

Title	食品着色料簡易検査法
Sub Title	Simplified assay for food coloring matter.
Author	中村, 勇蔵(Nakamura, Yuzo) 岡部, 桂子(Okabe, Keiko)
Publisher	共立薬科大学
Publication year	1956
Jtitle	共立薬科大学研究年報 (The annual report of the Kyoritsu College of Pharmacy). No.2 (1956.) ,p.24- 33
JaLC DOI	
Abstract	
Notes	
Genre	Technical Report
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN00062898-00000002-0024

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

食品着色料簡易検査法

中村 勇蔵, 岡部 桂子

Yuzo NAKAMURA, Keiko OKABE: Simplified Assay
for Food Coloring Matter.

現在食用着色料として許されている法定色素¹⁾は次の 24 種である。

- 赤 色・食用赤色 1 号, 2 号, 3 号, 4 号, 5 号, 101 号, 102 号, 103 号, 104 号, 105 号
- 橙 色・食用橙色 1 号, 2 号
- 黄 色・食用黄色 1 号, 2 号, 3 号, 4 号, 5 号
- 緑 色・食用緑色 1 号, 2 号, 3 号
- 青 色・食用青色 1 号, 2 号, 101 号
- 紫 色・食用紫色 1 号

最近の調査によると許可外色素の使用は比較的減少しているが、まだ一部には安価な有害色素を使用している業者がある。これをなくすためには、食品消費者である各家庭での認識と、協力が必要である。

ここで、タール色素の一部について Paper-chromatography を用いて実験を行い、ごく簡単に家庭内で出来る Auramin, Rhodamin の簡易検出法を考究し、更に各食用色素の判定法を考えてみた。まず、水、アンモニア、酢酸等の家庭常備薬を溶媒として Paper-chromatography を行い各 Rf 値と色素の構造式との関係について論じ、chromatography 用の大型シリンダーを使用せずに、ペトリ皿などで手軽に実験できる円形濾紙法を研究した。

実 験 の 部

I 供 試 検 体

最も繁用されている色素を選択した。

赤色有害塩基性色素—Rhodamin

赤 色 食 用 色 素—Amaranth (2 号), Ponceau R (101 号), New Coccin (102 号), Eosin (103 号)
Phloxine (104 号), Rose-bengale (105 号)

黄色有害塩基性色素—Auramin

黄 色 食 用 色 素—Tartrazine (4 号), Sunset-Yellow (5 号)

(Table I 参照)

II 溶 媒

家庭で簡易に入手でき安価で危険性のないものを選んだ。

1% Ammonia 溶液, 5% Ammonia 溶液, 10% Ammonia 溶液,

酢酸, 塩酸, 食塩, 水道水, 蒸留水

以上の 8 種を使用し、Rf 値を求め、色素構造式との関係をグラフにもとずいて、理論的にまとめた。

III 濾 紙 と 容 器

濾紙は東洋濾紙 No. 50 及び No. 131 を用いた。容器は直垂法では藤井式 paper-chromato 用大型シリ

1) 衛生検査指針 III, 食品衛生の部。

Table I

	Rhodamin		Rose-bengale
	Amaranth		Auramin
	Ponceau R		Tartrazine
	New Coccin		Sunset yellow
	Eosin		
	Phloxine		

ンダー，円型法では大型シャーレと小型シャーレを使用した。

IV 各溶媒による Rf 値と構造式との関係

(イ) 水 (蒸留水, 水道水)

a) まず最も簡易な溶媒である水を用いて行つた。グラフにより明らかな如く，食用色素である酸性色素と，有害色素である塩基性色素とがよく分離する (Fig. 1 参照)。

塩基性色素の Rf 値は小さく，酸性色素の Rf 値は大きい。Rhodamin, Auramin が存在すれば，沱紙の下部に沈着するから簡単に検出される。

b) 塩基性色素は水溶液中で色素粒子が \oplus に帯電している。^{2,3)}

2) 石川清一，間中和夫：理論有機化学。

3) 佐竹一夫：クロマトグラフィー。

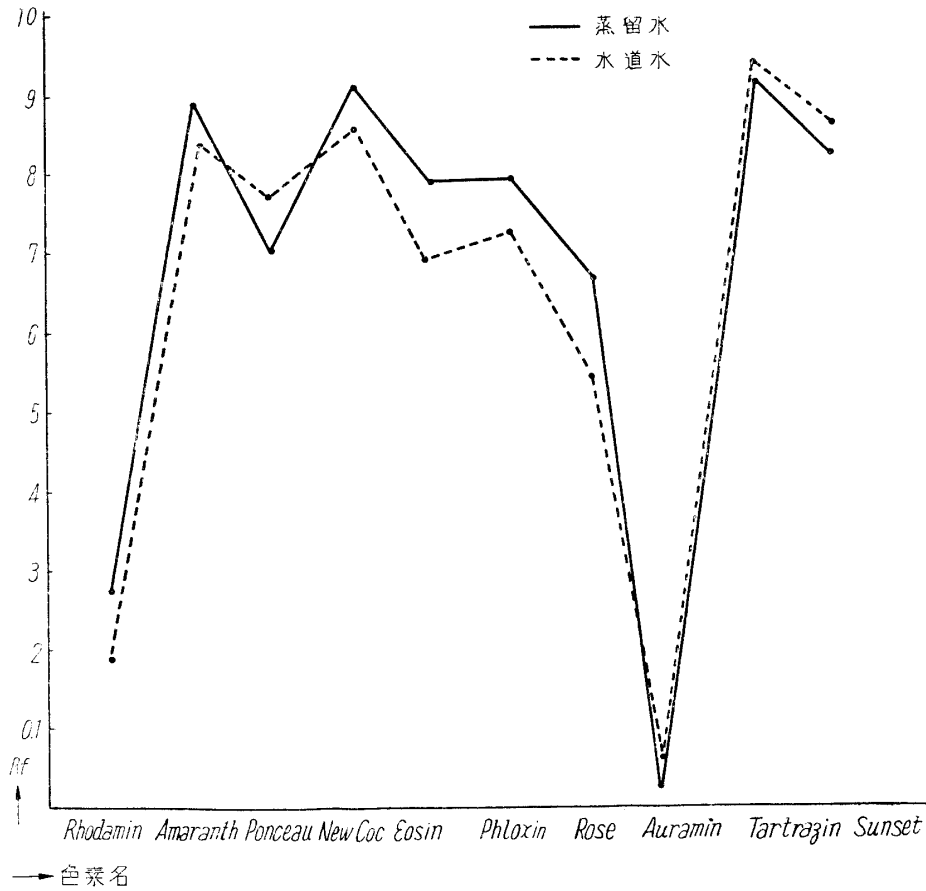
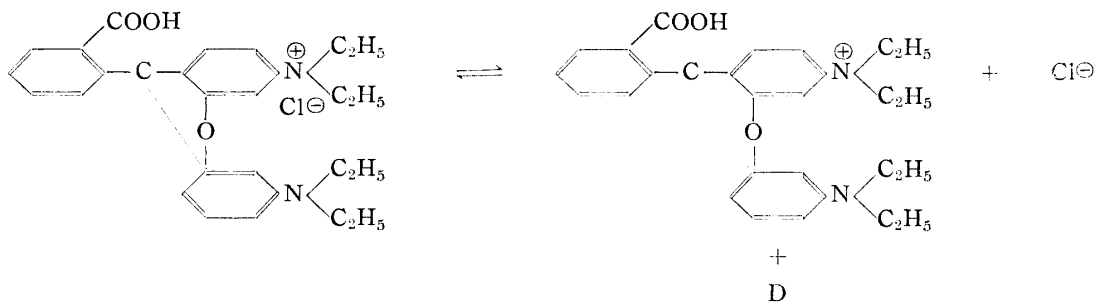
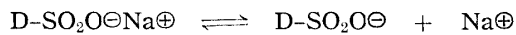


Fig. 1



逆に酸性色素粒子は \ominus に荷電する。



一方、沱紙は水中に於いて \ominus に荷電しているから、沱紙に塩基性色素水溶液をつけると、 \oplus を有する色素粒は \ominus を有する沱紙面に吸着され放電が起るその場に沈着するため水に対する溶解度が減少し、色素をのこして水だけが沱紙を上昇する。

又、酸性色素水溶液を沱紙につけるとその \ominus 荷電と沱紙の \ominus 荷電とが相反発するので放電が起らぬから色素粒子は水に溶解し共に沱紙を上昇する。

c) 塩基性色素の中でも比較的塩基性の弱いものは色素がかなり上部まで上昇する。

Rhodamin と Auramin について Rf 値を比較すると、Rhodamin の Rf 値の方がかなり大きい。これは Auramin が強い塩基性をもつのに反して、Rhodamin は $-\text{COOH}$ 基を有するため、Amin による塩基性が緩和され \oplus 荷電の強さが減少しているためと考えられる。

d) 酸性色素の中でも Rf 曲線の凹凸はかなり激しい。後述する稀酸及び稀アルカリを溶媒とした場合にも共通して云えることであるが、Amaranth と New Coccin が Rf 値大で、これに比べると Ponceau R は小さく、Eosin, phloxin, Rose-bengaleの三つは Rf 値が近いので、はつきり分離する事ができないが、いずれも Phloxin>Eosin>Rose- の順になつている。

Tartrazin と Sunset Yellow とを比較すると、前者の方が Rf 値が大きい。これらの Rf 値の大小は溶解度の相違によるものである。

Amaranth, New Coccin は $-\text{SO}_3\text{Na}$ を 3 個ずつ有する。 $-\text{SO}_3\text{H}$ は最も極性の大きな基で、したがって水に対する溶解度も非常に大である。

Amaranth では $-\text{SO}_3\text{Na}$ が 2, 3, 6 に位置する。即ち R 酸であり、New Coccin では 2, 6, 8 に位置するから G 酸である。一般に G 酸と R 酸では G 酸の方が水に対する溶解度が大きい。この実験でも G 酸である New Coccin が多少 Rf 値が大である。

Ponceau R は $-\text{SO}_3\text{Na}$ を 2 個、更に有機性基である $-\text{CH}_3$ をもっているので溶解度が小さい。

Eosin, Phloxine, Rose-bengal は母核が同じでハロゲン基の種類と数が異なるだけである。極性基である $-\text{COOH}$ をもっているがハロゲンの間では $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ の如き溶解度の差をもつためそれぞれ Rf 値も異なる。Phloxine は Eosin の H が Cl で置換したものであるが、このために溶解度がわずかに増加している。Rose-bengale では Br の部分が I で置換されているために沈着力が大きく、したがって Rf が小さくなる。Tartrazine, Sunset Yellow は、極性基 $-\text{SO}_3\text{Na}$ が 2 個あるから溶解度が大きい。Tartrazin は更に $-\text{COONa}$ をもつので Sunset Yellow よりも Rf 値が大である。

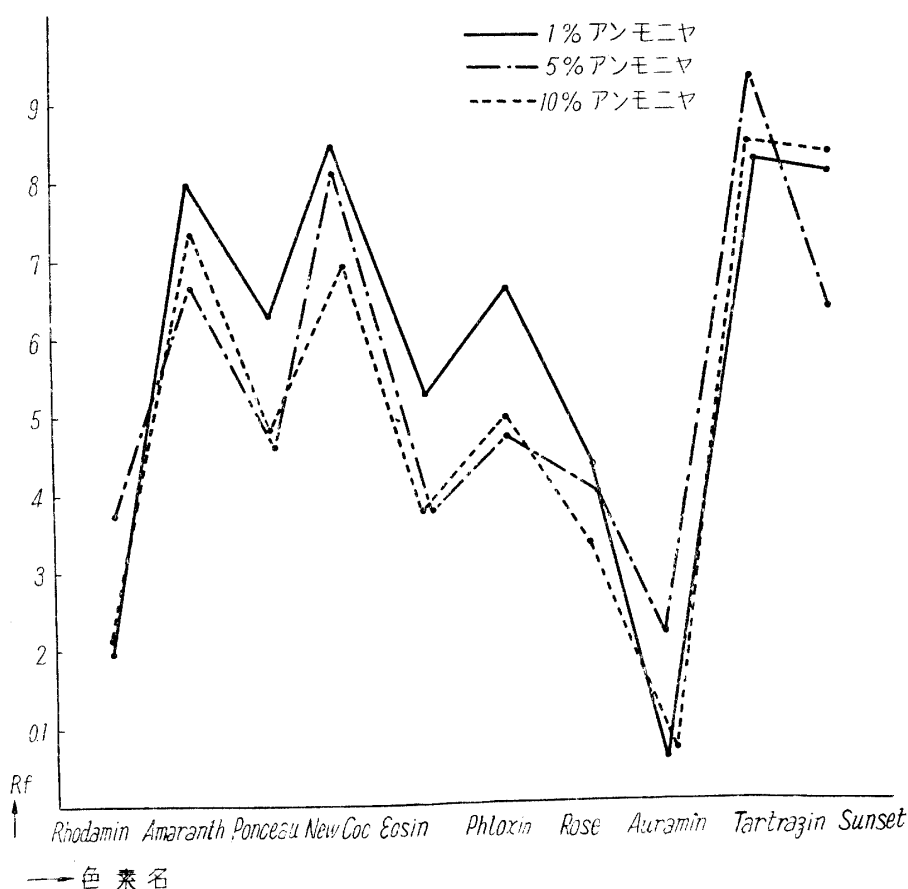


Fig. 2

水道水と蒸留水とを溶媒とした場合の Rf 値の差は、水道水に含まれる不純物のためと、実験誤差によるものと考えられる。蒸留水は空気中の CO₂ を含み、酸性を帯びている事があるが、これはあまり問題にならない。

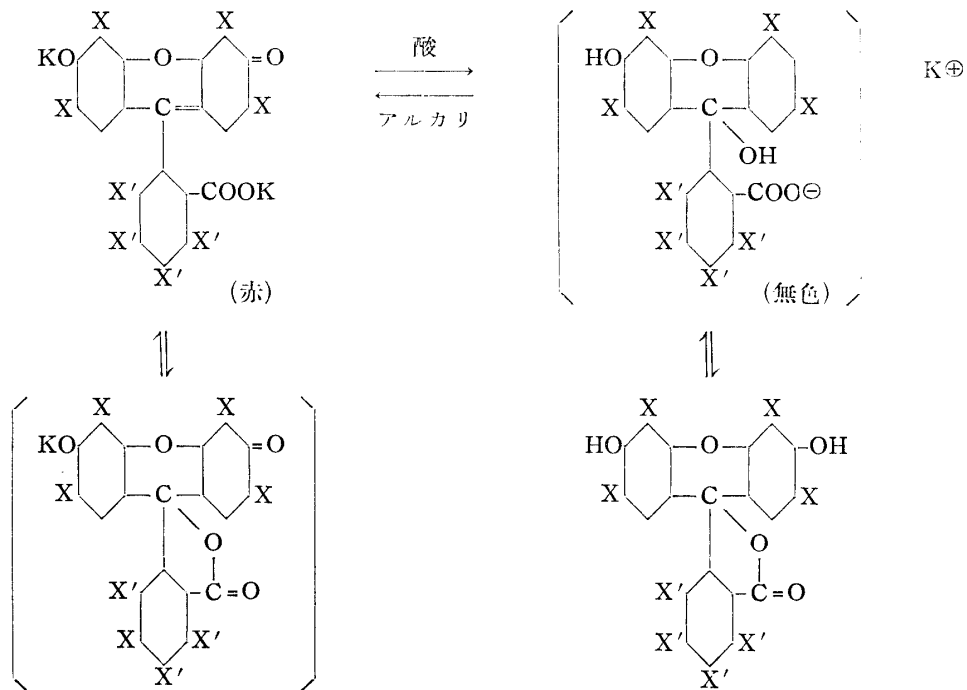
(ロ) アンモニア溶媒

アンモニア水を溶剤として用いるとその Rf 曲線は凹凸が激しくなるが水を溶媒とした場合とよく似た様相を示す。これは 1% アンモニアアルカリ性では溶液中に ⊖ 荷電が多くなるから (イ) で述べた各特性が強く表れたものと考えられる。5%, 10% と濃度が高くなると ⊖ 荷電が更に増し、塩基性色素の ⊕ 荷電の強さを予め緩和するので、⊕ イオンが減少し、したがって Rhodamin, Auramin もかなり上昇する (Fig. 2 参照)。

(ハ) 5% 酢酸

5% 酢酸酸性溶媒を用いると、グラフの様相は水やアンモニアの場合とほぼ同じであるが、酸性溶液であるから液自体に ⊕ 荷電をもち、これが濾紙の ⊖ 荷電を弱めて塩基性色素をかなり上昇させる (Fig. 3 参照)。

酸性色素の ⊖ 荷電もまた弱められるので一般に Rf 値が小さくなっている。Eosin, Phloxine, Rose-bengale は酢酸により脱色するが、アンモニアガスで再現する。これは酸によつて Eosin 系色素が次の如く変化するからである。



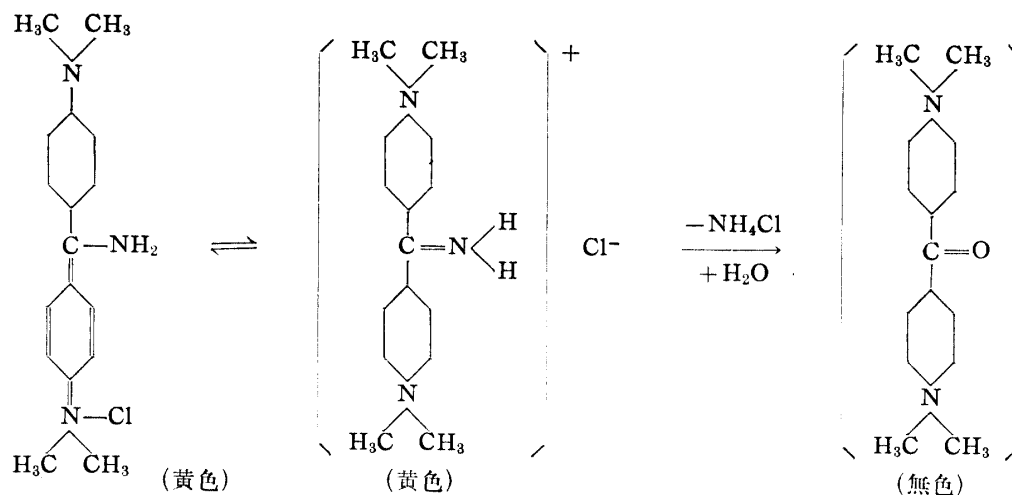
但し Eosin 系色素は等電点が弱酸性にあるため稀酸液にあうと直ちに沈着し移動しない。

(ニ) 1% 塩酸

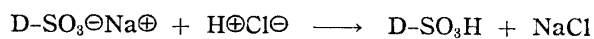
1% 塩酸を溶媒に用いるとグラフの様相は変化してくる (Fig. 3 参照)。

Eosin, Phloxine, Rose-benzale には酢酸の場合同様、稀酸として作用するから脱色して、その場で沈着する。これらはアンモニアガスで再現する。

Auramine は塩酸により脱色し、アルカリ性にしても再現しない。これは塩酸により次の如く加水分解がおこつて Auramin の =C=NH が ketone =C=O に変化するためである。この反応は常温では不可逆である。



アンモニウムイオンでは再現しないため、その移動位置は分らない。Amaranth, Ponceau R, New Coccin 及び Tartrazin, Sunset Yellow は共に $-\text{SO}_3\text{Na}$ を有するから塩酸と反応して食塩を生じ塩析の現象がおこり Rf 値はずつと小さくなる。



Rhodamin は塩析に関係しないため、むしろ酸性溶液の \oplus 荷電の影響をうけて Rf 値が大きくなる。

ここで Amaranth と New-Coccin がかなりよく分離しているが R 酸と G 酸の塩析作用の相違によるもので興味がある (食塩溶媒で述べる)。

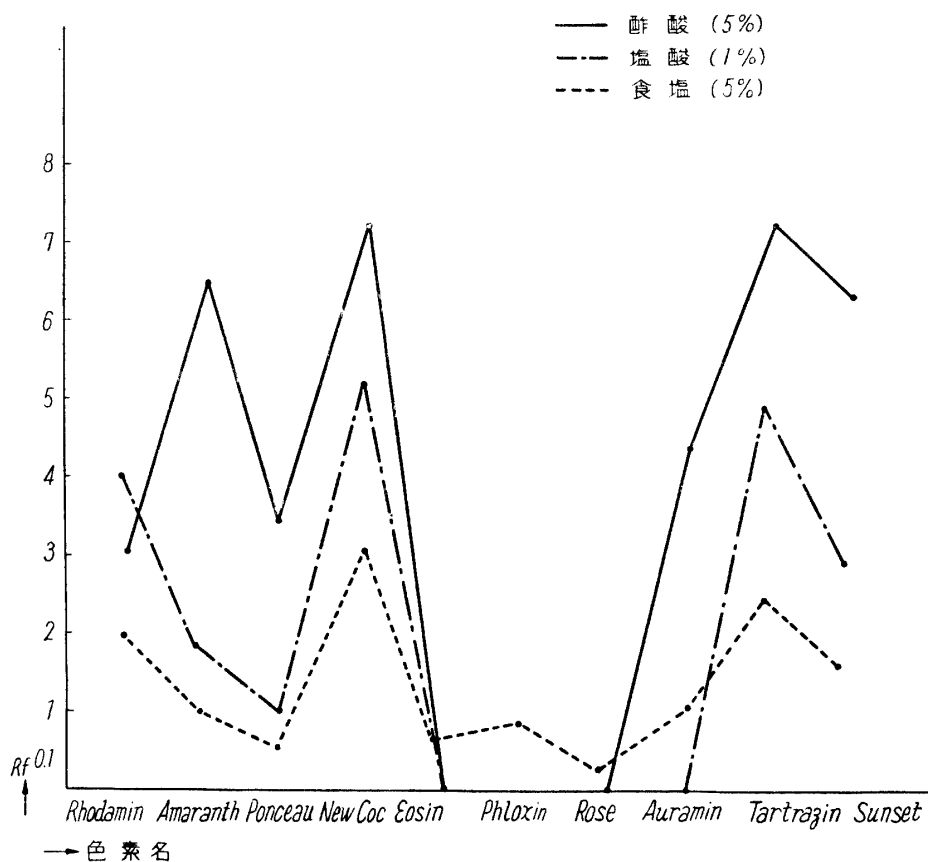


Fig. 3

(ホ) 5% 食塩溶媒

食塩水を溶媒とすると、その塩析作用のためにどの色素も Rf 値が小さい (Fig. 3 参照)。塩析の影響に関する理論については、明確な結論が出ていないが、電解度の大きな塩では \oplus も \ominus も完全解離によつて液中に多量存在するため、互に反対荷電イオンの吸着によつて中和沈澱がおこるものと考えられる。一般に G 酸と R 酸では、G 酸が塩析の影響が少く、沈澱ができにくいので両者の分離に応用される。これは R 酸ではナフタリン核の両方のベンゼン核に基がついていて \ominus 荷電の位置が離れているため、まわりの \oplus がすみやかに結合吸着し得るが、G 酸では片方のベンゼン核の Meta の位置に基がついていて \ominus 荷電の位置が近いので \oplus 荷電が両側にひかれ速かに吸着放電する事を妨げる。



このために G 酸では中和沈澱がおこりにくく、かなり大きい溶解性を示すものと考えられる。

(ハ) 各種の溶媒について行つた実験より得た結論

一般に酸性では酸性色素の \ominus 荷電が中和されて沈着しやすくなり、塩基性色素の \oplus 荷電は強くなり共通イオンのため溶解度が大きくなる。又アルカリ性でも溶媒の \ominus 荷電が塩基性色素の \oplus 荷電に作用するために沈着力小となる。即ち、中性に於て、塩基性色素と酸性色素とが最もよく分離するので両者の分離には水を用いるとよい事が分つた。

又、赤色色素の各分離には 1% アンモニア水、黄色色素分離には 5% アンモニア水を用いるとよいが、1種の溶媒で判定不可能の場合が多いから、2種の溶媒を用いて行つてみるとよい。Amaranth, New Coccin の分離には 5% 食塩、又は 1% 塩酸を用いるとよく、Eosin 系色素は酸で脱色するからすぐ判定できる。但し Eosin, Phloxine, Rose-bengale の3つは、どの溶媒を用いてもなかなか分離しない。種々の溶媒について行つてみたが 50% 酢酸液が最もよい様である (Fig. 4 参照)。

V 食品よりの抽出法

(1) 主として温湯を用いて浸出した。温湯ではなかなか抽出されないものもあるから、この場合にはアンモニア水で浸出すると酸性色素が、酢酸液で浸出すると塩基性色素が、かなりよく抽出される。

(2) 糖分や蛋白質、脂肪を多く含んでいる食品からの抽出液は濃縮する際にアヌ状化したり凝固したりして検液として使用できなくなるため、毛糸染色法によつて予め色素のみ分離しておく。即ちまず温湯で食品から抽出した抽出液について、アンモニアアルカリ性で脱脂白色毛糸を入れ煮沸すると、塩基性色素があればよく染色する。これで大略塩基性色素の存在を推測する事もできる。この染色毛糸を水洗し、酢酸性液で温浸すると染色毛糸から色素が抽出される。この液を濃縮し適当な濃度として検液とする。次に温浸液に酢酸酸性で脱脂毛糸を入れ煮沸すると、酸性色素があれば染色する。この毛糸を水洗し、アルカリ性で温浸し、液を適宜濃縮し検液とする。1回で純粋に色素が抽出されない場合、同操作をくり返す。

(3) 食品によつて抽出法にも多少違いがある。糖分含有物、蛋白質含有物は煮沸すると凝固するから、

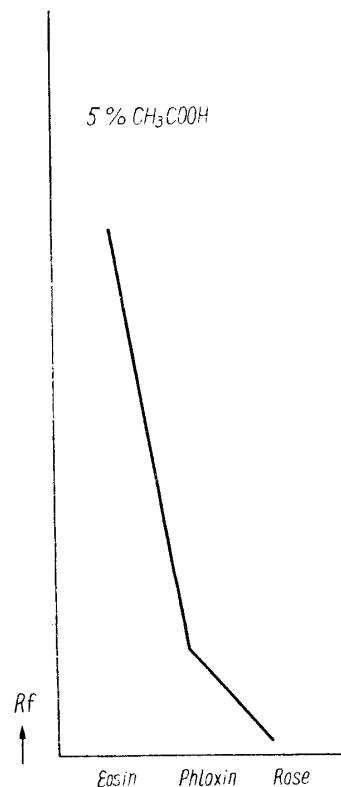


Fig. 4

前述の如く、毛糸染色法で色素のみ分離する。漬物類ではその温浸液をそのまま適宜濃縮して検液とする。濃厚な色を呈するジュース類はそのままスポットする。

ゼリー、菓子類は長時間、温浸する必要がある。

VI 食品中色素判定結果

(1) 漬物類、菓子アメ類、ジュース等を検体として以上の溶媒を用いて paper chromatography により Rf 値を求め使用色素を判定した結果赤色では New Coccin, Amaranth が多く黄色ではそのほとんどに Tartrazin, Sunset Yellow が使用されている。

(2) 使用検体中の各色素をまとめてみると次の如き結果となつた。

紅しょうが	—New Coccin
さくらえび	—Ponceau R
たくあん	—Tartrazin
うめ干	—New Coccin
うどん	—New Coccin
オレンジジュース	—Sunset Yellow
イチゴシロップ	—Amaranth
レモンシロップ	—Sunset Yellow, Tartrazin
セメン円	—Rhodamin
ビーズ(赤)	—New Coccin
ビーズ(黄)	—Sunset Yellow
おのろけ豆	—Amaranth, Tartrazin
いちごあめ	—New Coccin
バナナ菓子(赤)	—New Coccin
バナナ菓子(黄)	—Tartrazin
金太郎あめ	—Rhodamin

たくあんについて 10 種類行つたうち 1 種類だけ痕跡の Auramin をみとめた。

VII 簡易検査法

以上の実験については従来の長形大型シリンダーを使用し、直垂法(上昇法)で行つたが、家庭でクロマト用のシリンダーを備えるのは困難であるから、シャーレを用いて手軽に出来る円形濾紙法を行うとよい。円形濾紙法も原理は長形の場合と全く同じである。

実際には次の如くして行う。

(1) 1 種類の食品を行う場合には ring の方法⁴⁾がよい。これは径 11 cm の円形濾紙に長さ 1.5 cm、巾 2 mm の尾を切り込み、その尾の根もと即ち円の中心に検液を毛細管で 1 滴つけて、溶媒を入れた小型シャーレに尾を約 1 cm 浸るようにする。溶媒が蒸発しない様に大型のシャーレでふたをする。半径 5 cm のところに予め標をつけておき、溶媒の止点とする。Rf 値は検液をつけた原点から溶質の移動距離/溶媒の移動距離として計算すればよいが、長形で行つた場合より、幾分大きめの値になる (Fig. 6 参照)。

(2) 多種の食品を同時に行うときは濾紙の中心に 5 mm の切り目を入れ、そこへ 2 cm の長さの尾をさ

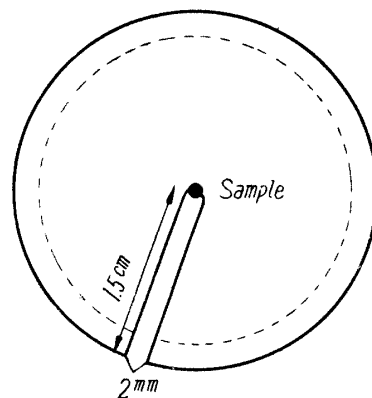


Fig. 5

4) 桑田 智：続クロマトグラフィー。

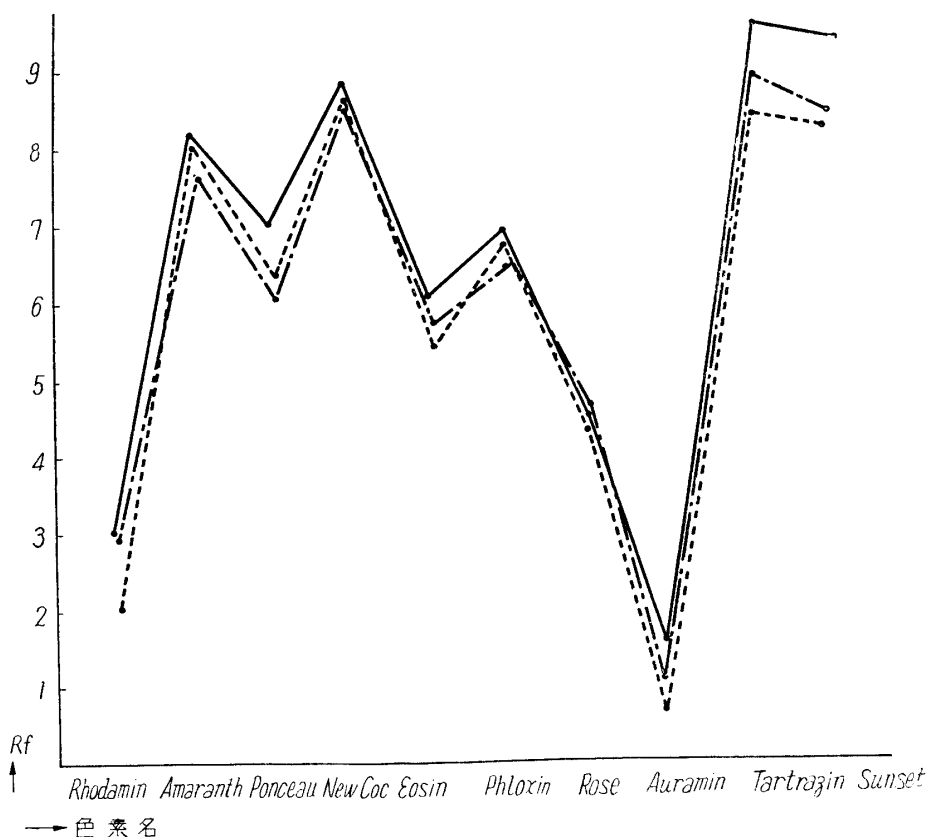


Fig. 6

しこむ。中心より 1 cm のところへ、各の試料をつけて、尾から溶媒を吸いあげ、(1) の場合同様にとり扱う。この場合の Rf 値は長形の場合とほとんど同じとみてよい (Fig. 6 参照)。

(3) 円形濾紙法では容器が簡単な上に時間的に迅速に行われ、且つ鮮明な線となる利点がある。

ただ溶媒を 5 cm のところで打切るため Rf 値の差が少く、判定しにくい場合もあるが、更に大きな濾紙を用いればこの欠点を補う事ができる。

III 結 論

以上の実験によつて得た結論は、これらの簡単な溶媒と装置を用いて、ほぼ正確に色素判定ができるということである。

1 種の溶媒によつて判定することは困難であるが、各種の溶媒と色素との間には前述の如き特異性があるから、これを応用して 2 種以上の溶媒で Paper Chromatography すれば、その Rf 値によつて色素の判定は可能である。

ただし、Rf 値は気温、湿度、濾紙の状態、種類などによつてかなり違ってくるから、確認するためには、標準品と一緒にやつてみて比較することが望ましい。

なおこの実験が単なる有害色素の検出のみにとどまらず一步すすんで、各食用色素の判定まで行い得ることもわかつた。

本実験に御指導下さつた服部安蔵先生、藤井清次先生、神蔵美枝子先生に深く感謝の意を表するものである。

Summary

The use of harmful coloring matter in food and beverages still continues today and poisoning due to such colors occur frequently, making their detection very important. The use of paper chromatography for such detection has offered fairly precise and simple method but it is not easily carried out at home. Studies were therefore made for the simplification of chromatography for detecting poisonous food colors easily.

飲食物中の痕跡元素に関する研究 (海藻中のマンガン含量に就いて)

中村 勇蔵, 長田 正, 木暮嘉津江,
平沼 弘子, 平沢 百子, 川口 洋子

Yuzo NAKAMURA, Tadashi OSADA, Kazue KIGURE, Hiroko HIRANUMA,
Momoko HIRASAWA, Yôko KAWAGUCHI: Studies on Trace Elements
in Food and Beverages. (Manganese Content in Seaweeds).

近来飲食物中に含有せらる痕跡元素の生体に対する機能は著るしく衆目を浴びるに至り Kühn は Mn, Cu, Zn 及び Co を4種の無機性ビタミンと呼んでいる。

筆者等は今回これ等の真正稀有金属成分の本邦人の常食品中に於ける分布状態の解明を企図しまず四面環海のがくに於ける特殊食品として従来ヨード等の補給源として独自の役割を呈して来た海藻類に著目しその中の Mn の含量を定量したのでその結果を報告せんとするものである。

Mn の生体に対する機能に関する研究業績は枚挙に遑ない程であるが、その生体中に於ける分布は血液は 100 cc 中 2 γ を含み血漿中には血球中の約2倍量に達し、また肝臓中には全生体組織中の最大量を含み即ちその 100 g 中 170 γ 、腎臓には同じく 61 γ 、肺臓中には同じく 20 γ 、その他神経組織、胸腺、副腎及び筋肉等にも広く分布含存すると称せらる。

人間の Mn 所有量に就いては未だ定説はないが、Everson 及び Daniels は小児食餌中には一日量体重 1 kg 当り 0.2~0.3 mg を必要とすと述べている。事実牛乳中には平均 1 l 中 0.03 mg、山羊乳中には 0.08 mg を含み初乳中には成乳中の約5倍量を含む。また穀被中には特に Mn を多く含む。McCarrison は精粉工程中に著るしく Mn 量を減ずるので小児食品には特に全粒製粉、製パンの摂取を推奨している。

Mn が植物の成長要素として不可欠なことは夙に認められ、また動物の飼育試験は Orrent 及び McCollum によつて行われ飼育食品中に Mn の存否は動物の増殖発育成長に至大の関係あることを認め Kemmerer, Elvehjem 及び Hart, Keil 及びその協力者、Lyons 及び Insko, Wilgris 及びその協力者等もこの事実を裏書きしている。