食用色素の化学

片 山 脩*

Color Additives for Food

Osamu KATAYAMA*

食事は芸術であるという考え方は、フランス人だけのものではないように思う。日本料理の形のよさ、色どりの美しさ、また微妙な味付は芸術にふさわしいものであろう。食品の評価には衛生的、栄養的因子もさることながら、味、香、色、形、口ざわりなど、いわゆる官能的価値も重要因子として関係してくる。したがって加工食品においては、これらの質の改良を目指して技術の開発が進められてきた。とくに加工度の進んだ最近の食品では、機械的処理と化学物質の添加処理が複雑に組合わさった方式で製造される。したがって化学物質を用いずしては、その加工法が成立しないという場合が非常に多い。

食品の着色や変色の防止についても多くの工夫がなされ、古くは天然の動植物体あるいは鉱物に含まれる色素が着色のために用いられた。しかし19世紀中頃にいたって合成染料であるタール系色素が開発され、その染色力の強さ、色の鮮かさ、均質性、安定性の高いこと、安価であることなどの長所が大きくその用途を拡張したが、食用にも多種類のタール系色素が利用されるようになった。

わが国においても昭和39年には24種類のタール系が許可されていた。しかしタール系色素には発ガン性など毒性をもつおそれのあることが指摘され、アメリカ、その他でタール系色素の使用が制限されはじめたことから、日本においても昭和40年に赤色1号、赤色101号、41年には赤色4号と5号、橙色1号と2号、黄色1号と2号および3号が、また42年には緑色1号、45年に緑色2号、46年に赤色103号、47年に紫色1号が使用禁止

となり現在では、後述のような11種が残されるのみとなった。これら残されたタール系食用色素は一応かなり安全性が高いと考えられているが、確定的な結論はなお今後の検討にまたねばならない。

このようにタール系色素の使用がいちぢるしく制限されるようになったため、再び天然色素の利用が注目されるようになり、そのための原料の検索、製剤化、利用面の開拓などの研究や技術開発がさかんになろうとしている。

こうした事情を考慮すると、これからの食用着色料はタール系色素と天然色素のそれぞれの特徴を生かし、組合わせた状態で使用されるという方向に進むものと思われる。

本稿では、タール系色素を中心として述べるが、天然色素についても主なもの構造、性質等について解説することにした。

I. 合成タール系色素

食品添加物として許可されているタール系色素の生産は、前述のように強い規制を受けたため総量としては大幅に減少しているが、残された種類について増加の傾向にあるものもあると思われる。参考までに表1に45年～46年の生産量を示すが、これらの生産量がすべて食品向使用量というわけではなく、輸出あるいは食品以外への使用もあり、食品に用いられた色素量の実数は十分に把握できない。

タール系色素は、その色調から赤色系、黄色系、青色系、緑色系に分類されるが、化学構造からみるとアゾ系、トリフェニルメタン系、キサンテン系、インジゴイド系の4種に区別することができる。以上後者の分類にしたがって説明する。

* 食品総合研究所 ()

* National Food Research Institute Ministry of Agriculture and Forestry ()

表1 日本におけるタール色素の生産量
(昭 45.4~46.3)

色 素 名	生 産 量 (kg)
食用赤色 2号	49,680
" 3 "	10,300
" 102 "	40,300
" 103 "	480
" 104 "	3,720
" 105 "	480
" 106 "	2,760
食用黄色 4号	132,120
" 5 "	51,240
食用青色 1号	6,360
" 2 "	4,080
食用緑色 3号	1.8
小 計	302,521.8
アルミニウムレーキ	15,000
合 計	317,521.8

注: 生産量は製品検査件数を基準としている, 検査は 120 kg を 1 件とし, 120 kg 未満も 1 件となる。件数を 120 倍して生産量とした。緑色 3 号は実数, 紫色 1 号は除外した。

II. アゾ系食用色素

これに属する色素は, その分子構造内にアゾ結合をもつもので, 赤色 2 号, 赤色 102 号, 黄色 4 号, 黄色 5 号がある。

赤色 2 号は, ナフトオン酸をジアゾ化し, 2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸とカップリングせしめて製造するもので, 図 1 の構造をもっている。

図 1 食用赤色 2 号
(一般名 アマランス)

赤色 2 号は水やプロピレングリコールに易溶で, エタノールに難溶, 油脂に不溶である。光や熱にはかなり強く利用範囲も広いが, 酸化, 還元に弱い欠点があり, 金属イオン (とくに銅や鉄) の存在によって容易に退色する。したがって缶詰類, ビタミン C 含量の高い食品などの着色には適さない。一般の食品の着色の場合その使用量は食品 100 g 当り 2~5 mg が普通であるが, 飲料では 1~2 mg の場合もある。1,000 倍水溶液の色は帯紫赤色であり鮮明な色ではない。

赤色 102 号は図 2 の構造をもち, ナフトオン酸をジアゾ化し, これに 2-ナフトール-6,8-ジスルホン酸をカップリングさせて製造する。この色素は光, 酸, 食塩等に

図 2 食用赤色 102 号
(ニューコクシン)

対して強いが, 熱, 酸化, 還元, アルカリに弱いという性質をもつ, 赤色色素のなかでもっとも使用量の多い色素で, つけ物, たらこ, 飲料, ソーセージ, ジャム, つくだ煮, キャンデー, 菓子類で使用量は食品 100 g 当り 0.5~10 mg である。1,000 倍液でかなり鮮かな赤色を呈す。

黄色 4 号は表 1 に示したようにタール系色素のなかでもっとも生産量の多いもので, 全タール色素の 41% に相当している。構造を図 3 に示すが, これはエチルオキザル酢酸とフェニルヒドラジン-*p*-スルホン酸を縮合させてカルボキシスルホピラゾロンをつくり, これにスルファニル酸のジアゾニウム塩をカップリングさせて製造する。きわめて広範囲に利用される色素で, 光, 熱, 酸に安定であり, またその他の条件に対してもかなり強く, 使用し易い色素である。

図 3 食用黄色 4 号
(タートラジン)

使用対象食品の主なものは, つけ物, ねりうに, つくだ煮, キャンデー類, 菓子類, 飲料, 冷蔵などで, アルカリに接すると赤色味が強まるので注意が必要である。普通の使用量は食品 100 g 当り 0.5~10 mg であり, その 1,000 倍液は美しい黄色に似た黄色を呈する。

黄色 5 号はスルファニル酸をシアゾ化し, 2-ナフトール-6-スルホン酸塩とカップリングさせてつくるもので, 図 4 の構造をもっている。この色素の使用量もかなり多く, その生産量は全生産量の 16% となっている。光, 熱, 酸などに対する安定性は黄色 4 号とほぼ同じで, アルカリによる変色性も類似している。

図 4 食用黄色 5 号
(サンセットエロー FCF)

使用食品はつけ物、ねりうに、飲料、菓子類に広く利用されている。1,000 倍液では橙黄色で、チョコレート色や黒色の配合色素として重要である。

III. トリフェニルメタン系食用色素

これに属する色素は分子構造内にトリフェニル骨格をもつもので、食用色素としては緑色 3 号と青色 1 号がこれに含まれる。

緑色 3 号は図 5 の構造をもつが、これは *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドと *N*-エチル-*N*-フェニルベンジルアミンとを縮合させ、これをスルホン化し、さらに酸化

図 5 食用緑色 3 号
(ファストグリーン FCF)

(重クロム酸塩または過酸化鉛)せしめて色素を生成する。この色素は熱、光、酸にはかなり強いが、アルカリには大変不安定で変色する。緑色と名付けられているが 1,000 倍液は青味の強い緑色で、これを単用して緑の着色をすることはできない。多くの場合他の色素と配合した形態で使用される。菓子類、飲料に使われる。生産量はきわめて少ない。

青色 1 号はベンズアルデヒド-*o*-スルホン酸と α -(*N*-エチルアニリノ)-*m*-トルエンスルホン酸とを縮合せしめ、これを重クロム酸ナトリウムあるいは過酸化鉛で酸化して製する。構造は図 6 のごとくで、この色素は、光、熱、食塩、酸化、還元などのいずれにも強く、アルカリに対してもかなり安定である。1,000 倍液は青色であるが、単独で使用されることは少なく、他の色素と配合して使われる使用食品としては菓子類、飲料が主体であるが、医薬品にもかなり用いられる。

図 6 食用青色 1 号
(ブリアントブルー FCF)

IV. キサンテン系食用色素

この色素に属するものは 4 種類あり、赤色 3 号、赤色 104 号、赤色 105 号、赤色 106 号といずれも赤色系の色素

で、106 号以外は光や酸に弱いという共通した性質をもっている。

赤色 3 号は精製されたフロロエッセンをヨウ素化して製造され、図 7 の構造をもっている。この色素は光や酸に対して不安定であるので、この点に留意して使用しなければならない。しかし耐熱性、耐還元性に優れているので焼菓子類、発酵性食品等に適している。タンパク質に対しては染着性がよいが、酸によって色素酸を形成析出するので飲料やキャンデーなどに使用するのはむづかしい。1,000 倍液は桜桃色で鮮明な色ではない。

図 7 食用赤色 3 号
(エリスロシン)

赤色 104 号はレゾルシン、テトラクロル無水フタル酸および無水塩化亜鉛を加熱溶融して、テトラクロルフルオレッセンを調製し、これを臭素化して製する。構造は図 8 のごとくで、赤色 3 号と同様の性質をもっており、その使用範囲もほぼ同様で、1,000 倍液は紅色を呈し、通常は他色素との併用で使われることが多い。

図 8 食用赤色 104 号
(フロキシソ)

赤色 105 号の製造は 104 号の場合に得られるテトラクロルフルオレッセンをヨウ素化して行なわれる (構造は図 9 に示す)。1,000 倍液は紫紅色で、性質は 3 号に類似しているが、使用範囲は広く桜桃、かまぼこ、なると、ソーセージ、焼菓子など、また発酵食品にもよく使われる。桜桃のシラップ詰缶詰にも赤色 3 号と配合して用いられる (表 2)。

図 9 食用赤色 105 号
(ローズベンガル)

表2 タール色素の配合例(数字は%)

色 素 色 調	赤 2 色号	赤 3 色号	赤 102 色号	赤 104 色号	赤 105 色号	赤 106 色号	黄 4 色号	黄 5 色号	緑 3 色号	青 1 色号	青 2 色号
チョコレート色	45						50			5	
"	36						48				16
"		25						60		15	
"				15				72		13	
"	14			36			34				
ココア色	20					10	30	20		10	10
コーヒー色	10			35			49			6	
"				32			64			4	
ブドウ色	76							16			8
オレンジ色					35		65				
メロン色							87			13	
チェリー色		68			32						
トマト色			32			16	16	36			
ストロベリー色	73							27			
アズキ色	43						32				25
ヒキ茶色	9						86		5		
"	6						79				15
タマゴ色		6					94				
桜エビ色			54			2		43			
緑色							72			28	
金茶色		2	4			1	67	26			
"		7					60	33			
黒色								43			57

赤色 106 号はベンズアルデヒド-2,4-ジスルホン酸とジエチル-*m*-アミノフェノールを縮合し、これを濃硫酸で脱水し、重クロム酸カリウムあるいは塩化第二鉄で酸化し、さらにナトリウム塩として製造する。この色素は熱、光、酸アルカリ、酸化、還元いずれにも強く、でんぷ、福神漬、みそ漬、桜えび、ハム、ソーセージ等農産加工品あるいは菓子類に使われるが、色調は鮮かな紅色で、単独では色が強すぎるため、配合色素として使用されることが多い。この色素の構造は図 10 のごとくである。

図 10 食用赤色 106 号
(アゼッドレッド)

V. インジゴイド系食用色素

青色 2 号ただ一種類がこれに属する。構造は図 11 に示すようで、インジゴを濃硫酸で(または少量の発煙硫酸を併用して)スルホン化した後、水で希釈、炭酸ナトリウムで中和後塩析して製する。この色素は特有のあい

図 11 食用青色 2 号
(インジゴカルミン)

色に近い青色を呈するため利用価値は高いが、光、熱に非常に弱い欠点があり、この点から使用範囲が制限される。通常他色素と配合して用いられるが、上記の欠点を十分考慮しないと、青色だけ失って変色を起すおそれがある。菓子類や冷菓に用いられる。

VI. アルミニウムレーキ色素

赤色 2, 3 号, 黄色 4, 5 号, 緑色 3 号, 青色 1, 2 号には、それぞれに相当するアルミニウムレーキ色素があり、使用が許されている。これらのレーキ色素は硫酸アルミニウムや塩化アルミニウムなどのアルミニウム塩水溶液に水酸化ナトリウムを作用させて水酸化アルミニウムをつくり、これに色素水溶液を加えて吸着させ、ろ過、乾燥、粉末化する。アルミニウムレーキの母体は塩基性アルミニウムで、 $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$ または $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{O} \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の構造をもっている。

アルミニウムレーキ色素は水や有機溶媒に不溶であ

るため、使用方法、対象食品も異なってくる。レーキ色素は軽い微粉末（みかけの比重は 0.1~0.14）で、色素本体の含量は 10~40% である。水に溶けないのでこの色素による着色は分散の形で行なうが、色素はアルカリや酸に次第に溶けて本体の色素が分離してくる。これらレーキ色素の適した食品は、粉末食品たとえばケーキミックス、粉末ジュース、粉末ゼリー、あるいは油脂性の食品である。普通のタール色素を粉末飲料に用いると溶解したときにまだらになったり、はん点を生ずることがある。これは色素の溶解性の問題で、とくに配合色素では各色素の溶解性がかなり異なるので、その危険が大である。こうした場合、レーキ色素を用いると粉末食品への混和が均一となり、また分散であるためまだらになることはない。また粉末状態でも着色した状態を示すので商品性を高めるためにも効果的といえる。

タール色素で油性のものとは現在許可されたものがなく、したがってタール色素による油脂類の着色はほとんど不可能であるが、レーキ色素によってこの問題は解決される。すなわち油脂中へレーキ色素を分散すればよい。

食品以外では玩具、食器、印刷インク、医薬品などにも広く使われる。

VII. タール系食用色素の配合

以上タール系色素全体について概説したが、実際にタール系色素を用いる際には、何種類かの色素を配合して必要とする色調をもつ着色剤を調製する。こうした色素配合を表 2 に示すが、対象食品の性状によって色に違いがでてくるので、予め十分な試験を行なった後配合比を決定する。

VIII. タール色素の性質と使用上の問題点

性質については、各色素の項で一部触れたが、使用に立っての問題との関連で述べてみたい。

1. 純度 食用のタール色素は食品衛生法によって食用として官封されたもの以外は使用できず、色素の含有率、不純物の量が基準に合ったものが使われるので、あまり大きな問題とはならないが、微量の金属等が変色、退色の原因となる場合もあるので注意したい。

2. 溶解度 食品を着色するために用いる色素の重要な性質の 1 つとして溶解性がある。溶解性を高めるためにタール色素はナトリウム塩の形になっているが、各色素の溶解度は同等ではなく、10℃ の水に溶かす場合赤色 104 号は 50% まで溶解する、黄色 5 号は 21%、赤色 102 号、青色 1 号は 18% と溶解度が大きい、青色

2 号のように 0.8% しか溶けないものもある。溶解性の高いことは、使用時の色素液の調製が容易であり、色の濃度の調整が広範囲に行なえる。溶解度は温度が上ると一般に高まるが、食塩水に溶かしたような場合は、溶解度と温度の関係は水の場合と異なり、20℃ 付近で溶解度は最大となり、それより低くても高くても溶解度は低下する。しかし赤色 106 号、黄色 5 号のように温度に関係なくほとんど一定のものもある。カルシウム、マグネシウムなどを含む水（硬水）への溶解度は低下する。

3. 染着力 水、その他溶媒に溶かした色素を食品に加えたとき、食品中の主要成分（たんぱく質、炭水化物等）に結合、あるいは食品のもつ組織への吸着を起し、穏和な条件では色素が分離してこない状態を色素が染着しているといい、この染着した色素の分離が困難なものを染着力が強いという。食品における色素の染着力の評価はあまり厳密なものではなく、ゼラチンなどたんぱく質への吸着程度を相対的に比較して求めている。たんぱく質と親和力の強い色素はキサンテン系色素（赤色 106 号を除く）で、弱酸性条件でとくに染着力が強い。アゾ系のものは強酸性下で加熱しないと十分な染着が行なえない。現在使用されるタール色素は酸性色素で、たんぱく質とは化学的結合をするが、キサンテン系のようにコロイド状態で物理的結合を行なうものもある。

4. 耐熱性 食品の加工には調理、殺菌などの操作があり加熱を受ける場合がほとんどである。したがって耐熱性の低い色素は利用範囲がいちぢるしく限定される。タール色素の熱に対する強さは、天然色素に比較すればはるかに強いが、タール色素相互を比べれば、強弱にかなりの差異がみられる。またこの耐熱性は共存する物質によって影響を受けるもので、酸、アルカリ、塩類、酸化状態、還元状態によって、それぞれ異なった耐熱性を示す。水溶液では 100℃ で 1 時間の加熱でもすべての色素に退色はみられず、155℃、1 時間で赤色 102 号は 60% 以上退色、青色 2 号が 30% 程度の退色を示し、165℃ になると 30 分でこの 2 種類の色素が同様の退色を示すと同時に赤色 2 号、緑色 3 号も 30% 程度の退色を起す。こうした水溶液での加熱安定性に対し、糖や食塩の共存する場合は、一般に安定性が低下し、表 3 にみられるように多くの色素に退色、変色が起こる。とくに水あめ、粗製ブドウ糖などが存在するとこの変化はいちぢるしく大きくなる。この原因は精製度が低い糖には塩類、ヒドロキシメチルフルフラール、レブリン酸、ギ酸などが含まれ、これらによる影響を受けるために思われる。

食塩の存在で塩析を起し析出分離する色素もある。たとえば青色 2 号は 5% の食塩で塩析されるので、漬物な

表3 糖液および食塩水中のタール色素の熱による影響
(135℃ 20分)

溶 液 色 素	65% シロ糖液	50%ブドウ糖液		5% 食塩水
		精 製 品	粗 製 品	
赤 色 2号	+++ (黄味)	—	++++	+
3	++	+	+	+
102	+++	+	++++	+++
104	+	—	—	—
105	+++ (黄味) +++ (黒味)	+++	+	+
黄 色 4	—	—	—	—
5	—	—	—	—
緑 色 3	+	—	—	+
青 色 1	—	—	—	—
2	+++	—	++++	++++ (青い沈殿)
対 照	無 色	わずかに 黄	かった色	無 色

注) 退色度, — は退色なし, + は退色 30% まで, ++ は退色 30~60%, +++ は退色 60% 以上, ++++ はほとんど無色

どに使用した際、色素の析出で、商品価値の低下することがある。とくに温暖地で製造され、寒冷地へ送られた製品などで、こうしたトラブルがみられる。

トマト加工品、果汁製品、ジャム、キャンデーなどには多量の有機酸が含まれるので、これら食品に加えられた色素が加熱された場合は、有機酸類の影響も考慮する必要がある。2% 酒石酸液中における色素の 100℃、5 分の加熱の影響をみると、赤色 3 号、104 号、105 号は退色を起す。その他クエン酸、酢酸、乳酸、タンニン酸などの影響も大体同様である。青色 2 号はタンニン酸にとくに弱く、コーヒー、ココアなどを含む製品には不適当である。キサンテン系の色素は酸に弱い、100℃、5 分という条件で影響を生じる pH は赤色 3 号で 4.5~5.0、104 号で 4.0~4.3、105 号で 4.5~5.0 といえる。

アルカリ類も色素に影響するが、加熱するとその影響は顕著である。パン、ビスケット、ケーキ等では重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウムが使われるが、緑色 3 号、赤色 102 号、青色 2 号はこれら存在で退色する。黄色 4 号、5 号はほとんど影響されない。

5. 耐光性 タール色素は光に弱いものが多く、タール色素を含む食品を日光に曝すことは避けなければならない。紫外線に対する抵抗性は、アゾ系が最も大で、トリフェニルメタン系、キサンテン系の順に小となる。キサンテン系でも赤色 106 号は光に強い。耐光性についても食品の種類によって異なる。たとえば酸性溶液中では安定性が下がり、果汁などで金属が混入しているとさらに低下する。色素が空気に触れるとやはり変化し易く、菓子類でもあめ類などは光の影響を受けにくい。

耐光性は鉄、銅など金属類が存在すると強く影響される。紫外線にかなり強い黄色 4 号でも銅イオンがあると容易に分解する。こうした分解の過程では色調が変わることがある。黄色 5 号は退色する以前に赤味が強まる。

6. 耐酸化性 食品が酸化を受けるような条件下にあるときは、食用色素もその影響を受ける。食品中に空気が含まれる場合、水道水からの塩素、その他酸化窒素、殺菌剤、重金属が混入した場合などで酸化を受ける。有効塩素 1% のさらし粉液における各色の退色時間を調べてみると、赤色 3 号、104 号、105 号、106 号、青色 1 号は耐酸化性が大で 1 分以上退色しない。10 秒間程度まで色を保つことのできるののは赤色 2 号、黄色 5 号で、ほとんど瞬間的に退色するのが黄色 4 号、青色 2 号である。食品加工に用いる水、あるいは塩素殺菌する容器などについては十分な注意が必要とされる。

7. 耐還元性 食品は次のような場合に還元状態になる。

① 発酵食品における発酵の工程や微生物の増殖によって還元物質が生成された場合

② 缶詰中で鉄やスズと酸が反応して水素を生成した場合

③ 鉄、アルミ容器に食塩を含む食品を入れた場合に電位差を生じ還元状態となったとき

④ 還元漂白剤の存在するとき

⑤ アスコルビン酸、エリソルビン酸の存在するとき

これらの状態ではタール色素は還元を受けて退色する。つけ物にアゾ系の色素を用いると、発酵が進むにつれて退色してゆく、この場合はキサンテン系色素を用いる。ヨーグルトなどに使う乳酸発酵でも強く還元作用を示す菌があり、赤色 2 号、102 号、黄色 5 号、青色 2 号はいちぢるしく退色する。アスコルビン酸はビタミン C として食品の栄養強化剤として広く使われるが、その還元力は強く、色素の退色の原因となるが、金属および紫外線等の影響が加わると退色もいっそう激しくなる。

食品の色をよくするために亜硫酸塩のような還元漂白剤を用いることがあるが、残存する亜硫酸根は強い還元力をもつので、注意したい。赤色 2 号、102 号、黄色 5 号、青色 2 号は亜硫酸にきわめて弱い。

IX. タール色素の毒性と規制

タール色素に限らず食品添加物はすべて毒性試験の結果を基礎に、各食品の摂取量とそれに使われる添加物の量などを加味して、使用の基準をつくり、また添加物の純度、夾雑物の規制がなされている。

毒性試験の詳細については省略するが、普通急性毒

性、亜急性毒性、慢性毒性の3種類の試験が行なわれる。そして試験動物の50%が死亡する量をLD₅₀と称し急性毒性判定の基準とする。各色素のLD₅₀を表4に示す。慢性毒性は長期間動物に摂取せしめその発育、死亡率、器官の病理的観察、腫瘍発生、催奇性などを調べるものである。

表 4 タール色素の LD₅₀ 値 (経口投与の場合)

色 素 名	LD ₅₀ (g/kg) と 試 験 動 物
赤 色 2 号	10 以下 マウス
” 3 ”	1.9* ラット
” 102 ”	8.0* マウス, ラット
” 104 ”	2.1~3.2* マウス
” 105 ”	6.5* マウス
” 106 ”	20 以下 マウス
黄 色 4 号	12.8* マウス
” 5 ”	2.0 ラット
緑 色 3 ”	2 以下 ラット
青 色 1 ”	2 以下 ラット
” 2 ”	2.5* 以下 マウス

* 文献値の小数2けた以下を四捨五入

現在食品添加物については一日許容摂取量 (ADI) が定められつつあるが、これは動物試験での最大無作用量に安全係数 (1/100, 1/200, 1/500) を乗じた数値で、まだすべての添加物について明らかにされていないが、FAO/WHO で発表した着色料における ADI を表 5 に示す。

表 5 各種着色料の一日許容摂取量 (ADI) (FAO/WHO)

着 色 料	ADI _{mg/kg}	着 色 料	ADI _{mg/kg}
赤 色 2 号	1.5	β-カロチン	2.5
〃 3 〃	1.25	ターメリック	0.5
〃 102 〃	0.75	リボフラビン	0.5
黄 色 4 〃	7.5	アナトー抽出物	1.25*
〃 5 〃	5.0	クロロフィル	—
緑 色 3 〃	1.25	銅クロロフィル	15*
青 色 2 〃	2.5	銅クロロフィル-Na	15*

* 条件付の値

現在タール系色素および銅クロロフィル、銅クロロフイリンナトリウムについては、“カステラ、きなこ、魚肉つけ物、こんぶ類、しょう油、食肉、食肉つけ物、スポンジケーキ、鮮魚介類、茶、のり類、マーマレード、豆類、みそ、めん類（ワンタンを含む）、野菜およびわかめ類に使用してはならない”とされており、使用量についてはタール色素については何も定められていない。タール色素はいずれも色の伸びがよいので使用量は非常に少なく、現状では許容量を超えることはないと判断されるためである。しかし多量に常時摂取する食品では必ずしもこうした判断が正しいといえないものもあると思われ

れ、この見地から前述の使用禁止品目に加えられた食品もある。将来はなお詳細な毒性試験の結果から使用量の規制も行なわれるのではないと思う。

X. 世界各国における着色料の許可状況

着色料とくにタール系色素については、最近各国とも関心をもち規制を強めているといわれるが、正確なところはわからない。ここでは外国の状況は1966年の資料を参考に述べることにする。

赤色の色素の許可総数は 23 種類で、日本では前記の 6 種のタール色素がこのなかに含まれるが、それらの世界での許可状況を見ると赤色 2 号はすべての国 (49 カ国) で許されており、赤色 3 号は 34 カ国で、赤色 102 号は 27 カ国で、赤色 104 号は日本を含めて 2 カ国のみ、赤色 105 号は 5 カ国で、赤色 106 号は日本だけで許可されている。日本では許可されていないが、多数の国で許可されている赤色色素をひろってみると Carmoisine (25 カ国)、Scarlet GN (18 カ国)、Ponceau SX (16 カ国) などがある。

黄色系の色素では 総数 13 種類のものが許可されており、黄色 5 号は 47 カ国で、黄色 4 号は 48 カ国で許可されている。その他の黄色色素としては Acid Yellow が 19 カ国で、Quinoline Yellow が 13 カ国で許されている。

緑色色素では5種類あるが、日本の緑色3号は12ヵ国で許され、その他では Guinea Green B が10ヵ国で許可されている。残りの3種類の許可国は少数である。

青色色素も全部で5種類許可されているが、日本の青色2号は39カ国、青色1号は12カ国で許されている。他の3種の青色色素を許している国は少ない。

紫色色素は日本では許されていないが世界では4種類が許可になっているが、Violet 6B が10ヵ国で認められているほかは、いずれも許可国は非常に少ない。

以上の他に、色3種、黒色2種があり、Black PNが20カ国で許可になっているが、他の4種については数カ国で認められているに過ぎない。

次に許可色素数の多い国をあげるとデンマーク (33 種)、イギリス (25 種)、オーストラリア (23 種)、タイ (21 種)、西パキスタン (19 種)、ニュージーランド (18 種)、西ドイツ (17 種) などとなる。アメリカは 9 種類で (最近 Alura Red が認められ 10 種類になっていると思われる)、日本とほぼ同数が許可されているわけであるが、色素の種類にはかなり違いがあり、赤色 102, 104, 105, 106 号はアメリカでは不許可、その代り日本で不許可の Violet 6 B と Citrus Red No. 2 を許可している。

XI. 天然系色素

この分類に含まれる色素には①天然物に存在する色素をそのままの形でとり出したもの、②構造の一部を変えてとり出したもの(抽出した後に構造の一部を変えたもの)、③天然色素と同じ構造の色素を合成したものの3つに大別される。

①に属する色素は一般に粗製の抽出着色料にみられ、カロチノイド類では精製品も多い。天然色素は精製すると不安定で変化し易いことや精製が困難であったり、経済的な問題もあって、②のように構造の一部を変えて安定な、扱い易い形として精製品とする場合が多い。しかしこうした色素は天然色素の構造と異なるため、食品添加物として指定を受けなければ使用することはできない。③はβ-カロチンやリボフラビンのようなもので、食品添加物に指定されている。

XII. カロチノイド色素

カロチノイドと呼ばれる一群の色素は動植物界に広く分布している黄色、橙色、赤色の色素で、身近にみられるものでは、みかん、オレンジ、レモンなどの柑きつ類果実、トマト、すいか、柿、あんずの果実、にんじんの根などに多量に含まれる。また緑茶、花などにも含まれ、かにやえびなど甲殻類、さけ、ますの魚肉、トウモロコシの種実、卵黄などの黄色、紅色、赤色はいずれもカロチノイド色素である。以下着色料に用いられるカロチノイドについて述べるが、カロチノイドには構造上2種類に分類され、1つは炭化水素で石油エーテルに易溶でアルコールに難溶のカロチン類であり、他の1つはアルコールに易溶で石油エーテル難溶の水酸基を分子構造内にもつキサントフィル類である。生鮮食品に存在するカロチノイドとその所在について表6に示す。

表6 生鮮食品中のカロチノイドとその所在

カロチン類	
α-カロチン	ニンジン、茶
β-カロチン	ニンジン、トウガラシ
γ-カロチン	ニンジン、アズキ
リコピン	トマト、スイカ、カキ
キサントフィル類	
ルテイン	卵
ツェアキサントニン	トウモロコシ
クリプトキサントニン	ボンカン、パパイヤ
カプサントニン	トウガラシ
フコキサントニン	コンブ、ワカメ
アスタキサントニン	サケ、マス、ホヤ

XIII. β-カロチン

ニンジン、トウガラシの主要色素として含まれるもので、これらから抽出する場合は、石油エーテル等で抽出、濃縮後に二硫化炭素またはエタノールを加え析出させ粗カロチンを得るが、これにはα-, γ-, δ-などの異性体を含んでいる。油脂の多いものからはけん化したのち不けん化物として石油系溶剤で抽出する。

β-カロチンは1950年に全合成されるようになり、工業的合成技術をRoche社が開発したため現在では、大部分が合成品で、日本では昭和35年に食品添加物に指定された。β-カロチンの合成は、図12のごとく、β-イオノンから出発、その側鎖をポリエンとして伸ばしてβ-C₁₉アルデヒドに誘導する。このものを2分子をグリニヤル反応で結合させてβ-C₄₀ジオールをつくる。脱水、水素添加してβ-カロチンを得る。

図12 β-カロチンの合成

β-カロチンは天然系の色素として重要であるが、ビタミンA効果をもつという点でも重視されている。市販のβ-カロチンは赤紫色の細かい結晶で油脂や有機溶媒に溶かすとみかん色を呈する。製品としては懸濁液や粉末もあり、結晶や懸濁液は油脂性食品に、粉末は多水分食品に適している。水に分散させるためメチルセルロースのような保護コロイド物質でβ-カロチンを粒子化した製剤は果汁飲料、清涼飲料、アイスクリーム、チーズ等に利用される。

油溶性のタール色素がすべて禁止になったため、その使用範囲はしだいに広がりつつあるが、β-カロチンは酸

には強いが、アルカリに弱く、加熱や光線によって分解され易く、空気と接触すると酸化し退色する。したがって適当な酸化防止剤の併用が行なわれる。たとえばトコフェロール類、アスコルビン酸ステアリン酸エステル、ブチルヒドロキシアニソールなどを加えた食用油に溶解または懸濁した状態のものを使用する。

β -カロチンの使用量は、マーガリンで3~4 mg/ポンド、柑きつ果汁飲料で100 ガロン当り1.5 オンスとされている。

XIV. β -カロチン誘導体

工業的合成法によって製造されるカロチノイド誘導体として β -Apo-8'-Carotenal (図 13), β -Apo-8'-Carotenoic acid (およびそのエチルエステル) などがある。前者は光や酸化条件に非常に強く、 β -カロチンの欠点を補ったものとして注目されるが、日本ではまだ許可されていない。アメリカでの食品への使用基準は15 mg/ポンドとなっている。後者は β -Apo-8'-Carotenal のアルデヒド基をカルボキシル基に代えたもので、製造経費が低く、鶏の飼料とし、卵黄の色を改善するために用いられる。

図 13 β -アポ-8'-カロチナール

XV. ビ キ シ ン

通常アナトーと呼ばれる着色料で古くから食品の着色に用いられてきた。アナトーは中南米原産のベニノキ科に属する落葉灌木 *Bixa Orellana* L. の赤い種皮を粉末にしたもので、その主要色素がビキシンという紅色のカロチノイドで1~3% 含まれる。

アナトーシードから植物油、プロピレングリコール、氷酢酸を溶媒として高温で抽出すると油溶性のビキシン (図 14-a) が得られる。これは植物油溶液、ペースト状または粉末として市販される。ビキシンは水に不溶であるため、油脂、プロピレングリコール、アセトン、クロロホルム等に可溶である。天然のビキシンはシス型であるが、これはあまり安定でないので、製品は安定なトランス型となっている。

ビキシンをアルカリで加水分解するとノルビキシン (図 14-b) を生成する。実用的にはアナトーシードを希水酸化ナトリウム (またはカリウム) に浸漬、加熱、ろ過する。ろ液に塩酸を加えてノルビキシンを析出させる。ろ別したノルビキシンを水酸化ナトリウムで中和、乾燥するとナトリウム塩、水酸化カリウムを用いるとカ

図 14 ビキシンおよびノルビキシン

リウム塩が得られる。通常は水酸化アルカリで抽出した形態またはそれを噴霧乾燥した粉末として商品化されている。これを水溶性アナトーと呼んでいる。

水溶性アナトーは使い易く、染着力が大で、日光で酸化され難く、還元にも強い。欧米では古くからチーズカラーとしてチーズ、バター、アイスクリームに、またワインナソーセージの外皮 (羊腸) の着色に使用されている。しかし黄色味が強いので赤色3号のようなたんぱく質への染着性のよいタール色素を併用する。また pH が低くなると染着が悪くなるので pH の調整に留意する。

XVI. クロセチン (クロシン)

サフランイエローとして知られる着色料は、アヤメ科の花の柱頭を乾燥したもので、主要素はクロシンで、これは古くから食品着色料として使われるクチナシの果皮にも多量に含まれる。クロシンはゲンチオビオースとエステル結合した配糖体の形の水溶性カロチノイドで天然に存在する珍しい水溶性のカロチノイドである。クロシンを加水分解するとクロセチンというジカルボン酸 (図 15) を生ずる。これらの色素は酸化、還元に強く、金属イオンによっても変色が起こらない長所をもっている。クロセチンは水や有機溶媒に難溶、希アルカリに溶ける。クロセチンにはモノ、ジメチルエステルの形のものがあ、これらは油によく溶ける。

図 15 クロセチン

XVII. クロロフィル誘導体

動植物体に存在する緑色の色素でもっとも広く、多量に存在する色素はクロロフィルで、着色料として利用できる緑色色素としても唯一のものであるといえる。しかしクロロフィルは単離すると不安定で変色し易いので、通常は種々の誘導体として利用される。クロロフィルは緑葉に豊富に含まれるので、緑葉粉末にアセトン (水またはヘキサンを含む) を加えてクロロフィルを抽出する。クロロフィルは光、酸、アルカリによって種々の変

図16 クロロフィルの変化

化を起す。この関係を整理すると図16のごとくで変化によって生じた物質はかっ色のものと緑色のものとがあり、この緑色で安定なものを着色料に使用する。

XVIII. 銅クロロフィル

緑葉から得られたクロロフィル(図17-①)をアセトンまたはメタノール中で塩酸酸性の塩化第二銅と加温反応せしめる。これによってクロロフィル分子中のMgがCuと置換した銅クロロフィル(図17-②)が得られる。なおクロロフィルには化学構造からクロロフィル-aと-bとがあるので銅置換した銅クロロフィルにもaとbとがある。bの方は黄色味が強い。

銅クロロフィルはチューインガムの着色用として許可されており、使用量は銅の量として0.04 g/kg以下と規定されている。銅クロロフィル製品は青味のある緑色のペースト状のもので、少量のカロチノイド、ステリン、脂質が含まれ、有機溶媒(アルコール、パラフィン以外)や動植物油によく溶ける。

XIX. 銅クロロフィリンナトリウム、鉄クロロフィリンナトリウム

銅クロロフィルをメタノール性水酸化ナトリウム溶液でけん化処理するとクロロフィルのフィトール部分が切れてナトリウムが置換し、銅クロロフィリンナトリウム(図17-③)が生成される。銅クロロフィリンナトリウムは水溶性であるが、酸性では溶けないので、界面活性剤を用いる。この色素は熱にかなり安定であるが、溶液にした状態では安定性が低下するので長時間の加熱は避ける。光に対する安定性は希釈溶液

では低下するので直射日光に当たると分解退色する。クロロフィル誘導体はpHの高いときの方が安定で、pHが4.0以下になると不溶性の遊離酸の形となるため沈殿を起す。また硬水では塩をつくり不溶性となって析出する。

銅クロロフィリンはチューインガム、野菜、果実の貯蔵品の、こんぶ、みつ豆かん詰やプラスチック容器詰の寒天などの着色に許可され、こんぶでは無水物中銅として0.15 g/kg以下、野菜と果実貯蔵品では銅として0.1 g/kg以下、チューインガムでは銅として0.05 g/kg以下、寒天製品では銅として0.0004 g/kg以下と使用基準が定められている。

鉄クロロフィリンナトリウムは暗色味のある緑色で色調はあまりよくないので使用量は多くない。使用基準がないのですべての食品に使えるが、一般にはみつめ用寒天、キャンデー類、ようかん、アイスクリームなどの着色用である。この性質は銅のクロロフィリンと大差がない。

図17 クロロフィル-a、銅クロロフィル-a および銅クロロフィリン-Na

XX その他の色素

1. クルクミン この色素はウコン粉として知られるショウガ科のウコンの根茎の粉末中に含まれる。構造は図 18 のようにカフェ酸 2 分子がメチレン橋で結ばれたもので、水に難溶であるがアルコールに溶け鮮かな黄色を呈し、緑のケイ光を発する。アルカリにもよく溶けてあっ色味のある赤色を呈する。酸性で黄色になる。

図 18 クルクミン

通常この色素はウコン粉の状態でカレー、たくあん漬、高菜漬、からし漬などの着色に用いられる。漬物に使う場合は黄色 4 号などを併用して光、熱、酸、塩などの影響による変色を防止する。最近では果実のかん詰への利用も行なわれつつある。

2. ベタニン レッドビートというてん菜の根にはベタニンと呼ばれる紫赤色の色素を含む。一般にビートレッドとして知られる着色料で図 19 の構造をもつ配糖体で、ヨーロッパでは古くから食用に使われている。

図 19 ベタニン

ベタニンは水溶性で、光や熱にも強く天然色素のなかでは食品着色料としてすぐれた性質をもっているが、色調はあまり鮮明ではない。

3. カルタミン 古くからベニという名で知られる着色料の主色素で、ベニバナの花冠を原料としてつくられたベニのなかにサフラン黄と共に存在する。水によってサフラン黄を除去し、アルカリまたは有機溶媒で抽出する。カルタミンは水に溶けにくい、アルコールに易溶で、アルカリでは紅色、酸性で黄色となる。カルタミンの構造を図 20 に示す。

図 20 カルタミン

4. リボフラビン これはビタミン B₂ としてよく知られる栄養強化剤であるが、これを水に溶かすと、美しい黄色を呈するので着色用としても利用される。リボフラビンは酵母、牛乳、卵白などから分離されるが、現在では合成によって製造されている。この合成は、ブドウ糖から出発して D-リボースをつくる。これに 3,4-キシリジンを縮合させて 1-D-リビチルアミノ-3,4-ジメチルベンゼンを合成、次に 1-D-リビチルアミノ-2-フェニルアゾ-4,5-ジメチルベンゼンをつくり、最後にパルピツール酸と縮合してリボフラビンを得る。

リボフラビンは熱や酸化に強いが、アルカリ性で分解、還元、光線により退色する。リボフラビンは水溶性であるが、これを酪酸エステルとしたものは光にいちじるしく強いので実用的である。エステル形になると油性となるので油脂性食品にも利用できる。

5. アルカンニン ムラサキと呼ばれる植物の根から得られるアルカンニン(図 21)はアルカリ性で青、鉄があると紫色となる。水に難溶であるが、アルコール、油によく溶ける。

図 21 アルカンニン

6. カルミン酸 コチニールという名称で古くから菓子類、トマト加工品等の着色に使われてきた着色料があるが、この色素がカルミン酸で、メキシコ、中南米のサボテンに寄生するカイガラムシの一種から得られる。動物性の着色料ということで珍らしい。カルミン酸は図 22 の構造をもち、水に難溶で希アルカリ溶液(10%程度の炭酸アルカリ水)とグリセリンの混液を用いて溶解する。製品化されたものはアルミニウム塩となったカルミンとして市販されている。アルカリでは紫色を、アルコール溶液では濃赤色を呈す。

図 22 カルミン酸

以上代表的食用天然色素について概説したが、このほか、一部実用化あるいは実用化されつつある天然色素は非常に多く、ますますその開発には拍車がかげられることと思う。そうした開発途上にある色素を表 7 にあげておく。

表7 本文に記載した以外の天然色素の例

色素または着色料名	色 調	所 在, 性 質, そ の 他
シトナキササンチン	黄	柑橘 Sinton citrangequat の果皮のカロチノイドケトン
シンタキササンチン	黄	柑橘 Sinton citrangequat の果皮のカロチノイド
パプリカエキストラクト	赤	トウガラシの果実, 主色素はカプサンチン, 辛味と臭気とがある
レチキュラタキササンチン	黄	オレンジ Tangerine の果皮のカロチノイド, ジュース, ジャムに用いる
カンタキササンチン	赤	食用キノコ, 甲殻類, 魚類などのカロチノイドケトン, トマト加工用等に用いる
リ コ ビ ン	赤	トマト, スイカ, カキなどの果実のカロチノイド, トマトジュースに用いる
メコシアニン	赤	ボケ, ヒナゲシの花, アカネの果実, 水に溶けやすい
シ ソ	赤	赤シソの葉, 主成分はシソニン, ペリラニン
ベルシャンベリー抽出物	黄	クロウメドキの抽出物, 主色素はキサントラムニン, 水に溶けやすい
ナナカマド抽出物	黄	ナナカマドの果実, 主成分は不明, バタークリーム, 菓子等に用いる
ヘ マ チ ャ	赤 褐	豆科植物 Logwood 等の心材のヘマトキシリンの酸化物
カ テ キ ュ	黒	豆科の Acacia catechu 等の心材, 数種の物質よりなる。冷水に溶けにくい
ブラジリン	赤	豆科のスホウの心材のブラジリンの酸化物, 水溶性
プルプリン	赤 紫	西洋アカネやアカネの根の古くなったものから抽出
アリザリン	橙	西洋アカネの根に配糖体として存在
ミルチリン	褐	ミヤマスノキの果実, 水に不溶, 塩酸塩は水に可溶
オルチル	青 紫	リトマスゴケ(地衣類), 主色素オルシン, 酸化されて赤くなる
フェリクリシン	赤 褐	米麹によって生成される。現在は未利用
モナスコルプリン	赤	紅麹菌が生産, 菓子, 酒類に使用
ケ ル メ ス	赤	エンジ虫のめすの粉末, 主色素ケルメス酸, 水溶液は黄赤色
アンスラキノン	赤	昆虫の色素, 成分はアントラキノンの一種, 商品名キドレニン

お わ り に

タール色素利用全盛の時代は過去のものとなったといえる現在, 残されたタール色素を有効に利用し, また天然色素と上手に併用して食品の着色を行なうというのがこれからの方向である。しかし先にも触れたように, 天然色素の性質は複雑で, 使用法が難かしく, しかも不安

定なものが多いので, タール色素との併用といってもそれ程単純ではない。天然色素を利用する側としては, まず天然色素を安定化すること(安定な構造への誘導), 将来は天然色素を合成によって生産し, 安定価格で, 一定の品質のものを供給する技術の開発されることを期待している。

(昭和49年5月19日受理)

勤務先・住所などの変更についてお願い

最近会誌の返送がとみに多くなっております。住所, 勤務先などの移動のあった場合は下記ひな型に従いはがきでご連絡下さるようお願い致します。変更通知のない場合当協会からの諸通知や, 会誌などがとどきません。会員諸氏のご協力をお願いします。

会 員 No.	氏 名	
勤務先(所在地) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧	
住 所(自宅) 新 " 電話番号ならびに郵便番号	旧	
◎連絡先は○を付けご指定下さい。		

あて先 有機合成化学協会会員係 ☎ 106 東京都港区麻布台2-2-12 三貴ビル

特にお願ひ!!

会社の寮, 公営住宅等の入居者は特に所在を細記して下さい。