

食品中に見られる水溶性タール色素について

第 1 報

家政研究室 堀籠平吾

()

I 緒 言

食品を加工し、貯蔵するに際して、食品そのものの価値を増大させる意味において、不足している栄養素の強化や、着色、着香保存料および殺菌料等を加えることがしばしば行われるようになった。

しかし、このように人工的に食品的価値を増大させることは、本来食品そのものがもっている食品的意義を越えて誇大に行われることにより、食品としての実質的な意義に反する結果をまねいていることも多い。

特に食品をして、色彩的な面より価値増大することを目的とするあまり、色彩の鮮やかなものが要求され、ために食品の着色料として多種多様のものが用いられるようになった。而してこれら着色料としては、人体に無害であり、且つ使用法が簡便で安価であること等が要求されるが現実にはこれらの関係は一致するものではなく、むしろ逆の関係にあることが多い。そのため食品衛生法で許可されている以外の着色料が使用されていることも少くない。

本研究は、以上のことがらから現在市販されている日常品や菓子類の中より水溶性タール色素を検出し、食品衛生および食品加工の見地よりその使用の実態を知るために行ったものである。

II 試料およびその調製

試料は昭和42年2月より昭和42年9月までの市販品を用いた。

実験は昭和42年2月より昭和43年2月まで行った。

A. 試 料

- (1) 日常食品 ハム、カマボコ、タラ子、アミ、漬物、梅干、ケチャップ

(2) 菓子類 クラッカー、フローラ、ビーンズ、飴、子供用菓子

B. 試料の調製

(1) フローラ、ビーンズ、飴、ジュース等は、試料に約5倍量の温湯を加えて溶して検液とした。

(2) 漬物、ケチャップ、梅干等は、80% (v/v:体積比) エタノールを試料重量の4~5倍加えて2~3時間放置したのち、できるだけ液をわけ、約1%のアンモニア水を含む70% (v/v:体積比) エタノールで繰り返し浸出し、はじめからの浸出液を併合して煮沸し大部分のアンモニアを揮散させたのち検液とした。

(3) カマボコ、ハム、タラ子、アミ、クラッカー等は、石油エーテルで脱脂したのち試料に残った溶媒は蒸散または濾紙間にはさんで完全に除き、以下(2)と同様に処理した。

(4) チューインガム類は、試料に1~3倍量の水を加えて煮沸し、水溶液が着色したならば、冷却してから濾過して検液とした。

Ⅲ 実験方法

A. 毛糸染色試験法

(1) 水溶性タール色素の検出法

(a) 希アンモニア水で弱アルカリ性にした検液70~75mlにあらかじめ水でぬらした白色脱脂毛糸0.1~0.5g加え5~15分間煮沸したのち毛糸をとりだしてよく水洗する。

(b) 希塩酸で弱酸性にした検液70~75mlに、(a)と同様に操作する。

上の両試験で毛糸が着色した場合は、水溶性タール色素が存在する。その場合は、つぎのように処理する。

(2) 酸性タール色素の検出法

(c) (d)で得た着色毛糸に希アンモニア水20mlを加え数分間煮沸し、過剰のアンモニアを除いてから新たに白色毛糸を入れ、希塩酸で弱酸性として再び煮沸する。この時毛糸が着色すれば酸性タール色素が存在していることをしめしている。

(3) 塩基性タール色素の検出法

(d) 上記の(a)で得た毛糸に希酢酸を加えて数分間煮沸し、毛糸を除きアンモニア水を加えて弱アルカリ性としたのち、新たに白色毛糸を入れしばらく煮沸する。この時毛糸が着色すれば塩基性タール色素が存在する。

(4) 酸性タール色素名および塩基性タール色素名の判定法

(a)および(b)で得た染色毛糸を水洗し、乾燥し、小片に切り、その4個をべつべつに白色点滴板のクボミにのせ、各片をそれぞれ35%塩酸80%、硫酸10%水酸化ナトリウム液およ

びアンモニア水でうおし、約1分後の色相の変化を観察し、「染色毛糸の酸、アルカリによる色調の変化表」(第1表)と対照して色素名を判定する。

B. ペーパークロマトグラフィー法 Paper partition chromatography.

(1) 検液の調製

(a) 酸性タール色素, 毛糸染色試験(b)の方法で染色した毛糸を希アンモニア水でアルカリ性にして加温し, 色素を溶出させ中和したのち検液とする。

(b) 塩基性タール色素, 毛糸染色試験(a)の方法で染色した毛糸を酢酸で酸性として加温し, 色素を溶出させ中和したのち検液とする。

検液の色素濃度は0.05~0.1%が適当である。

(2) 実施法

(a) 上昇法, Ascending method による一次元法, One-dimension method で行った。

(b) 使用濾紙 東洋濾紙No50. $2 \times 40 \text{ cm}$

(c) 展開剤 n-ブタノール, 純エタノール, $\frac{N}{2}$ アンモニア水, 6 : 2 : 3%。(体積比)

(d) 展開時間 18時間

(e) 展開温度 13°C (室温), 展開温度は $10 \sim 20^{\circ}\text{C}$ が適当とされ, 5°C 以内の変化は殆ど影響はないといわれている。

(f) 操作

i) リボン状の濾紙の下端から 5 cm の位置に鉛筆で線を引き原線とし, その中心に鉛筆で薄く点をつける。つぎに毛細管(内径 1 mm 以内)に検液をつけ, 原点(または原線)に径 $3 \sim 5 \text{ mm}$ 程度の斑点 Spot をつける。これを室温で乾燥する。

ii) 試験管に溶媒を周囲のガラス壁につけないように, 長めのロートを使って深さ $1.5 \sim 2 \text{ cm}$ まで入れゴム栓で密栓をしておく。

iii) 濾紙の上部をゴム栓の間にはさみ, 濾紙の下端約 1 cm 溶媒に浸るようにする。なおこの時原線が液面より $3 \sim 4 \text{ cm}$ あるようにする。

iv) 適当な時間展開させ溶媒が 25 cm 位まで上昇した時濾紙を上げて風乾又は約 50°C のヒーターで相当離して乾かす。

(g) 移動率 Rate of flow (Rf), 原点(または原線)から溶媒の上昇距離まで $a \text{ cm}$
 原点(または原線)から斑点の中央部まで $b \text{ cm}$ とすると, 移動率 (Rf) $= \frac{b}{a} =$
 $\frac{\text{原点から移動した溶質の中心までの距離}}{\text{原点から溶媒の移動点までの距離}}$

(h) 色素名の判定, 検液の Rf と, 色素標準液の Rf とを比較して色素名を判定す

る。本研究においては、上記(h)による判定法を主とし、なお不充分と思われる場合は毛糸染色試験法による色素名の判定法を加味して行った。

なお食品衛生法による許可色素、不許可色素別は昭和42年2月現在の食品衛生法によった。

Rf は物質の判定基準となる重要な値であるが、いろいろな条件に支配されるのでつぎのことがらに注意して実験を行った。

- i) 展開剤の種類、濃度を一定にする。
- ii) 温度変化を少なくする。
- iii) 展開距離又は展開時間を一定にする。
- iv) 同一種類の濾紙を使用し、なお展開前に溶媒蒸気で飽和させておく。
- v) 標準物質はできるだけ同じ条件下で試料と同時に並行して展開を行い Rf の基準とした。

毛糸染色試験法による色素名判定の色調変化表は第1表の如くである。

第1表 染色毛糸の酸アルカリによる色調変化表

① 毛糸が赤色に染まるもの。

色 素 名		35% - 塩 酸	80% - 硫 酸	10%-水酸化 ナトリウム	アンモニア水
一 般 名	法定色素名				
↑ ボンソー3R	旧 食用赤色1号	ほとんど 変化しない	ほとんど 変化しない	汚 褐 色	ほとん ど変 化し ない
アマランス	食用赤色2号	わずかに暗色	紫色→帯褐色	汚褐色→橙褐色	ほと ん ど 変 化 し な い
エリスロシン	〃 3号	橙 黄 色	橙 黄 色	変化しない	変化しない
↑ ボンソーSX	旧 食用赤色4号	赤色が濃くなる	赤色が濃くなる	橙 黄 色	橙 黄 色
↑ ボンソーR	旧 〃 101号	ほとん ど変 化し ない	ほとん ど変 化し ない	褐 黄 色	変化しない
ニ コ ク シ ン	食 用 赤 色 102号	赤 色	紫 赤 色	黄 褐 色	橙 赤 色
エオシン	〃 103号	黄 橙 色	黄 橙 色	変化しない	変化しない
フロキシ	〃 104号	黄 色	橙 色	変化しない	変化しない
ローズ ベンガル	〃 105号	ほとんど脱色する	橙 色	変化しない	変化しない
アシッド レッド	〃 106号	橙 色	橙 色	変化しない	変化しない
↑ ローグミンB		橙 色	黄 色	青色を増す	青色を増す

② 毛糸が褐色および橙色に染まるもの。

↑ オレンジI	旧 食用橙色1号	紫 色	紫 色	暗 赤 色	暗 赤 色
↑ オレンジII		赤 色	赤 色	汚 赤 色	変化しない
↑ ビスマル ブラウン		赤色を増し る暗色となる	褐色を増す	黄色を増す	黄色を増す

③ 毛糸が黄色に染まるもの。

↑ ナフトールイエローS	旧食用黄色1号	ほとんど脱色する	淡汚褐色	変化しない	変化しない
タートラジン	食用黄色4号	わずかに暗色	わずかに暗色	ほとんど変化しない	ほとんど変化しない
サンセットイエローFCF	5号	やや赤色を増す	やや赤色を増す	褐色を増す	変化しない
↑ オーラミン		脱色する	ほとんど脱色する	脱色する	淡くなる

④ 毛糸が緑色に染まるもの。

ギネアグリーンB	食用緑色1号	淡橙黄色	黄褐色	脱色する	脱色する
ライトグリーンSF黄口	2号	淡橙黄色	黄褐色	脱色する	脱色する
ファストグリーンFCF	3号	橙黄色	緑色→褐色	青色	青色
↑ マラカイトグリーン		ほとんど脱色する	ほとんど脱色する	脱色する	脱色する

⑤ 毛糸が青色および紫色に染まるもの。

ブリリアントブルーFCF	食用青色1号	黄色	黄色	変化しない	変化しない
インジコカーミン	2号	わずかに暗色	暗色となる	緑黄色	緑黄色
アシッドバイオレット6B	食用紫色1号	黄褐色	褐色	紫青色	紫青色
↑ メチルバイオレット		黄色を増す	黄色を増す	脱色する	ほとんど脱色する
↑ クリスタルバイオレット		橙色がかった黄色	橙色がかった黄色	脱色する	ほとんど脱色する

〔備考〕 ↑印は不許可の色素をしめす。(昭和42年2月現在)

IV 実験結果

A. 毛糸染色試験の結果は、酸性タール色素で塩基性タール色素は検出されなかった。

B. ペーパークロマトグラフィー法による結果。

(1) 色素標準液の Rf は、測定の結果第2表の如くである。

第2表 色素標準液の Rf

項目色別	色素名	Rf	項目色別	色素名	Rf	項目色別	色素名	Rf
赤色	ポンソー3R	0.48	橙色	ローダミンB	展開前線	青色	マラカイトグリーン	展開前線
	アマランス	0.14~0.17		オレンジI	0.51		ブリリアントブルーFCF	0.45~0.51
	エリスロシン	0.55~0.60		オレンジII	0.64		インジコカーミン	0.21
	ポンソーR	0.47	黄色	ナフトールイエローS	0.52	紫色	アシッドバイオレット	0.62
	ニューコグシン	0.21~0.28		タートラジン	0.14~0.15		メチルバイオレット	展開前線
	エオシン	0.52~0.58		サンセットイエローFCF	0.46		クリスタルバイオレット	展開前線
	フロキシシン	0.63	色	オーラミン	展開前線	褐色	ビスマルクブラウン	0.54
	ローズベンガル	0.66~0.68		緑色	ギネアグリーンB		0.58~0.61	
	アシッドレッド	0.57~0.63			ライドグリーンSF黄口	0.52		

(2) 検液中の Rf と判定色素名は第3表の如くである。

第3表 検液中の Rf と判定色素名

種別	No.	食品名	分離色素		判定色素名
			Rf	色調	
日 常 食 品	1.	ハム	赤色 0.29	単色	ニューコクシン
	2.	カマボコ	赤色 0.55	単色	エオシン
	3.	タラ子	赤色 0.38	単色	ボンソー R
	4.	アミ	赤色 0.49	3色混合	ボンソー 3 R
			赤色 0.61		アシッドレッド
			橙色 0.56		オレンジ I
	5.	漬物 1	黄色 0.24	単色	タートラジン
	6.	漬物 2	黄色 0.13	単色	タートラジン
7.	ケチャップ	黄色 0.15	単色	タートラジン	
8.	梅干	赤色 0.36	3色混合	ボンソー R	
		赤色 0.56		エリスロシン	
		橙色 0.51		オレンジ I	
菓 子	9.	クラッカー	赤色 0.52	2色混合	エオシン
			黄色 0.19		タートラジン
	10.	フローラ (赤)	赤色 0.61	単色	アシッドレッド
	11.	フローラ (緑)	黄色 0.25	2色混合	タートラジン
			青色 0.57		ブリリアントブルーFCF
	12.	フローラ (橙)	赤色 0.61	2色混合	アシッドレッド
			橙色 0.51		オレンジ I
	13.	ビーンズ (赤)	赤色 0.43	3色混合	ボンソー R
			橙色 0.58		オレンジ I
			黄色 0.24		タートラジン
14.	ビーンズ (緑)	黄色 0.25	単色	タートラジン	
15.	ビーンズ (ピンク)	赤色 0.60	単色	アシッドレッド	
16.	ビーンズ (黄)	黄色 0.16	単色	タートラジン	
17.	ビーンズ (橙)	橙色 0.57	3色混合	オレンジ I	
		黄色 0.25		タートラジン	
		青色 0.59		ブリリアントブルーFCF	

類	18.	ビーンズ (チョコレート色)	赤色	0.43	5色混合	ボンソー R
			赤色	0.31		ニューコクシン
			橙色	0.57		オレンジ I
			黄色	0.15		タートラジン
			青色	0.53		ブリリアントブルーFCF
	19.	飴 1 (赤)	赤色	0.41	単色	ボンソー R
	20.	飴 2 (黄)	黄色	0.24	単色	タートラジン
	21.	飴 3 (緑)	青色	0.55	単色	ブリリアントブルーFCF
	22.	飴 4 (赤)	赤色	0.33	単色	ニューコクシン
	23.	飴 5 (黄)	黄色	0.15	単色	タートラジン
	24.	子供用菓子1 (青)	赤色	0.48	3色混合	ボンソー 3 R
			黄色	0.16		タートラジン
青色			0.52	ブリリアントブルーFCF		
25.	子供用菓子2 (黄)	黄色	0.16	単色	タートラジン	
26.	子供用菓子3 (橙)	赤色	0.48	2色混合	ボンソー 3 R	
		黄色	0.15		タートラジン	
27.	子供用菓子4 (赤)	赤色	0.21	単色	ニューコクシン	
28.	子供用菓子5 (黄)	橙色	0.49	2色混合	オレンジ I	
		黄色	0.16		タートラジン	
29.	子供用ガム1 (ピンク)	赤色	0.57	単色	アシッドレッド	
30.	子供用ガム2 (黄)	黄色	0.15	単色	タートラジン	

V 考 察

A. 毛糸染色試験により、酸性タール色素であることが解った。このことは使用されているタール色素は概ね許可色素に属していることを意味している。

B. ペーパークロマトグラフィー法により酸性タール色素の色素名の検索を行った結果つぎのことが知られた。

- (1) 食品別により使用されている酸性タール色素は、第4表の通りである。

27.	ク	4 (赤)				○					
28.	ク	5 (黄)						○	○		
29.		子供用ガム1 (ピンク)					○				
30.	ク	2 (黄)							○		
小	計		2	0	3	3	1	4	5	14	5

(備考) ○印は使用されていることをしめす。

(a) 日 常 食 品

i) 漬物類には、耐酸性能、耐酸性、耐日光性の強い、ボンソーR(旧食用赤色101号)タートラジン(食用黄色4号)等が用いられている。

ii) 魚類とその製品には、耐熱性、耐塩性、耐アルカリ性の強い、アシッドレッド(食用赤色106号)、エオシン(食用赤色103号)等が用いられている。

(b) 菓子類 菓子類には耐熱性、耐酸性耐日光性の強い、アシッドレッド(食用赤色106号)、タートラジン(食用黄色4号)、ブリリアントブルーFCF(食用青色1号)等が用いられている。

(2) 使用されているタール色素を食品衛生の面より、その使用許可、不許可の別より見ると第5表にしめす通りである。

第5表 使用されている色素の使用許可、不許可別。

項 目 種 別	使用されている色素数		計	使用されている色素数に対する割合	
	許 可 数	不 許 可 数		許 可 (%)	不 許 可 (%)
日 常 食 品	7	5	12	58.3	41.7
菓 子 類	27	10	37	73.0	27.0

(a) 不許可の色素を使用している%は日常食品で41.7%、菓子類では27.0%であるこれは昭和42年2月現在の食品衛生法によった数値である。

(b) 不許可の数値の中には、以前許可色素であったものが、その後の食品衛生法の改正により取り消されたために不許可となったものも含まれている。

(3) 使用されている不許可のタール色素をその色素名別に見ると第6表の如くである

第6表 使用されている不許可色素の色素名別

項 目 色 素 名	食品に使用されている不許可色素数		計	使用されている同色の色素に対する%
	日 常 食 品	菓 子 類		
ボンソー3R (旧食用赤色1号)	1	2	3	15
ボンソーR (旧食用赤色101号)	2	3	5	25
オレンジI (旧食用橙色1号)	2	5	7	100

(a) ポンソー 3 R (旧食用赤色 1 号), ポンソー R (旧食用赤色 101 号) は, 赤色色素として耐熱性, 耐酸性がすぐれ且つ耐日光性であるためよく使用されたが, 昭和 40 年以降取り消しとなったものである。

(b) オレンジ I (旧食用橙色 1 号) は, 橙色色素としてよく使用されたが, 昭和 41 年以降取り消しとなったものである。

VI 要 約

市販されている日常食品および菓子類に使用されている水溶性タール色素の検索を行ったのであるがその結果は, つぎの通りである。

1. 毒性の激しいタール色素は, 塩基性タール色素に属しているがこの種の色素は検出されなかった。
2. 水溶性タール色素は, その化学的性質上より見て合理的に使用されている。
3. 食品衛生の面より使用されている水溶性タール色素を見ると, 使用不許可の%が相当高く見られた。これは以前許可色素であったものがその後の食品衛生法の改正により, 不許可の色素となったためと思われる。

(後 記) 本研究の一部は, 昭和 43 年 7 月 12 日, 第 11 回日本産業技術教育学会 (於山口大学教育学部) において, 講演発表した。

参 考 文 献

- (1), 相磯, 外 5 名, 食品衛生学 朝倉書店 (1963)
- (2), 石川清一監修, 食品化学実験書, 光生館 (1963)
- (3), 川城, 藤村, 食品添加物ハンドブック, 光生館 (1965)
- (4), 満田久輝, 実験栄養化学, いずみ書房 (1967)
- (5), 成田, 村上, クロマトグラフィーの実際, 広川書店 (1964)
- (6), 岡村一弘, 最新食品添加物の使用法, 食品と科学社 (1967)
- (7), 柴田村治, ペーパークロマトグラフ法の実際, 共立出版 (1967)
- (8), 東北大学農学部食糧化学研究室編, 食品栄養実験書, 光生館 (1962)
- (9), 下田, 島蘭, 監修, 新栄養学講座 8, 食品衛生学, 朝倉書店 (1966)

以 上