

既存添加物の品質調査
-着色料-

鈴木公美, 植松洋子, 榑島順一郎, 荻本真美,
柿澤幹雄, 木村智香子, 伊藤弘一, 中里光男

Survey on Quality of Existing Food Additives
- Food Colors -

Kumi SUZUKI, Yoko UEMATSU, Junichiro KABASHIMA, Mami OGIMOTO,
Mikio KAKIZAWA, Chikako KIMURA, Koichi ITO and Mitsuo NAKAZATO

既存添加物の品質調査

-着色料-

鈴木公美*, 植松洋子*, 樺島順一郎*, 荻本真美*,
柿澤幹雄*², 木村智香子*³, 伊藤弘一*⁴, 中里光男*

Survey on Quality of Existing Food Additives

- Food Colors -

Kumi SUZUKI*, Yoko UEMATSU*, Junichiro KABASHIMA*, Mami OGIMOTO*,
Mikio KAKIZAWA*², Chikako KIMURA*³, Koichi ITO*⁴ and Mitsuo NAKAZATO*

Keywords : 既存添加物 existing food additives, 品質 quality, 規格試験 specification test, クチナシ青色素 gardenia blue, クチナシ黄色素 gardenia yellow, ムラサキトウモロコシ色素 purple corn color, コチニール色素 cochineal extract, アナトー色素 annatto extract, カカオ色素 cacao color

緒言

我が国では、食品添加物は食品衛生法によって規制されており、これらは食品衛生法に基づいてそれぞれ、指定添加物（368品目）、既存添加物（418品目）、天然香料（約600品目）、一般飲食物添加物（約100品目）に分類されている。（平成19年9月11日現在）

既存添加物¹⁾については、平成7年の食品衛生法改正で、食品添加物の指定制の対象を従来の化学的合成品からいわゆる天然添加物にまで拡大する際に、その時点で流通していた天然添加物について既存添加物名簿²⁾を作成し、引き続きその流通を認めたものである。現在、418品目が既存添加物名簿²⁾に記載されているが、規格が定められたものはその約3割の130品目であり、大部分の既存添加物に関しては未だに規格が定められていない。

厚生労働省は平成19年3月30日付で、食品、添加物等の規格基準の一部を改正し、「第8版食品添加物公定書」を官報に告示した³⁾。規格基準として、既存添加物61品目（63規格）及び一般飲食物添加物1品目（1規格）、第7版食品添加物公定書（7版）⁴⁾以降に新規指定された指定添加物28品目（30規格）が新たに記載された。今回の改正により、第8版食品添加物公定書には、既存添加物は総計130品目（135規格）、一般飲食物添加物は3品目（3規格）、指定添加物は345品目（369規格）が記載されたことになる⁵⁾。

今回、「第8版食品添加物公定書」（8版）³⁾告示に先立ち、市場に流通している既存添加物及び一般飲食物添加物のうち着色料について理化学試験を行い、品質実態を明

らかにした。8版³⁾に記載された着色料については、8版³⁾の規格値との比較考察を、また、8版³⁾には記載されなかったが、日本食品添加物協会自主規格第3版（自主規格）⁶⁾に記載されている着色料については、自主規格⁶⁾の規格値との比較考察を行ったので報告する。

実験方法

1. 試料

平成18年度に入手した既存添加物及び一般飲食物添加物である着色料計15品目40製品を試料とした。試料の内訳、原産国、種類、形態、及び表示成分を表1に示した。また、色価表示のある製品はその値を表示成分の項に示した。

2. 装置

分光光度計：(株)島津製作所製 UV-2200、高速液体クロマトグラフ (HPLC)：日本分光工業 (株)製 1500 シリーズ、ガスクロマトグラフ (GC)：Hewlett Packard 社製 HP5890 シリーズ II (FID)、ヘッドスペースサンプラー：パーキンエルマー社製 HS 40、原子吸光光度計 (AAS)：(株)日立製作所製 Z-5300 型、水銀測定装置：日本インストルメンツ (株)製マーキュリー SP-3D 型、窒素自動測定装置：Tecator 製ケルテックオート 1030 型

3. 試験方法及び試験項目

8版³⁾（本研究を行った時点ではまだ第8版食品添加物公定書は告示されておらず規格案であったが、試験方法及

* 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health

3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

*² 多摩府中保健所生活環境安全課武蔵野三鷹地域センター

*³ 東京都健康安全研究センター広域監視部食品監視指導課

*⁴ 東京都健康安全研究センター食品化学部食品成分研究科

表 1. 分析試料のリスト

色素名	No.	原産国	種類	形態	表示成分
クチナシ青色素	1	日本	製剤	液体	クチナシ青色素 80%, エタノール 20%
クチナシ青色素	2	日本	製剤	液体	クチナシ青色素 80%, エタノール 20%
クチナシ青色素	3	中国	単品	粉末	無し, $E_{440}^{1\%} = 80$
クチナシ青色素	4	日本	単品	粉末	クチナシ青色素コンク粉末, 色価 130
クチナシ青色素	5	中国	単品	粉末	無し
クチナシ黄色素	6	日本	製剤	液体	クチナシ黄色素 80%, エタノール 20%
クチナシ黄色素	7	日本	単品	粉末	無し
クチナシ黄色素	8	日本	単品	粉末	無し
クチナシ黄色素	9	中国	単品	粉末	無し, $E_{440}^{1\%} = 600$
クチナシ黄色素	10	日本	単品	粉末	クチナシ黄色素コンク粉末, 色価 100 以上
クチナシ黄色素	11	日本	単品	粉末	クチナシ黄色素 4%, デキストリン 96%
クチナシ黄色素	12	中国	単品	粉末	無し
クチナシ赤色素	13	日本	製剤	粉末	クチナシ赤色素 60%, クエン酸 (結晶) 0.5%, 食品素材 (デキストリン) 39.5%
クチナシ赤色素	14	中国	単品	粉末	無し, $E_{440}^{1\%} = 200$
クチナシ赤色素	15	中国	単品	粉末	無し
ムラサキイモ色素	16	日本	製剤	液体	ムラサキイモ色素 49%, エタノール 10%, クエン酸 (結晶) 1%, 食品素材 (還元水飴) 40%
ムラサキイモ色素	17	中国	単品	粉末	無し, $E_{440}^{1\%} = 300$
ムラサキイモ色素	18	中国	単品	粉末	無し
ムラサキ トウモロコシ色素	19	日本	製剤	液体	ムラサキトウモロコシ色素 78%, エタノール 20%, クエン酸 (結晶) 2%
ムラサキ トウモロコシ色素	20	日本	製剤	液体	ムラサキトウモロコシ色素 78%, エタノール 20%, クエン酸 (結晶) 2%
ラック色素	21	日本	製剤	粉末	ラック色素 6%, L-酒石酸ナトリウム 60%, 硫酸アルミニウムカリウム (乾燥) 24%, 炭酸ナトリウム (無水) 10%
ラック色素	22	中国	単品	粉末	無し, $E_{440}^{1\%} = 1,400$
スピルリナ色素	23	中国	製剤	粉末	スピルリナ色素 12%, 乳糖 79%, クエン酸三ナトリウム 9%
スピルリナ色素	24	中国	単品	粉末	無し, $E_{440}^{1\%} = 60-65$
トマト色素	25	中国	単品	ペースト	含量 6%
トマト色素	26	中国	単品	粉末	無し
トマト色素	27	中国	単品	粉末	Lycopene 6%
アカキャベツ色素	28	中国	単品	粉末	無し, $E_{440}^{1\%} = 400$
コチニール色素	29	中国	製剤	粉末	含量 50%
アナトー色素	30	日本	製剤	液体	アナトー色素 85%, プロピレングリコール 15%
アナトー色素	31	中国	単品	粉末	無し
カカオ色素	32	日本	製剤	液体	カカオ色素 20%, 食品素材 (還元水飴) 35%, 水 45%
カカオ色素	33	日本	単品	粉末	無し
カカオ色素	34	中国	単品	粉末	無し, $E_{440}^{1\%} = 260$
カカオ色素	35	日本	単品	粉末	無し
カカオ色素	36	中国	単品	粉末	無し
タマリンド色素	37	日本	単品	粉末	無し
コウリヤン色素	38	中国	単品	粉末	無し, $E_{440}^{1\%} = 350$
コウリヤン色素	39	中国	単品	粉末	無し
アルカネット色素	40	中国	単品	ペースト	無し

び試験項目に関しては以下 8 版³⁾と記載する) 収載品 10 品目 (新規収載品 9 品目: クチナシ青色素, クチナシ黄色素, クチナシ赤色素, ムラサキイモ色素, ムラサキトウモロコシ色素, ラック色素, スピルリナ色素, トマト色素, アカキャベツ色素および 7 版⁴⁾からの収載品 1 品目: コチニール色素), 8 版³⁾に記載されておらず, 自主規格⁶⁾に記載されている 5 品目 (アナトー色素, カカオ色素, タマリンド色素, コウリヤン色素, アルカネット色素) について, 色価, 確認試験及び純度試験をそれぞれの規格試験に準じて試験を行った。ただし, クチナシ青色素の純度試験 (4) メタノール, アナトー色素の純度試験 (5) 残留溶媒

(アセトン, メタノール, ヘキサン, 2-プロパノール), カカオ色素の純度試験 (4) 残留溶媒 (アセトン) は植松ら⁷⁾の方法に準じ GC で, アナトー色素の純度試験 (4) 水銀は金アマルガム原子吸光光度法⁸⁾により測定した。

また, 今回行った規格試験は単品についての規格であるが, 製剤についても適用可能な試験項目については単品同様に当該色素の規格試験を行った。

結果及び考察

1. 確認試験

今回試験対象とした 15 品目 40 製品について, 8 版³⁾及

び自主規格⁶⁾の確認試験の検査項目及び規格値を表2に示した。No. 29 (コチニール色素、製剤)の確認試験(2)について適用できなかった他は、すべての検査について規格には適合していた。なお、No. 29について適用できなかったのは、他の配合成分の影響と考えられるが、「含量50%」

としか表示がなく他の配合成分が不明であるため、原因はわからなかった。また、色の変化が不明瞭であったり、沈殿物生成の所要時間など、判定が困難なものもあった。判定が困難なものについての詳細は色素毎の項目で述べる。

表2. 確認試験の検査項目及び規格値

検査項目及び規格値	
クチナシ青色素	
(1)	溶液は青～青紫色を呈する
(2)	波長 570～610 nm に極大吸収部がある
(3)	次亜塩素酸ナトリウム試液を加えるとき、速やかに色が消える
(4)	水酸化ナトリウム溶液を加え加熱するとき、明らかな色の変化は認められない
クチナシ黄色素	
(1)	溶液は黄色を呈する
(2)	波長 410～425 nm に極大吸収部がある
(3)	硫酸を加えるとき、青色を呈し、次いで紫色を経て褐色に変わる
(4)	TLC を行うとき、Rf 値が 0.4～0.6 付近に黄色のスポットを認める
クチナシ赤色素	
(1)	溶液は赤～赤紫色を呈する
(2)	波長 520～545 nm に極大吸収部がある
(3)	次亜塩素酸ナトリウム試液を加えるとき、速やかに色が消える
(4)	水酸化ナトリウム溶液を加えるとき、明らかな色の変化は認められない。また、塩酸を加えるとき、明らかな色の変化は認められない
ムラサキイモ色素	
(1)	溶液は赤～暗紫赤色を呈する
(2)	水酸化ナトリウム溶液を加えるとき、暗緑色に変わる
(3)	波長 515～535 nm に極大吸収部がある
ムラサキトウモロコシ色素	
(1)	溶液は赤～暗赤だいたい色を呈する
(2)	水酸化ナトリウム溶液を加えるとき、暗緑色に変わる
(3)	波長 505～525 nm に極大吸収部がある
(4)	HPLC を行うとき、検液の主ピークの保持時間は、標準液のシアニジン 3-グルコシド塩化物のピークの保持時間と一致する
ラック色素	
(1)	溶液は帯紫赤色を呈する
(2)	波長 485～495 nm に極大吸収部がある
(3)	ろ紙クロマトグラフィーを行うとき、Rf 値 0.4 付近に帯黄赤～赤色のスポットを認める。Rf 値 0.2 付近にもスポットが認められることがある。これらのスポットの色は、アンモニア水により暗赤紫色に変わる
スピリリナ色素	
(1)	溶液は青色を呈し、赤色の蛍光を発する
(2)	加熱するとき、蛍光は消える
(3)	硫酸アンモニウムを加えて溶かし、静置するとき、青色の不溶物を生じる
(4)	塩化鉄(III)試液を加えて放置するとき、青緑～暗紫色に変わる
(5)	次亜塩素酸ナトリウム試液を加えるとき、液の色は淡黄色に変わる
(6)	波長 610～630 nm に極大吸収部がある
トマト色素	
(1)	溶液はだいたい色を呈する
(2)	波長 438～450 nm, 465～475 nm 及び 495～505 nm に極大吸収部がある
(3)	TLC を行うとき、Rf 値 0.7～0.8 付近に黄赤色のスポットを認める。このスポットの色は5%亜硝酸ナトリウム溶液を噴霧し、続けて0.5 mol/L 硫酸を噴霧するとき、直ちに脱色される
アカキャベツ色素	
(1)	溶液は赤～暗紫赤色を呈する
(2)	水酸化ナトリウム溶液を加えるとき、暗緑～薄い黄緑色に変わる
(3)	波長 520～540 nm に極大吸収部がある
コチニール色素	
(1)	0.1 mol/L 塩酸を加えて溶かし、遠心分離した液はだいたい色を呈し、490～497 nm に極大吸収部がある
(2)	水を加えて振り混ぜた液はだいたい赤～暗赤褐色を呈し、水酸化ナトリウム溶液を加えるとき、紫～紫赤色に変わる
アナト一色素	
(1)	溶液は黄～だいたい色を呈する
(2)	硫酸を加えるとき、暗青色を呈する
(3)	ピキシンを主成分とするものにアセトンを加えて溶かした液は、452～460 nm と 482～490 nm に極大吸収部がある
(4)	ノルピキシンを主成分とするものに水酸化カリウム溶液を加えて溶かした液は、448～456 nm と 476～484 nm に極大吸収部がある
(4)	HPLC を行うとき、保持時間 5～10 分付近及び 25～30 分付近にそれぞれノルピキシン及びピキシンの主色素成分ピークを認める
カカオ色素	
(1)	溶液は褐色を呈する
(2)	塩酸を加えて放置するとき、暗褐～褐色の沈殿を生じる
(3)	塩化第二鉄溶液を加えると、直ちに黒褐色に変わり、放置すると黒褐色の沈殿を生じる
(4)	酢酸鉛溶液を加えて放置するとき、暗褐～褐色の沈殿を生じる
タマリンド色素	
(1)	溶液は黄褐～赤褐色を呈する
(2)	塩酸を加えて放置するとき、暗褐色の沈殿を生じる
(3)	塩化第二鉄溶液を加えると、暗褐色を呈する
(4)	酢酸鉛溶液を加えて放置するとき、黒褐色の沈殿を生じる
コウリヤン色素	
(1)	溶液は黄褐～赤褐色を呈する
(2)	塩化第二鉄溶液を加えるとき、褐～暗褐色を呈する
(3)	酢酸鉛溶液を加えるとき、褐～暗褐色の沈殿の沈殿を生じる
アルカネット色素	
(1)	溶液は赤～暗紫色を呈する
(2)	水酸化ナトリウム溶液を加えるとき、青～暗青色を呈する
(3)	酢酸鉛溶液を加えるとき、紫～暗紫色の沈殿を生じる
(4)	波長 515～530 nm に極大吸収部がある
(5)	TLC を行うとき、Rf 値 0.4～0.7 の範囲に 2～4 個の赤紫色スポットを認める。

2. 純度試験

1) 重金属

今回試験対象とした 15 品目すべての 8 版³⁾ 及び自主規格⁶⁾ の規格値は「Pb として 40 µg/g 以下」と規定されている。15 品目 40 製品すべて規格値に適合していた。

2) 鉛

8 版³⁾ に従った新規収載品 9 品目の規格値は「Pb として 8.0 µg/g 以下」と規定されている。試験結果は 9 品目 28 製品すべて規格値に適合していた。また、7 版⁴⁾ からの収載品であるコチニール色素及び自主規格⁶⁾ に従った 6 品目の規格値は「Pb として 10 µg/g 以下」と規定されている。6 品目 12 製品すべて規格値に適合していた。

3) ヒ素

今回試験対象とした 15 品目すべての 8 版³⁾ 及び自主規格⁶⁾ の規格値は「As₂O₃ として 4.0 µg/g 以下」と規定されている。15 品目 40 製品すべて規格値に適合していた。

4) 重金属、鉛、ヒ素以外の純度試験項目

色素毎の項目で述べる。

3. 各色素毎の試験結果

1) クチナシ青色素

クチナシ青色素は、クチナシ (*Gardenia augusta* Merrill 又は *Gardenia jasminoides* Ellis) の果実から得られたイリドイド配糖体とタンパク質分解物の混合物に β-グルコシダーゼを添加して得られたものである³⁾。

クチナシ青色素 5 製品の色価、極大吸収部、メタノールの結果及び 8 版規格値³⁾ を表 3 に示した。

表 3. クチナシ青色素の分析結果

No.	色価	極大吸収部 (nm)	メタノール (µg/g)	メタノール (%) (色価 50 に換算)
1 (製剤)	22.1	593.0	93	0.021
2 (製剤)	64.2	584.0	80	0.006
3 (単品)	80.3	599.0	61	0.004
4 (単品)	260.3	599.1	70	0.001
5 (単品)	313.4	586.3	102	0.002
8 版規格値 ³⁾	50 以上 表示量の 90~110%	570~610		0.10 以下

No. 1 の色価は 22.1 であった。No. 1 は製剤であり、使用した色素原体についての色価の表示は記載されていなかった。8 版³⁾ に適合した色素 (原体) を使用したと仮定し、当該製剤中の理論値を計算すると色価 36 以上でなければならない ($50 \times 0.9 \times 0.8 = 36$ 50 : 色価の下限 50 以上, 0.9 : 表示量に対する含量の下限 90%, 0.8 : No. 1 のクチナシ青色素配合表示量 80%)。従って規格に適合しない色素原体を使用したか、あるいは製剤中の色素の配合量が表示より少ないことが考えられる。また、No. 4 は単品であり、色価 130 と表示がされていたが、試験結果は 260.3 であった。その他、No. 3 は色価 80 と表示されており、試験結果は 80.3 であった。No. 2, 5 は色価の表示がなかったが、8 版³⁾ の

色価の規格値 (50 以上) より高かった。

5 製品のメタノールの結果は 61~102 µg/g であった。8 版³⁾ では「純度試験 (4) メタノール 0.10%以下 (色価 50 に換算)」と規定されているので、色価 50 に換算し、%表示とした値も同様に表 3 に示した。クチナシ青色素の原料にはカルボキシメチル基を有する化合物が含まれている。クチナシ青色素の製造工程には加水分解工程があるため⁹⁾、メタノールが生成することが懸念される。今回、試験した 5 製品すべてからメタノールが検出された。また、佐藤ら¹⁰⁾ は市販クチナシ青色素 3 製品についてメタノール含量を測定し、25, 33 及び 34 µg/g であったと報告している。これらのことから、クチナシ青色素及びその製剤中にメタノールが広く存在する可能性が高いことが示唆された。

確認試験 (4) において、8 版³⁾ では「本品の表示量から色価 50 に換算して 0.2 g に相当する量を取り、水を加えて 100 mL とし、この液 5 mL に水酸化ナトリウム溶液 (1→25) 5 mL を加え、40~43°C で 20 分間加熱するとき、明らかな色の変化は認められない。」とある。水を加えて 100 mL とした液の色は No. 1, 3, 4 が青色、No. 2, 5 が青紫色であった。これらの液に水酸化ナトリウム溶液を加え、加熱すると No. 1, 3, 4 の液の色に変化はなかったが、No. 2, 5 は青紫色から青色となった。水酸化ナトリウム溶液を加えただけで加熱しない場合も同様の結果であった。そこで、それぞれの溶液の極大吸収波長を測定したところ、No. 1, 3, 4 は水酸化ナトリウム溶液添加にかかわらず、極大吸収波長は 590 nm 以上であったが、No. 2 では 582 nm から 589 nm にシフトし、これが色調の変化につながったものと考えられた。No. 5 では極大吸収波長は変化しなかったが、色調変化の見られた No. 2 の極大吸収波長の変化のほぼ中間波長の 585 nm で、わずかな吸収の違いが色調の変化をもたらしていると考えられる。No. 2, 5 の結果も青紫色から青色と、明らかな色の変化とはいえないが、製品によっては多少 pH の影響を受けるものもあることがわかった。

2) クチナシ黄色素

クチナシ黄色素は、クチナシ (*Gardenia augusta* Merrill 又は *Gardenia jasminoides* Ellis) の果実から得られた、クロシン及びクロセチンを主成分とするものである³⁾。

クチナシ黄色素 7 製品の色価、極大吸収部、ゲニポシドの結果及び 8 版規格値³⁾ を表 4 に示した。

表 4. クチナシ黄色素の分析結果

No.	色価	極大吸収部 (nm)	ゲニポシド (%)	ゲニポシド (%) (色価 100 に換算)
6 (製剤)	94.0	419.7	0.008	0.009
7 (単品)	123.1	419.7	0.005	0.004
8 (単品)	193.2	419.0	0.049	0.026
9 (単品)	728.9	419.5	0.683	0.094
10 (単品)	128.1	419.6	0.007	0.005
11 (単品)	185.5	419.1	0.011	0.006
12 (単品)	757.9	419.5	0.013	0.002
8 版規格値 ³⁾	100 以上 表示量の 90~120%	410~425		0.5 以下

クチナシ黄色素 7 製品のうち、色価の表示があった製品は No. 9 の色価 600 と No. 10 の色価 100 以上の 2 製品であり、他の 5 製品に色価表示はなかった。No. 9 は色価 600 と表示されており、試験結果は 728.9 であった。No. 9 の色価の上限は表示色価から算出すると 720 となるが、結果はわずかに上限を超えていた。色価は測定溶媒や測定波長等の測定条件により異なる値となる。No. 9 は中国製であり、色価測定時の測定条件が不明であるため、表示との関係は判断できなかった。また、色価について、単品である No. 7 ~12 を比較すると 123.1~757.9 と約 6 倍の差があった。これら単品 6 製品はすべて粉末であったが、様々な色価の製品があることがわかった。

次に、ゲニポシドは 7 製品すべてから、0.005~0.683% 検出された。今回調査した製品はいずれも規格値 (0.5%以下 (色価 100 に換算)) に適合していた。ゲニポシドはクチナシ黄色素の非色素成分¹¹⁾ である。また、不純物として知られており¹²⁾、瀉下作用を有する^{11, 13)} ほか、一部食品の緑変現象の原因物質でもある^{11, 14)}。現在では、ゲニポシドを除去した製品も市販されている^{11, 12)}。植松ら¹²⁾ は 1988 及び 1996 年におけるクチナシ色素製剤中のゲニポシド含有量を報告している。1988 年の調査では 0.02~17.6%、1996 年の調査では 0.02~1.3% 検出されているが、製品の色価が一定ではないので今回の試験結果と比較するため色価 100 に換算すると、1988 年の調査では 0.019~5.352%、1996 年の調査では 0.009~0.425% となる。今回の結果は 0.002~0.094% と植松ら¹²⁾ の報告より低い値であり、ゲニポシドが除去された製品であると考えられた。

3) クチナシ赤色素

クチナシ赤色素は、クチナシ (*Gardenia augusta* Merrill 又は *Gardenia jasminoides* Ellis) の果実から得られたイリドイド配糖体のエステル加水分解物とタンパク質分解物の混合物に β -グルコシダーゼを添加して得られたものである³⁾。

クチナシ赤色素 3 製品の色価、極大吸収部の結果及び 8 版規格値³⁾ を表 5 に示した。

表 5. クチナシ赤色素の分析結果

No.	色価	極大吸収部 (nm)
13 (製剤)	30.4	531.1
14 (単品)	205.1	527.4
15 (単品)	85.8	529.7
8 版規格値 ³⁾	50 以上 表示量の 90~110%	520~545

クチナシ赤色素 3 製品のうち、色価の表示があった製品は No. 14 の色価 200 であり、他の 2 製品に色価表示はなかった。今回の 3 製品はすべて粉末であったが、色価は 30.4~205.1 と幅があった。

確認試験 (4) において、8 版³⁾ では「本品の表示量から色価 50 に換算して 0.2 g に相当する量を取り、水を加えて 100 mL とし、検液とする。検液 5 mL に水酸化ナトリウム溶液 (1→25) 5 mL を加えてアルカリ性にするとき、濁りを生じる場合があるが、明らかな色の変化は認められな

い。」とある。検液の色は 3 製品とも赤紫色であった。検液に水酸化ナトリウム溶液を加えると No. 13 の液の色に変化はなかったが、No. 14, 15 は赤紫色から少しオレンジ色がかかった赤紫色となった。そこで、それぞれの溶液の極大吸収部を測定したがクチナシ青色素と異なり、差は認められなかった。No. 14, 15 も明らかな色の変化とはいえないが、製品によっては多少 pH の影響を受けるものもあることがわかった。

4) ムラサキイモ色素

ムラサキイモ色素は、サツマイモ (*Ipomoea batatas* Poiret) の塊根から得られた、シアニジンアシルグルコシド及びペオニジンアシルグルコシドを主成分とするものである³⁾。

ムラサキイモ色素 3 製品の色価、極大吸収部の結果及び 8 版規格値³⁾ を表 6 に示した。

表 6. ムラサキイモ色素の分析結果

No.	色価	極大吸収部 (nm)
16 (製剤)	78.8	528.5
17 (単品)	318.2	529.8
18 (単品)	317.3	529.0
8 版規格値 ³⁾	50 以上 表示量の 90~110%	515~535

ムラサキイモ色素 3 製品のうち、色価の表示があった製品は No. 17 の色価 300 であり、他の 2 製品に色価表示はなかった。著者ら¹⁵⁾ は平成 13 年度に入手したムラサキイモ色素製品の色価、極大吸収部について報告した。色価は液体が 75~83、粉末が 154 であった。今回の試料は No. 16 の液体 (製剤) が 78.8 と色価に近い製品であったが、No. 17, 18 の粉末 (単品) は 318.2, 317.3 と平成 13 年度の約 2 倍であり、様々な色価の製品が市販されていることがわかった。

5) ムラサキトウモロコシ色素

ムラサキトウモロコシ色素は、トウモロコシ (*Zea mays* Linné) の種子から得られた、シアニジン 3-グルコシドを主成分とするものである³⁾。

ムラサキトウモロコシ色素 2 製品の色価、極大吸収部、フモニシン B₁ の結果及び 8 版規格値³⁾ を表 7 に示した。

表 7. ムラサキトウモロコシ色素の分析結果

No.	色価	極大吸収部 (nm)	フモニシン B ₁ (色価 30 に換算)
19 (製剤)	52.7	514.8	0.3 $\mu\text{g/g}$ 以下
20 (製剤)	51.2	513.8	0.3 $\mu\text{g/g}$ 以下
8 版規格値 ³⁾	30 以上 表示量の 90~120%	505~525	0.3 $\mu\text{g/g}$ 以下

ムラサキトウモロコシ色素 2 製品とも色価の表示はなかった。著者ら¹⁵⁾ はムラサキトウモロコシ色素製品についても色価、極大吸収部について報告しており、色価は 30 及び 93 であった。今回の試料は 2 製品とも色価約 50 と前報¹⁵⁾ の中間的な値だった。No. 19, 20 は異なるメーカーの製品であるが、表示成分、色価とも似た製品であった。

次に、フモニシンはカビ毒の一種で、トウモロコシに関する汚染報告が多い¹⁾⁶⁾。ムラサキトウモロコシ色素も、原料であるトウモロコシ由来のフモニシン汚染が懸念されるが、No. 19, 20とも規格値(0.3 µg/g以下(色価30に換算))に適合していた。色素の製造過程においてカビ毒等が混入しない製法を取り入れ製品化したムラサキトウモロコシ色素もあるとの報告¹⁾⁷⁾もあるが、ムラサキトウモロコシ色素全体の安全性確保のためにも、今後も監視していく必要があると考える。

6) ラック色素

ラック色素は、ラックカイガラムシ (*Laccifer spp.*) の分泌液から得られた、ラッカイン酸類を主成分とするものである³⁾。

ラック色素2製品の色価、極大吸収部の結果及び8版規格値³⁾を表8に示した。

表8. ラック色素の分析結果

No.	色価	極大吸収部 (nm)
21 (製剤)	42.6	486.4
22 (単品)	1,425.0	487.9
8版規格値 ³⁾	1,000以上 表示量の95~115%	485~495

ラック色素2製品のうち、色価の表示があった製品はNo. 22の色価1,400であり、No. 21は色価表示はなかった。平田ら¹⁾⁸⁾はラック色素の色価を測定し、1,400~1,590(3製品)であったと報告している。No. 22は1,425.0と平田ら¹⁾⁸⁾の報告と近い製品であった。単品、製剤の違いはあるが、様々な色価の製品が市販されていることがわかった。

7) スピルリナ色素

スピルリナ色素は、スピルリナ (*Spirulina platensis* Geitler) の全藻から得られた、フィコシアニンを主成分とするものである³⁾。

スピルリナ色素2製品の色価、極大吸収部の結果及び8版規格値³⁾を表9に示した。

表9. スピルリナ色素の分析結果

No.	色価	極大吸収部 (nm)
23 (製剤)	61.7	619.2
24 (単品)	64.1	620.0
8版規格値 ³⁾	25以上 表示量の90~110%	610~630

スピルリナ色素2製品のうち、色価の表示があった製品はNo. 24の色価60 - 65であり、No. 23は色価表示はなかった。平田ら¹⁾⁸⁾はスピルリナ色素の色価を測定し、142及び64であったと報告している。今回の試料は61.7及び64.1であった。平田ら¹⁾⁸⁾の報告した2製品はともに製剤であり、その含有表示量から原体の色価を計算すると157.8及び213.3であった。今回のNo. 23も製剤であり、同様に原体の色価を計算すると514であった。平田ら¹⁾⁸⁾の報告と併せて比較しても、様々な色価の製品が市販されており、その原体も様々な色価のものがあることがわかった。

次に、8版³⁾では確認試験(2)「90℃で30分間加熱するとき、蛍光は消える。」とある。No. 23, 24とも蛍光は消えた。そこで、90℃、5分間加熱して蛍光の有無を見たところ、ほとんど蛍光は消えていたが、まだうっすらと赤色蛍光が残っていた。しばらく放置したところ、赤色蛍光が強くなった。その前に30分間加熱したのもしばらく(約4時間)放置したところ赤色蛍光を発していた。このことより、スピルリナ色素は加熱すると蛍光が消えるが、時間が経過すると蛍光が復活し、加熱時間が短い方がより速く蛍光が復活することがわかった。

8) トマト色素

トマト色素は、ナス科トマト (*Lycopersicon esculentum* Miller) の果実から得られた、リコピンを主成分とするものである³⁾。

トマト色素3製品の色価、極大吸収部、リコピンの結果及び8版規格値³⁾を表10に示した。

表10. トマト色素の分析結果

No.	色価	極大吸収部 (nm)	リコピン (%)
25 (単品)	2,522.0	443.8, 470.1, 502.0	7.3
26 (単品)	485.9	444.0, 470.4, 501.9	1.4
27 (単品)	1,002.5	443.5, 470.6, 501.1	2.9
8版規格値 ³⁾	300以上 表示量の95~115%	438~450, 465~475, 495~505	0.87以上

8版³⁾では「色価を345で除してリコピンの含量を求めるとあるため、色価の下限值300を345で除して表10のリコピンの規格値0.87%以上を算出した。また、No. 25~27について色価よりリコピン含量を換算したところ、それぞれ、7.3, 1.4, 2.9%であった。

トマト色素3製品とも色価としての表示はなかったが、No. 25は「含量6%」、No. 27は「6%」とリコピン含量が表示されていた。No. 26はリコピン含量の表示もなかった。リコピン6%ということは色価に換算すると2,070となり、その許容範囲は表示量の95~115%なので1966.5~2,380.5となる。No. 25は色価2,522.0と表示より高い値であったが、No. 27は色価1,002.5と表示より低い値であった。No. 25, 27はともに中国製であり、色価測定時の測定条件が不明であるため、表示との関係は判断できなかった。

なお、色価測定法について、8版³⁾では「アセトン/シクロヘキサン混液(1:1)25 mLを加えて溶かし、ヘキサンを加えて正確に100 mLとする。」とある。No. 25は、ペーストであり、アセトン/シクロヘキサン混液(1:1)25 mLを加えた段階では試料の塊はないが、濁っており、n-ヘキサンを加えて100 mLとした段階でも少し濁っていた。No. 26, 27は粉末であり、アセトン/シクロヘキサン混液(1:1)25 mLを加えた段階で溶けない赤褐色の沈殿があり、n-ヘキサンを加えて100 mLとした段階でも溶けない赤褐色の沈殿があった。8版³⁾の試験法では溶解性の悪い試料もあり、適切な溶媒について検討する必要があると考えられる。

著者ら¹⁵⁾はトマト色素製品についても色価、極大吸収部について報告しており、色価は148~2,550、リコピン含量は0.4~7.4%であった。今回の色価は485.9~2,522.0と前報¹⁵⁾ほどではないが、約5倍の差があった。

9) アカキャベツ色素

アカキャベツ色素は、キャベツ (*Brassica oleracea* Linné) の葉より弱酸性水溶液で抽出して得られたものであり、シアニジンアシルグルコシドを主成分とするものである³⁾。

アカキャベツ色素 No. 28 の色価、極大吸収部の結果及び 8 版規格値³⁾ を表 11 に示した。

表 1 1. アカキャベツ色素の分析結果

No.	色価	極大吸収部 (nm)
28 (単品)	425.1	525.2
8 版規格値 ³⁾	50 以上 表示量の 90~110%	520~540

No. 28 の色価表示は 400 であった。

主成分のシアニジンアシルグルコシドはアントシアニン色素である。アントシアニン色素は pH 3 近辺では、500~540 nm の範囲にほぼすべてのアントシアニン色素の極大吸収波長が認められる¹⁹⁾ことが知られている。No. 28 の極大吸収部の結果は、アントシアニン色素の特徴を示した。

10) コチニール色素

コチニール色素は、エンジムシ (*Dactylopius coccus* Costa (*Coccus cacti* Linnaeus)) から得られた、カルミン酸を主成分とするものである³⁾。

コチニール色素 No. 29 の色価、極大吸収部、たん白質の結果及び 8 版規格値³⁾ を表 12 に示した。

表 1 2. コチニール色素の分析結果

No.	色価	極大吸収部 (nm)	たん白質
29 (製剤)	447.5	494.6	18.1%
8 版規格値 ³⁾	80 以上 表示量の 95~115%	490~497	2.2%以下

No. 29 は色価表示がなかった。

No. 29 は製剤であり、8 版³⁾の規格値に関し、適否の判定はできないが、規格値の約 8 倍の 18.1%のたん白質が検出された。このたん白質がコチニール色素原体由来であるとすると、含量 50%と表示されていることから、原体中には約 36%含まれていることになる。コチニール色素に残存しているたん白質が食物アレルギーの原因物質 (アレルゲン) と考えられており、そのためこの規格が設定され、セミマイクロケルダール法で測定することとなっている¹⁶⁾が、No. 29 は他の配合成分の表示がないため、たん白質由来の窒素であるかどうかはわからなかった。そこで、No. 29 のアミノ酸含量をアミノ酸自動分析装置を用いて測定したところ、約 11%であった。また、コチニール色素の原料であるエンジムシ (乾燥品) のたん白質をセミマイクロケルダール法で測定したところ約 48%であり、また、アミノ酸をアミノ酸自動分析装置を用いて測定したところ約 24%

であった。これらの結果より、No. 29 のたん白質 (窒素) は原料であるエンジムシのたんぱく質由来の可能性が高いと考えられた。No. 29 の製法 (抽出法) は不明だが、エンジムシのたんぱく質の約 3/4 が No. 29 の色素原体に移行したと考えられた。現在は、たん白質を軽減した製品も開発されている¹⁷⁾が、食物アレルギーを防ぐという点からも、今後も注意を喚起し、監視していく必要があると考える。

11) アナトー色素

アナトー色素は、ベニノキの種子の被覆物から得られた、ノルビキシン及びビキシンを主成分とするものである⁶⁾。

アナトー色素 2 製品の色価、極大吸収部、カロテノイド含量の結果及び自主規格値⁶⁾ を表 13 に示した。

表 1 3. アナトー色素の分析結果

No.	色価	極大吸収部 (nm)	カロテノイド含量 (%)
30 (製剤)	427.8	452.6, 481.2	1.3
31 (単品)	1826.6	451.9, 480.2	5.6
自主規格値 ⁶⁾ (ノルビキシン)	972 以上 表示量の 90~120%	448~456 nm, 476~484 nm	3.0 以上

No. 30 及び 31 はともに確認試験 (3), (4) の結果よりノルビキシンであった。

アナトー色素 2 製品とも色価の表示はなかった。色価は No. 30 が 427.8 であった。No. 30 は製剤であり、使用した色素原体についての色価の表示は記載されていなかった。自主規格⁶⁾では (色素原体について) 「色価は 972 以上で、その表示量の 90~120%を含む。」となっている。自主規格⁶⁾に適合した色素 (原体) を使用したと仮定し、当該製剤中の理論値を計算すると色価 744 以上でなければならない。(972×0.9×0.85=744 972: 色価の下限 972 以上, 0.9: 表示量に対する含量の下限 90%, 0.85: No. 30 のアナトー色素配合表示量 85%)。従って No. 30 は規格に適合しない色素原体を使用したか、あるいは製剤中の色素の配合量が表示より少ないことが考えられる。

また、色価よりカロテノイド含量について換算したところ、No. 30, 31 はそれぞれ、1.3, 5.6%であった。

自主規格⁶⁾では「純度試験 (4) 水銀 Hg として 1.0 µg/g 以下」「純度試験 (5) 残留溶媒 アセトン 30 µg/g 以下、メタノール 50 µg/g 以下、ヘキサン 25 µg/g 以下、2-プロパノール 50 µg/g 以下」と規定されている。No. 30, 31 ともにすべて規格値以下であった。

12) カカオ色素

カカオ色素は、カカオの種子から得られた、アントシアニンの重合物を主成分とするものである⁶⁾。

カカオ色素 5 製品の色価、アセトンの結果及び自主規格値⁶⁾ を表 14 に示した。

カカオ色素 5 製品のうち、色価の表示があった製品は No. 34 の色価 260 であり、他の 4 製品に色価表示はなかった。

自主規格⁶⁾では「純度試験 (4) 残留溶媒 アセトン 30 µg/g 以下」と規定されている。カカオ色素 5 製品のうち、

No. 33, 34 から規格値以上検出された。

表 1 4. カカオ色素の分析結果

No.	色価	アセトン (µg/g)
32 (製剤)	29.4	30以下
33 (単品)	114.5	52
34 (単品)	303.4	58
35 (単品)	142.6	30以下
36 (単品)	340.1	30以下
自主規格値 ⁶⁾	50以上 表示量の90~120%	30以下

また、確認試験 (3) において、自主規格⁶⁾では「本品の表示量から、色価 50 に換算して 0.4 g に相当する量を取り、水を加えて 100 mL とし、この溶液 5 mL に塩化第二鉄溶液 (1→10) を 2~3 滴加えると、直ちに黒褐色に変わり、その後、放置すると黒褐色の沈殿を生じる。」とある。5 製品とも検液の色は直ちに黒褐色に変わったが、黒褐色の沈殿は製品によって生じるまでの時間及び塩化第二鉄溶液 (1→10) の滴数に差があった。このことより、沈殿生成時間や塩化第二鉄溶液 (1→10) の加える滴数を検討する必要があると考えられた。

13) タマリンド色素

タマリンド色素は、タマリンド種子から得られた、フラボノイドを主成分とするものである⁶⁾。

タマリンド色素 No. 37 は色価表示がなかったが、色価は 156.7 であった。自主規格値は色価 20 以上でその表示量の 90~110% を含むとなっている。平田ら¹⁸⁾はタマリンド色素の色価を測定し、124 及び 121 であったと報告している。今回の試料は 156.7 であり、平田ら¹⁸⁾の報告に、近似した値であった。

色価測定法において、自主規格⁶⁾では「測定溶媒 クエン酸緩衝液 (pH 7.0)」とあるが、クエン酸緩衝液 (pH 7.0) では完全には溶解しなかった。確認試験 (2), (3), (4) は水で溶解して試験することになっており、No. 37 は水に溶解した。そこで、色価測定も試料を水で溶解してからクエン酸緩衝液 (pH 7.0) で希釈した。水だけで溶解したときは澄明な溶液だったが、クエン酸緩衝液 (pH 7.0) で希釈したところ溶液は濁ったので、溶液を遠心分離してから上清をとり吸光度を測定する必要があった。

自主規格⁶⁾では「確認試験 (2) 塩酸 2~3 滴を加えて放置するとき、暗褐色の沈殿を生じる。」と規定されているが、少しオレンジ色がかかった赤褐色という表現が近いと思われる沈殿が生じ、放置すると赤みが濃くなった。

自主規格⁶⁾では「確認試験 (3) 塩化第二鉄溶液 (1→50) を 2 ml 加えると暗褐色を呈する。」と規定されているが、塩化第二鉄溶液を加えるとすぐに液の色は暗褐色を呈した。しばらく放置すると暗褐色の沈殿が生じ、液の色は暗緑色を帯びていた。

自主規格⁶⁾では「確認試験 (4) 酢酸鉛溶液 (1→20) を 2~3 滴加え放置するとき、黒褐色の沈殿を生じる。」と規定されているが、黒褐色というよりも暗赤褐色という表現

が近いと思われる沈殿が生じた。

以上より、確認試験において判定が困難であり、表現について補正修正が望まれる項目があった。今回試験したタマリンド色素は 1 製品のみであったが、自主規格⁶⁾作成時に試験検討した製品とは異なる製品が流通していると考えられた。今後、食品添加物公定書の規格作成時には、食品添加物として妥当な範囲において幅広い製品を網羅する表現となることが望まれる。

14) コウリャン色素

コウリャン色素は、コウリャンの種子から得られた、アピゲニニン及びルテオリニンを主成分とするものである⁶⁾。

コウリャン色素 2 製品のうち、色価の表示があった製品は No. 38 の色価 350 であり、No. 39 は色価表示はなかった。コウリャン色素 2 製品の色価は、No. 38 が 443.3、No. 39 が 756.3 であった。No. 38 は色価 350 と表示されており、試験結果は 443.3 であった。自主規格⁶⁾は「色価 50 以上で、その表示量の 90~110% を含む。」とある。No. 38 の色価の上限は表示色価から算出すると 385 となるが、結果は上限を超えていた。No. 38 は中国製であり、色価測定時の測定条件が不明であるため、表示との関係は判断できなかった。

自主規格⁶⁾では「確認試験 (3) 酢酸鉛溶液 (1→20) 1 mL を加えるとき、褐~暗褐色の沈殿を生じる。」と規定されているが、酢酸鉛溶液 (1→20) 1 mL を加えてもすぐには沈殿せず、しばらく放置すると褐色の浮遊物ができた後、沈殿した。このことより、沈殿が生じるまでに時間がかかる可能性がある場合は、その旨を記載することが望まれる。

15) アルカネット色素

アルカネット色素は、アルカネットの根から得られた、アルカニン系を主成分とするものである⁶⁾。

アルカネット色素 No. 40 の色価、極大吸収部の結果及び自主規格値⁶⁾を表 15 に示した。

表 1 5. アルカネット色素の分析結果

No.	色価	極大吸収部 (nm)
40 (単品)	1,065.1	523.0
自主規格値 ⁶⁾	20以上 表示量の90~110%	515~530

No. 40 は色価表示がなかった。

色価測定法において、自主規格⁶⁾では「測定溶媒 50% エタノール」とあるが、50%エタノールではほとんど溶解しなかった。この試料が溶解する溶媒を検討したところテトラヒドロフランに溶解することがわかった。そこで、①すべての溶解、希釈の操作をテトラヒドロフランで行った場合と、②テトラヒドロフランで溶解した後、50%エタノールで希釈した場合を比較した。①、②の色価測定結果はあまり差がなかったが、①のすべてテトラヒドロフランで操作した方が若干、色価が高かったので①の値を結果とした。

自主規格⁶⁾では「確認試験(1) 50%エタノールを加えて溶かした液は赤色～暗紫色を呈する。」と規定されているが、50%エタノールだけではほとんど溶解しなかった。少量のテトラヒドロフランを加えて溶解した後、50%エタノールを加えたところ沈殿は生じなかった。

自主規格⁶⁾の試験法では溶解性の悪い試料もあり、適切な溶媒について検討する必要があると考えられる。

ま と め

既存添加物及び一般飲食物添加物である着色料計 15 品目 40 製品について、8 版³⁾ 収載品 10 品目(新規収載品 9 品目および 7 版⁴⁾ からの収載品 1 品目)、自主規格⁶⁾ 収載品 5 品目について、色価測定、確認試験及び純度試験を行い、市販品の理化学的な品質を明らかにした。

色価について、表示と異なっていたものは 40 製品中 3 製品(クチナシ青色素単品 1 製品、クチナシ青色素製剤 1 製品、アナトー色素製剤 1 製品)であった。

確認試験は、一部判定が困難なものもあったが規格には適合していた。なお、広範な製品を網羅出来るよう色調や沈殿生成条件等の記載の修正が望まれる検査項目があった。

純度試験の重金属、鉛、ヒ素、下記に述べるアセトン及びたん白質以外の試験項目はすべて規格値以下であった。

純度試験の残留溶媒のアセトンについて、自主規格⁶⁾に適合しないものは 40 製品中 2 製品(カカオ色素単品 2 製品)であった。

純度試験のたん白質について、今回試験したコチニール色素製品は製剤であるため、規格値に関する適否の判定はできないが、規格値以上のたん白質が含まれる原体が使用されている可能性があった。

本研究は平成 18 年度先行調査「既存添加物(着色料)の品質学的実態調査」として行った。

文 献

1) 蛭田浩一：月刊フードケミカル，(8)，19-22，2003.

- 2) 厚生省生活衛生局長通知，“既存添加物名簿収載品リスト”平成 8 年 5 月 23 日，衛化第 56 号(1996).
- 3) 厚生労働省告示第七十三号，平成 19 年 3 月 30 日(2007).
- 4) 日本食品添加物協会編：第 7 版食品添加物公定書，1999，日本食品添加物協会，東京.
- 5) 「月刊フードケミカル」編集部：月刊フードケミカル，(5)，6-8，2007.
- 6) 日本食品添加物協会自主規格専門委員会編：第三版既存添加物 自主規格，2002，日本食品添加物協会，東京.
- 7) Uematsu, Y., Hirata, K., Suzuki, K., et al.: *Food Additives and Contaminants*, **19** (4), 335-342, 2002.
- 8) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2005，406-407，2005，金原出版，東京.
- 9) 清水孝重，中村幹雄：新版・食用天然色素，藤井正美監修，173-175，2001，光琳，東京.
- 10) 佐藤恭子，米谷民雄：食衛誌，**44** (1)，73-76，2003.
- 11) 山田貞二，大島晴美，斉藤 勲，他：食衛誌，**37** (6)，372-377，1996.
- 12) 植松洋子，平田恵子，広門雅子，他：食衛誌，**39** (1)，46-50，1998.
- 13) 谷村顕雄，片山 脩，遠藤英美，黒川和男，吉積智司編：天然着色料ハンドブック，212-232，1979，光琳，東京.
- 14) 清水孝重，中村幹雄：新版・食用天然色素，藤井正美監修，69-73，2001，光琳，東京.
- 15) 鈴木公美，平田恵子，植松洋子，他：東京衛研年報，**53**，169-172，2002.
- 16) 田端節子：月刊フードケミカル，(4)，67-72，2007.
- 17) 市 隆人：JAFAN，**21** (5)，189-194，2001.
- 18) 平田恵子，広門雅子，植松洋子，他：東京衛研年報，**48**，178-184，1997.
- 19) 「株式会社食品化学新聞社」編集部：食品添加物総覧 2004，45-55，2004.