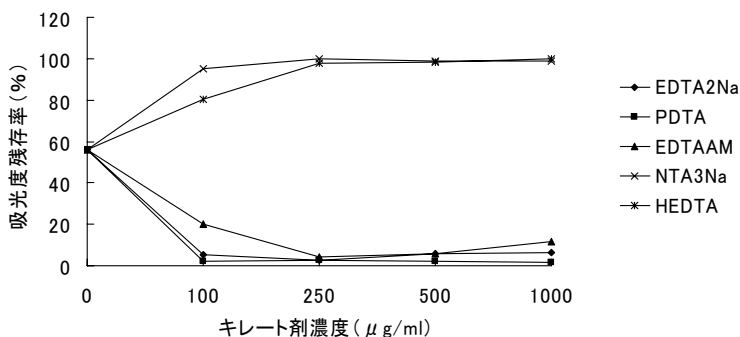


図25 塩化アルミニウム添加食用赤色3号に対するキレート剤の効果
(塩化アルミニウム100 μg/ml、反応24時間後)

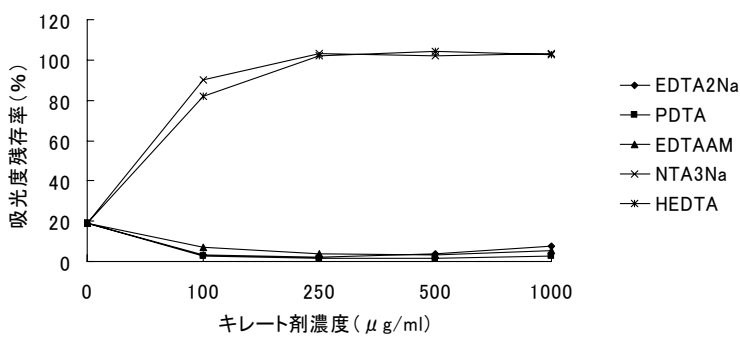


図26 塩化アルミニウム添加食用赤色105号に対するキレート剤の効果
(塩化アルミニウム100 μg/ml、反応24時間後)

は、NTA3Na の250 μg/ml 以上を除く全金属キレート剤全濃度において添加効果が見られた。赤色40号では、PDTA の全濃度、NTA3Na の100 μg/ml 以外の金属キレート剤全濃度において添加効果が見られた。キサンテン系色素である赤色3号、104号、105号では、EDTA2Na の1000 μg/ml 及びNTA3Na、HEDTA では共に濃度250 μg/ml 以上で添加効果が見られた。トリフェニルメタン系の青色1号では、PDTA、HEDTA の全濃度及びEDTAAM、NTA3Na の500 μg/ml 以上において添加効果が認められ、青色2号ではPDTA の全濃度、NTA3Na の500 μg/ml 以上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色素の赤色3号、104号、105号、アゾ系色素の赤色40号に対し、5種の金属キレート剤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、NTA3Na 添加では、100 μg/ml 以上の濃度で94.9~99.7%を示し、本来の色調へと回復し、添加効果が見られた。HEDTA の添加では100 μg/ml の濃度で80.2%とやや回復効果が見られ、250 μg/ml 以上の濃度で97.7~100.0%を示し、本来の色調へと回復し、添加効果が見られた。しかし、EDTA2Na、PDTA、EDTAAM 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添加効果は見られなかった。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、NTA3Na、HEDTA の添加においては100 μg/ml の濃度で吸光度残存率はそれぞれ89.9、81.9%を示

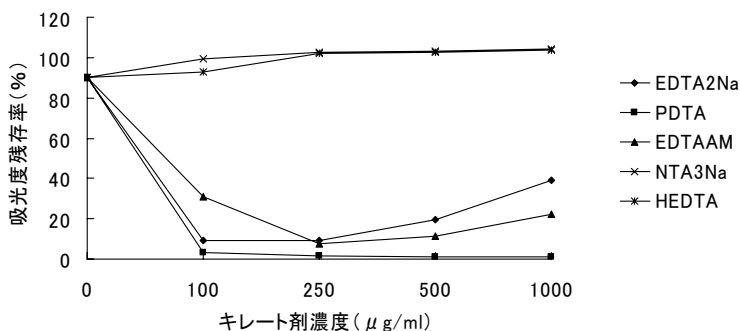


図27 塩化アルミニウム添加食用赤色104号に対するキレート剤の効果
(塩化アルミニウム100 μg/ml、反応24時間後)

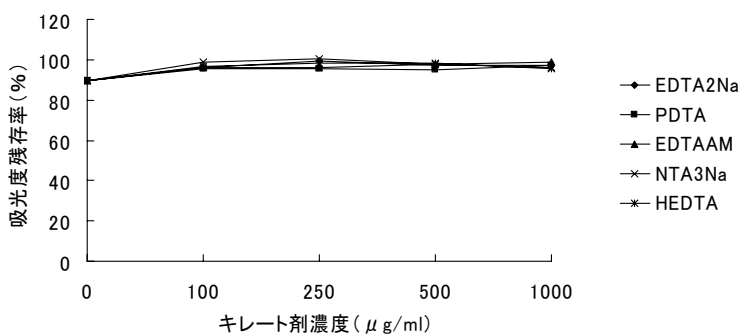


図28 塩化アルミニウム添加食用赤色40号に対するキレート剤の効果
(塩化アルミニウム100 μg/ml、反応24時間後)

し、色調にもやや回復が見られた。250 μg/ml 以上の濃度では、吸光度残存率はそれぞれ101.9～103.1%、102.2～104.1%を示し、本来の色調へと回復した。また EDTA2Na の添加においては、その濃度に関わらずうすいピンク色を示し、その中でも100 μg/ml については赤紫色沈澱を生じ、添加効果は見られなかった。PDTA、EDTAAM 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となり、添加効果は見られなかった。同じくキサnten系色素の赤色104号（図27）で24時間後の実験結果を見ると、NTA3Na、HEDTA の添加においては本来の色調に回復し、添加効果が見られた。また EDTA2Na の添加においては、濃度が高くなるにつれ若干濃くはなったもののうすいピンク色を示し、添加効果は見られなかった。PDTA の添加においては、その濃度に関わらず無色あるいはごくうすいピンク色を示し、添加効果は見られなかった。EDTAAM の添加においては、その濃度に関わらずうすいピンク色を示し、添加効果は見られなかった。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の見られた色素である。全てのキレート剤の添加系において、全濃度で24時間後の吸光度残存率は95.1～100.7%を示し、全て本来の色調へと回復し、添加効果が見られた。

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nten系色素である赤色3号では、NTA3Na に関しては100 μg/ml 以上の濃度において添加効果があり、HEDTA に関しては

100 μ g/ml においてわずかに添加効果があり、さらに250 μ g/ml 以上の濃度においては完全に本来の色調まで回復する添加効果が見られた。同様に、キサントレン系色素である赤色105号では、NTA3Na、HEDTA に関しては100 μ g/ml の濃度においてわずかに添加効果があり、さらに250 μ g/ml の濃度においては完全に本来の色調まで回復する添加効果が見られた。また、赤色104号ではNTA3Na、HEDTA の添加系で100 μ g/ml 以上の濃度において効果が見られた。アズ系色素の赤色40号では、全てのキレート剤はその濃度に関わらず添加効果が見られた。

2002年度の食品衛生学研究室卒業論文¹⁴⁾ において、今回使用したキレート剤の抗菌活性（乳酸菌、腸球菌、霊菌、大腸菌、枯草菌、巨大菌、表皮ブドウ球菌、黄色ブドウ球菌、緑膿菌、サッカロマイセス、ペニシリウムを対象）を検討している。この論文によれば、EDTA2Na では全ての菌に、EDTAAM では黄色ブドウ球菌以外の全ての菌に、NTA3Na では霊菌と枯草菌に、HEDTA では大腸菌と枯草菌、巨大菌、表皮ブドウ球菌、黄色ブドウ球菌、緑膿菌に抗菌効果が見られ、PDTA では目立った効果は見られないという結果であった。本実験においては EDTA2Na、PDTA、EDTAAM、NTA3Na、HEDTA ともにある特定の色素に対して添加効果が見られたことから、PDTA 以外の添加物においては特定の色素に対して、退色、変色に対する効果とともに抗菌効果も期待できると考えられる。

実験に協力頂きました内野蓉子さん、中嶋宏美さん、沼弘佳さん、弓桁妃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）
12. 神藤光野、打田良樹：大阪樟蔭女子大学論集、43、71（2006）
13. 神藤光野、打田良樹：大阪樟蔭女子大学論集、44、45（2007）
14. 高谷真純、棚橋智代、丹波幾久子：食品衛生学研究室卒業論文（2003）