

既存添加物の分析と問題点

—天然着色料—

平田 恵子

**Analysis of Natural Food Additives and the Problems**  
**- Natural Food Colors -**

Keiko HIRATA

## 既存添加物の分析と問題点

### —天然着色料—

平田 恵子\*

我が国における既存添加物の法的規制や性質に関して、様々な問題点について概説した。食品や既存添加物の安全性確保のため、使用や品質実態を調査する必要がある。そこで、食品中の既存添加物及び既存添加物製剤中の主成分及び不純物の分析方法を開発し、分析を行った。食品中の天然着色料の分析ではかに風かまぼこからベニコウジ色素、ラック色素、アナトー色素等がTLCにより検出された。ラック色素製剤中の主成分はラッカイン酸A, B等がHPLC, LC/MSにより検出された。クロロフィル色素製剤中の不純物として光過敏症原因物質のフェオフォルバイドが検出され、ブドウ果皮色素からはキャピラリー電気泳動(CE)により添加物として二酸化イオウがそれぞれ検出された。クロロフィル色素製剤では5年後に製造された製品から検出されず、ブドウ果皮色素中の二酸化イオウは規格値以内であった。

キーワード：既存、食品添加物、製剤、天然着色料、食品、分析、TLC、HPLC、LC/MS、CE

#### はじめに

近年、BSE問題、食品偽装表示、食品添加物の不適切な使用事例が次々と起こる中、事故米不正流通、粉乳及びその加工品からメラミンが検出される等の事件が新聞、テレビなどのニュースで報道され人々の食品への不安感、不信感を増大させる出来事が日々絶えない。食はわれわれにとって生命維持に必要な不可欠なことである以上、有害な食品はできる限り市場から排除されなければならない。人々の食品への信頼性を取り戻すためには、市場に流通する食品が適切で健康に害がないことが確かであり、科学的根拠に基づく客観的データにより食品の安全性を示す方法が求められる。

食品添加物は食品衛生法により食品加工において添加が許されているが、その安全性に対し疑問視する声もあり、市民のモニターアンケート等で食品に関して不安に思うものの中では上位に上げられている。その中で、既存添加物(以下着色料については天然着色料と記す)は全て天然品であり、いわゆる天然添加物といわれ、現在、食品衛生法で定められた既存添加物リストに418品目がわが国で使用ができる添加物として収載されている<sup>1)</sup>。しかし、リスト収載の根拠は長年食用に供されてきた使用経験に基づくものであり、安全性について科学的根拠を有するものは少ない。実際、天然成分について研究が進み、それらの生理作用が解明されるに従い、天然であるから安全という定説は安易に通用しないことがわかってきた<sup>2)</sup>。食品の安全性確保のため、適切な使用法がなされているか、有効な点を活用した上で害となる内容はどんな点であるかなど判断していく必要がある<sup>3)</sup>。

このような中、食品、食品添加物製品の安全性確保のため、既存添加物について分析法の開発を行い、食品及び食

品添加物製品中の成分、不純物等を分析し、その実態を明らかにした結果を、30年以前の法的規制が全くない時代から、消費者の天然志向に伴い食品への使用が定着してきた近年までにおける経過を、天然着色料における事例から紹介する。

#### 1. 既存添加物の問題点

既存添加物は、天然物から抽出して得られるため主要成分が単一でないことや原料産地によりその成分組成が異なる場合がある<sup>2)</sup>。また、成分は不安定な物質で変化しやすく、分解しやすい場合が多いこと等が上げられ、化学的合成品と異なった性質が多々あり、分析方法を開発する上で留意する点である<sup>4)</sup>。市販の既存添加物製品においては天然抽出物中に不純物などの主成分以外の成分を含み、それが有害性を示す場合もあり、純度の規制を全ての既存添加物に一律に当てはめて考えることは困難である。

また、天然抽出物を用いるために、そのままを食品加工時に添加することは難しい。そのため、多くの添加物製品は食品に添加し易いように天然抽出物に添加剤(水、各種溶媒、デキストリン等)を加え溶解性を良くしたり、主要成分が分解されにくくするために他の添加物を加えたりした「製剤」という形態がとられている。(一般的に製剤とは複数の添加物を混合したものをいう)現在種々の形態の既存添加物製品が市販されているが、それらの製品の品質は不確かな点が多い。

これらの点を踏まえて、既存添加物の主成分や不純物等について分析することは、品質の確保だけではなく食品衛生上も重要な課題であり、これらの成分や不純物について実態を明らかにしていくことが必要とされている。

\* 東京都健康安全研究センター多摩支所食品衛生研究科 190-0023 東京都立川市柴崎町 3-16-25

表1. 既存添加物の規制状況

年度	内容
1981年（昭和56年）	国際的整合性に向けて天然、合成の区別をせず、安全性確認開始 天然着色料の生鮮食品への使用が禁止 （食品への表示義務は定められていない）
1991年（平成3年）7月	食品への表示義務が課せられる（品目リストが作成されていない）
1996年（平成8年）5月	既存添加物リスト489品目収載。リスト収載品のみ使用可となり、全面表示義務を原則とした（衛化第56号）
2003年（平成15年）5月	食品衛生法改正（安全性に問題があるものや販売実績がないものは削除）
2009年（平成21年）3月現在	2004年7月にアカネ色素が削除され、418品目となる

## 2. 既存添加物の法的規制状況

既存添加物は食品加工の際、食品衛生法上の縛りは全くない状態で使用されていた時代が長年あった。その後、1981年（昭和56年）から国際的整合性の観点からも天然品も化学的合成品と同様に扱うという考え方から安全性確認作業が開始され、それと共に天然着色料の生鮮食品への使用が禁止となった。その後、1991年（平成3年）まで定められた規制はなく、1991年（平成3年）以前は食品への表示の必要はなく添加していても無添加という表示も許されていた。

1996年（平成8年）に食経験のある天然添加物がリスト化され、使用の際には全て食品への表示が義務づけられた。それ以降、使用経験のないものや安全性に問題がある品目のリストからの削除作業が行われ、2003年（平成15年）の食品衛生法の改正の際、リスト見直し作業により削除された品目は39品目あり、その後も削除作業が行われその中には発ガン性試験等で安全性が疑われて削除となった品目もあった。その規制状況を表1に示した。

表2. 天然着色料分類表

分類	色素名		
カロテノイド系	アナト一色素 クチナンシ黄色素 パーム油カロテン オレンジ色素 ニンジンカロテン	イモカロテン デュナリエラカロテン ファフィア色素 カニ色素 ベニノキ末色素	オキアミ色素 トマト色素 ヘマトコッカス藻色素 トウガラシ色素 マリーゴールド色素
キノン系	コチニール色素	ラック色素	シコン色素
アントシアニン・フラボノイド系	ムラサキイモ色素 ブドウ果皮色素	ムラサキトウモロコシ色素	ムラサキヤマイモ色素
その他フラボノイド系	カカオ色素 コウリヤン色素 ペカンナッツ色素 クロー色素 タマリンド色素	カキ色素 シアナット色素 ベニバナ赤色素 酵素処理ルチン ルチン	カロブ色素 シタン色素 ベニバナ黄色素 タマネギ色素
ポリフィリン系	クロロフィリン	クロロフィル	ササ色素
アザフィロン系	ベニコウジ黄色素	ベニコウジ色素	
その他	アルカネット色素 クチナシ赤色素 油煙色素 カラメルI カラメルIV アルミニウム 骨炭色素	ウコン色素 クチナシ青色素 ログウッド色素 カラメルII 金 魚鱗箔	カカオ炭末色素 スピルリナ色素 ビートレット カラメルIII 銀 植物炭末色素

### 3. 食品中天然着色料の分析

天然着色料は、現在既存添加物リストに60品目収載されており、カロテノイド系、キノン系、アントシアニン系、フラボノイド系、ポルフィリン系、アザフィロン系、及びその他等に分類され、原料となる起原物質や、分子構造的にも様々であり、たとえば有機溶媒に親和性の高い油性性であったり、水溶性を示す成分であるなどそれぞれ性質は大きく異なる(表2)<sup>5)</sup>。

#### 1) 「かに風かまぼこ」中の天然着色料の検出<sup>6)</sup>

天然着色料は平成3年以前は食品への表示の必要性はなかったため、当時無添加と表示されていた製品が多かった。しかし、合成添加物の使用は認められない食品であるにもかかわらず、鮮やかな赤色を呈している食品も見られ、どのような着色をしているかが疑問視された。新しい加工技術から生まれた「かに風かまぼこ」がその一つであり、天然着色料の試験方法を検討している中で注目すべき試料であった。当時、食品中の天然着色料の検出方法は定まった方法はなく、また、合成着色料のように一連の分析方法で測定することが困難であった。そこで、食品(かに風かまぼこ)中の天然着色料の分析方法の開発を行い、その結果について以下に示した。

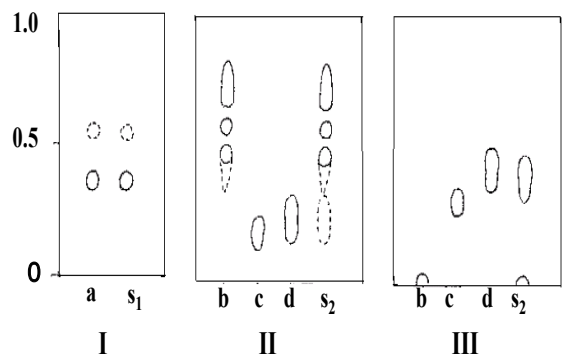


図1. かに風かまぼこ中天然着色料の薄層クロマトグラム

- I: 薄層版 シリカゲル, 展開溶媒 n-プロパノール・水 (1:3)
- II: 薄層版 シリカゲル, 展開溶媒 n-ブタノール・酢酸・水 (3:1:1)
- III: 薄層版 微結晶セルロース, 展開溶媒 アセトン・0.5mol/L HCl (1:3)
- a: アト抽出物(ノルビキシン), b: ベニコウジ色素(モナスカス色素)
- c: コチニール色素, d: ラック色素(ラッカイン酸)
- s<sub>1</sub>: 試験溶液1, s<sub>2</sub>: 試験溶液2

#### (1) 抽出条件(タンパク分解酵素の選択、濃度等)の決定

タンパク分解酵素としてパパイン等及びプロナーゼ P を用い、それぞれかまぼこ(モデル食品) 5gについて色素の回収率を比較したところ、プロナーゼ P で回収率が最大であったので、0.2%プロナーゼ P を用いることとした。さらに、上記に界面活性剤のドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を加えたとき、色素の回収率は80%以上が得られた。

#### (2) 市販試料の検出結果

検出着色料の同定をするため比較対象とした着色料は、主に赤色及び黄色の合成色素(日本の許可色素)及び天然着色料のラック色素、コチニール色素、アントシアニン系のムラサキトウモロコシ色素、ブドウ果皮色素、ウコン色素、カロテノイド系のアナトー色素、クチナシ黄色素等であり、これらの確認法を確立した。天然着色料7種の確認はTLC法で行った(図1)。

Iの条件では色素抽出液のうちエーテル抽出した油性性のウコン色素、カロテノイド系のアナトー色素を、II及びIIIでは水層をDEAE-セファデックス精製した水溶性のラック色素、コチニール色素、アントシアニン系のムラサキトウモロコシ色素、ブドウ果皮色素、クチナシ黄色素等の分離同定を行った。

「かに風かまぼこ」からの着色料検出結果を表3に示した。25種類の内24種類から天然着色料が検出され、その内21種類からベニコウジ色素を検出した。ベニコウジ色素はたんぱく質に対する染着力が強く退色も少ないことからかまぼこ等に繁用されると考えられた。分析法を検討するにあたり「かに風かまぼこ」使用の着色料の抽出が著しく悪かったため、タンパク分解酵素及び界面活性剤を使用しその相乗的効果により魚肉組織からの色素抽出を向上させ、市販品の分析を可能にした。これは、食品への表示義務がない当時において食品中の天然着色料の実態を明らかにした事例である。

表 3. 「かに風かまぼこ」中検出着色料及び試料数

着色料	試料数 ( 25 )
ベニコウジ色素 (モナスカス色素)	16
ベニコウジ色素 (モナスカス色素), アナトー色素 (ノルビキシン), ラック色素 (ラッカイン酸)	4
アナトー色素 (ノルビキシン), ラック色素 (ラッカイン酸)	2
ベニコウジ色素 (モナスカス色素), アナトー色素 (ノルビキシン)	1
アナトー色素 (ノルビキシン), エリスロシン (R-3)	1
エリスロシン (R-3)	1

( ) : 別名又は旧呼び名

## 2) その他の分析方法と留意点

食品中の天然着色料の分析方法は、1980年代から2000年前半においてTLC,HPLC, LC/MS等を用いた方法が多種検討された。

1991(平成3年)の食品への表示義務及び1996(平成8年)の既存添加物リスト作成を境に試験方法の開発の目的に少しずつ変化が見られる。添加が全く不明の1980年~1990年では、合成着色料との分離や系統的分析法の試み<sup>7-10)</sup>が多く、食品へ表示がされるようになると使用頻度の多い着色料について個別または数種の同時分析が多くなっている。検査方法においてはTLCが同定の主な方法であったが<sup>9-13)</sup>, HPLCの普及が1980年後半に急速に進んだ<sup>14-16)</sup>。

また、検出器にフォトダイオードアレイ(PDA)を用いる<sup>17,18)</sup>ことで、吸収スペクトルを同時に確認できるため同定の手段を増やすことができた。デンストメーターも同様にTLCと吸収スペクトル測定を同時に行うことができる方法であり<sup>19-21)</sup>, TLCとHPLC/PDAを組み合わせることにより天然着色料の確認の精度が向上した。さらに、LC/MSを用いる<sup>18,22-24)</sup>ことで物質の同定はより確かなものとなった。

個別に分析対象とした着色料は、主にコチニール色素およびラック色素<sup>19,25)</sup>ベニコウジ色素、クチナシ黄色素<sup>15,17,18)</sup>が多く、アナトー色素及びトウガラシ色素(カロテノイド色素の表示が多い)<sup>14,21)</sup>, ビートレッド<sup>26)</sup>, ムラサキトウモロコシ色素、ブドウ果皮色素等のアントシアニン系<sup>23,24)</sup>の色素などがある。最近では食品表示で使用状況の確認が可能であるが、これらは使用頻度とほぼ一致していると考えられる。

食品からの抽出液の精製法については、セライトカラム<sup>8)</sup>, ポリアミド末を用いる方法<sup>11-13,28)</sup>, C18カートリッジカラムの使用<sup>20,28)</sup>があるが、色素によって付加, 溶出等の条件を変える必要があるなど課題は残している。ただし、HPLC, LC/MS/MS等の測定段階での感度向上によって、精製法はたとえばフィルター使用を工夫するなどして簡便な方法が可能ではないかと考える。

既存添加物の問題点として主要成分が複数であることを上げたが、これが分析を容易に行うことができない原因の一つとなっている。数種の着色料の同時分析を試みると、複数の成分を完全に分離させることは困難な場合が多い。そこで、HPLCなどにおいてはクロマトグラムのリテンションタイム, パターン, 吸収スペクトル, マススペクトルなど同時に複数の同定手段を組み合わせることにより、確認の精度を上げることができる。

次に標準試薬の確保であるが、同定を行うためには標準試薬が必要であるが、過去においては販売されている試薬はなく、全て市販の添加物製品を標準試薬として用いていた。また、標品となる成分を添加物製品から単離した<sup>15,25,26)</sup>。近年になって繁用される着色料の添加物試験用標準品が得られるようになってきているが、標準試薬がない着色料については食品添加物製品を標準としている。これは、他の用途の既存添加物でも同様の問題を抱えている。

主成分が不安定な物質の場合があり、液性等に左右され分解したり、構造に変化を生じることがあるため、食品中でまたは分析作業中に消失したり変化してしまうこともある。そのため、主色素の加水分解物を指標とした分析法も考えられている<sup>27)</sup>。このように多くの研究者が試行錯誤を繰り返し天然着色料の分析法は今日に至っている。

## 4. 既存添加物製剤中の主成分の分析

市販の添加物製品の成分組成等の実態が不明であった添加物は1900年代には数多くあったが、その中で、赤色の着色料であるラック色素について分析を行った<sup>29)</sup>。

ラック色素はラックカイガラムシ(*Laccifer lacca* KERR)の分泌する樹脂状物質から抽出されたもので、添加物製品の成分の確認や製品間の成分組成の比較等を行うため、分析方法を確立し市販製品の分析を行った。

また、ラック色素はこれまで安全性評価がなされていなかったため、毒性試験が実施されることになった。(1998~2000年)<sup>30,31)</sup>その際に添加標準試料として用いた色素製剤の分析を行う必要があったため、その分析結果を活用した。さらに、ラック色素添加飼料及び糞中の色素分析を行い摂取色素の糞中への排泄割合を調べ、安全性試験に必要なデータの提供と新たな知見を得た。

### 1) HPLCによる色素成分の測定及びLC/MSによる色素成分の確認

市販のラック色素の試験溶液のHPLCクロマトグラム(図2)とラッカイン酸A, B及びCの標準品を用いて比較したところ、ピーク番号2がラッカイン酸C, 6がB, 7がAと確認できた。4本のメインピークをLC(ESI)/MSによりネガティブモードで測定したところ、 $m/z$  538,494,495,536の脱プロトン化分子イオンからも、ラッカイン酸A, B, C, Eが確認された。主色素成分はラッカイン酸A, B, Cであり、その中で一番含有比率が高いのはラッカイン酸Aで約50%であった。

### 2) 市販製品中の主色素成分の含有量及びその他の成分

ラッカイン酸A, B及びCの合計含有量は食品添加物製品で77.5~85.8%で比較的純度が高いものであった。添加物製品の含有量の差は原料や製法等の相違と考える。色素成分以外の成分については水分含量は9.7~10.3%で、乳糖が2製品から約2%以下の含有量で検出された。ラック色素の規格は色価1,000以上なので、食品製造に使用し易い製品とするために他の製品では乳糖やデキストリン等を添加している場合が多いと考えられた。

### 3) 飼料及びラット糞における抽出条件及び添加回収率

飼料からの色素抽出には、炭酸ナトリウム溶液を用いることとし、2回目の抽出溶液に50%エタノール溶液を用いた。

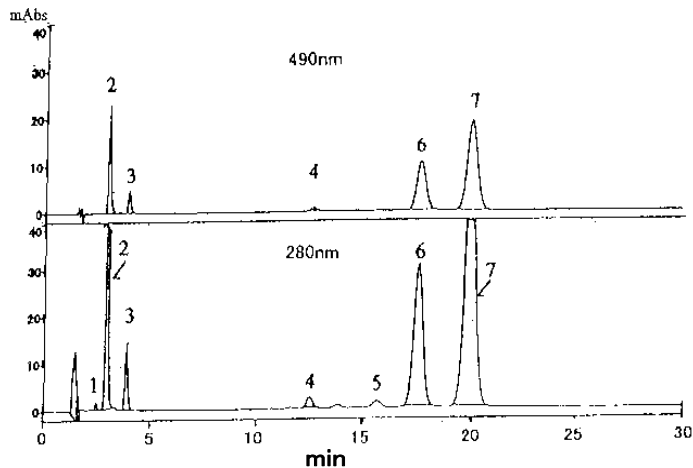


図2. ラック色素製剤のHPLC/PDA クロマトグラム

ピーク2 : ラッカイン酸 C, ピーク3 : ラッカイン酸 E, ピーク6 : ラッカイン酸 B  
ピーク7 : ラッカイン酸 A

HPLC条件 : Cosmosil 5C18-AR (4.6mmi.d.×150mm) カラム, 0.1mol/Lクエン酸緩衝液 (pH 3.6)  
—メタノール (16:5), 0.8ml/min, 10 $\mu$ L, 40 $^{\circ}$ C, PDA検出 280nm, 490nm

さらにSDSを使用したところ, 約1.15倍抽出率が向上したことから, 2回目の抽出溶液は50%エタノールに0.02%のSDSを含有する溶液を用いることにした. 飼料中ラック色素の回収率はラック色素の濃度が1.25%及び5.00%の時, それぞれ85%以上の回収率が得られ, 糞では69.5%の回収率であった.

#### 4) 飼料及び糞中のラック色素含有量

動物用飼料にラック色素製剤を1.25, 5.00%添加した飼料中のラック色素を分析したところ, それぞれ1.1, 5.2%であり設定された値の88~104%であると確認した. また, 5%投与群ラットの12週目の糞中のラック色素含有量は, 雄の糞中に127.8 mg/g, 雌では138.5 mg/g含有していた. 一日の糞量と飼料の平均一日摂取量から, 排泄推定割合は雄, 雌とも80%以上であった. また, 飼料と糞についてのクロ

マトグラムは近似し, 摂取から排泄段階でのラック色素成分の変化は少ないことを確認した.

#### 5. 既存添加物製剤中の不純物, 添加物の分析

既存添加物製品中には問題点で述べたように, 天然成分として主成分以外の有害性を有する物質を含有することがある. また, 安定剤などの目的で添加物を含有する. クロロフィル色素にはクロレラを原料とするため不純物としてフェオフォルバイドの残留が考えられた. これは, 食品のクロレラ製品で皮膚炎発症による中毒事件の原因物質とされる天然有毒物である. また, ブドウ果皮色素等では製造時に褐変防止などのために二酸化硫黄が使用されるためその残留が心配された. そこで, 有害性のある不純物を含有しないか, その含有量はどうかを試験方法を検討すると共にその実態を調査した.

表4. クロロフィル色素製剤中の既存, 総フェオフォルバイド及びクロロフィラーゼ活性度

試料No.	既存フェオフォルバイド	総フェオフォルバイド	クロロフィラーゼ活性度 (mg%)
1	38	63	25
2	29	59	30
3	8.2	11	ND
4	370	990	620
5	82	200	120
6	13	16	ND
7	14	14	ND
8	47	45	ND
9	ND	ND	ND
10	ND	8	ND
11	ND	ND	ND

ND:< 5mg% 測定値 : 3回の平均値,

試料No.1-5 : 1988年製造販売  
試料No.6-11 : 1993年製造販売

### 1) クロロフィル色素製剤中のクロロフィル分解物の測定<sup>32)</sup>

市販製剤中の既存及び総フェオフォルバイド量とクロロフィラーゼ活性度の結果を表4に示した。No.4及び5の製品について他の製品と比較して既存及び総フェオフォルバイド量、クロロフィラーゼ活性度とも高い値であった。クロロフィラーゼ活性度が高いと製品中で酵素が失活していないことになり、分解がさらに進む可能性を示唆している。これら製品は製造年度が1988年度であり、一方5年後(1993年)の製品では活性度が全て不検出であった。

また、フェオフォルバイドa, a'等個別の成分分析のHPLC条件を作成後各製品について測定したところ、試料No.4では毒性が比較的高いピロフェオフォルバイドa等の総量が100 mg%以上であった。それぞれの成分によって毒性が異なるので、個別測定は必要であった。

なお、クロロフィル色素については分解物の規制はないため、1988年度の製品は添加物として使用されていた可能性は高いが、クロレラ加工品による光化敏症発現の最小作用量は25mg/man/dayである。このことから既存フェオフォルバイド量が最大の製品(No.4)を用いた場合、色素添加量が約1%として食品中の含有量は3.7mg/100gなので500g摂食した時フェオフォルバイドの摂取量は18.5mgとなり、健康危害は起こらないと考えられるが、多量の摂食によっては中毒発現の可能性は否定できないと考えられた。

しかし、5年後に製造の製品は何らかの酵素失活処理が成されたと考えられ、分析結果を公表したことにより製造方法の改善が促された例であると言える。

### 2) キャピラリー電気泳動(CE)によるブドウ果皮、エルダベリー色素中の二酸化硫黄の測定<sup>33)</sup>

ブドウ果皮色素は粉末状の3試料から遊離型の二酸化硫黄が852~944 $\mu$ g/g、液状2試料では38.4~114 $\mu$ g/g検出された。なお、ブドウ果皮色素及び、エルダベリー色素への添加回収率はブドウ果皮色素で91.9%~104%であった。エルダベリー色素では86.0%であった。

CEの電気泳動グラムを図3に示した。944 $\mu$ g/g検出された粉末試料(色価が124)では1色価あたり0.0007%となることから基準値(1色価あたり0.005%以下)の1/7程度であることがわかった。また、エルダベリー色素の5試料はすべて定量限界の15 $\mu$ g/g以下であった。二酸化硫黄は、感受性が高い人の場合健康危害の可能性<sup>34)</sup>があるので、出来るだけ含有量は低いことが望ましく規格が守られることが必要である。

#### CE条件

フューズドカラム(75 $\mu$ m, 80.5cm), 有機酸用緩衝液(pH5.6), 20°C, 25kV, Pressure 50mbar, 2.0sec, Negative, フォトダイオードアレイ検出(PDA), 洗浄4分間(有機酸用緩衝液)

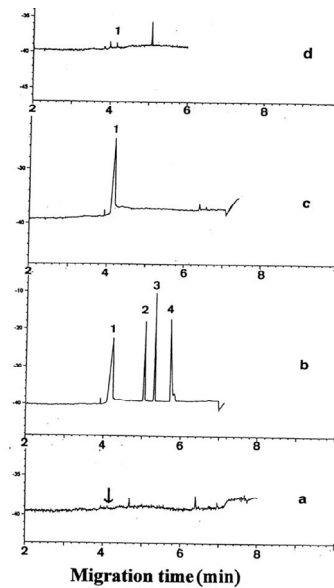


図3. ブドウ果皮色素及びエルダベリー色素の電気泳動グラム

a: 試薬ブランク, b: 標準, c: ブドウ果皮色素, d: エルダベリー色素  
1: 硫酸イオン, 2: 酒石酸イオン  
3: りんご酸イオン, 4: クエン酸イオン

### 結語

既存添加物は天然物であるということもあり、添加物の使用に関して人々に安心感を与え、食生活を豊かにする役割を担ってきている。今日ではその使用は頻繁で特筆すべきことではなくなっているが、天然物であるから安全という定説は必ずしも当てはまらないことも数十年を経て分かってきた。行政の立場からは、その安全性を科学的に立証していく観点から既存添加物の様々な検証が必要であった。そのため、既存添加物の分析方法を開発し、食品及び添加物製品の品質や実態を調査した。

食品中の天然着色料については法的規制を受けない当時は使用状況は不明であったが、検査方法を確立していく過程で明らかにされていった。しかし、試験検査機関で天然着色料を通常の検査対象としているところは現在でも少ない。その理由の一つとして、前段に記した既存添加物の性質からリスト中の天然着色料を一括項目として同時分析を行うことは非常に難しいためと考えられる。しかし、分析方法の開発や分析機器の進歩により数種及び個別試験は近年においては難しいものではなく、日常的に検査対象とすることは可能である。

天然着色料の使用基準に生鮮食品(こんぶ類, 食肉, 鮮魚介類等)に使用しないこととあるにもかかわらず、赤魚, 貝類等に使用された事例もあり<sup>35,36)</sup>、今後もそのような違反事例が起こる可能性は十分に考えられる。検査の必要性に迅速に対応するためには、LC/MS, LC/MS/MSの普及により、さらに簡便で精度の高い試験方法を確立していくことが必要であると考えられる。

既存添加物製品の分析については、現在もその成分や不純物の実態が明らかではない添加物もあり、実態調査は継

続されることが望まれる。近年、その機能性を活用していわゆる健康食品的な製品も出現した。その場合、添加物としての使用より格段に摂取量は多くなると考えるが、原料由来の有害成分が抽出操作によって濃縮され最終製品に残留した例もあり注意を要する<sup>37)</sup>。

また、食品添加物は規格基準に明記されていない要件についても適切な使用が成されているかは常に留意していく必要がある<sup>38)</sup>。

## 文 献

- 1) 厚生省生活衛生局通知 “既存添加物名簿収載品目リスト” 平成8年5月23日付, 衛化第56号(1996).
- 2) 鱒淵栄機 : 食品衛生研究, **56**(10), 25-29, 2006.
- 3) 宮城島一明 : 食品衛生研究, **53**(4), 8-12, 2003.
- 4) 義平邦利 : 食品衛生研究, **42**(2), 29-53, 1992.
- 5) 清水孝重, 中村幹雄, 藤井正美監修 : “新版 食用天然色素”, 43-53, 2001, 光琳, 東京.
- 6) 平田恵子, 荻原 勉, 天川映子, 他 : 食品衛生学雑誌, **24**, 1-6, 1983.
- 7) 牛山博文, 西島基弘, 安田和男, 他 : 東京衛研年報, **35**, 219-223, 1984.
- 8) 伊藤誉志男, 外海泰秀, 三ツ橋幸正, 他 : 分析化学, **32**, 47-54, 1983.
- 9) 宮本文夫, 佐伯正信, 上条昌弥, 他 : 衛生化学, **37**, 542-551, 1991.
- 10) 神田 宏, 蕨 由美, 佐藤英一, 他 : 衛生化学, **27**, 50-55, 1981.
- 11) 渡部久美子, 桐ヶ谷忠司, 日高利夫, 他 : 横浜衛研年報, **20**, 55-60, 1981.
- 12) 荻原 勉, 野沢竹志, 平田恵子, 他 : 食品衛生学雑誌, **21**, 207-213, 1980.
- 13) 菊池聡子, 上条昌彌, 宝井辰紀, 他 : 横浜衛研年報, **32**, 91-94, 1993.
- 14) 天川映子, 平田恵子, 荻原 勉, 他 : 分析化学, **33**, 586-590, 1984.
- 15) 西澤 信, 長南隆夫, 堀 義宏 : 道衛研所報, **33**, 28-34, 1983.
- 16) 長南隆夫, 堀 義宏, 西澤 信 : 道衛研所報, **35**, 34-39, 1985.
- 17) Yamada, S., Noda, N., Mikami, E et.al : J.Assoc.Offic. Anal. Chem., **72**, 48-51, 1989.
- 18) 市 隆人, 東村 豊, 片山 豪, 他 : 食品衛生学雑誌, **36**, 482-489, 1995.
- 19) 板倉裕子, 上野英二, 伊藤裕子, 他 : 食品衛生学雑誌, **40**, 183-188, 1999.
- 20) 尾関尚子, 上野英二, 伊藤裕子, 他 : 食品衛生学雑誌, **41**, 347-352, 2000.
- 21) 林 智子, 上野英二, 伊藤裕子, 他 : 食品衛生学雑誌, **40**, 356-362, 1999.
- 22) Oka, H., Ito, Y., Yamada, S., et.al : J. mass Spec. Soc. Jpn., **46**, 63-68, 1993.
- 23) Shimizu, T., Murai, T., Ichi : T., J.Food Hyg. Soc. Japan. , **38**, 34-38, 1997.
- 24) 川原章弘, 加藤喜昭, 香田隆俊 : 日食化誌, **5**, 79-84, 1998.
- 25) 西澤 信, 長南隆夫, 堀 義宏 : 道衛研所報, **35**, 7-11, 1985.
- 26) 西澤 信, 長南隆夫, 堀 義宏 : 道衛研所録, **34**, 28-31, 1984.
- 27) 山田貞二, 大島晴美, 斎藤 勲 : 食衛誌, **37**, 372-377, 1996.
- 28) 日本薬学会編 : 衛生試験法・注解 2005, 251-254, 2005, 金原出版, 東京.
- 29) 平田恵子, 植松洋子, 鈴木公美, 他 : 食品衛生学雑誌, **42**, 109-113, 2001.
- 30) 坂本義満, 多田幸恵, 田山邦昭, 他 : 東京衛研年報, **49**, 255-265, 1998.
- 31) 坂本義満, 多田幸恵, 田山邦昭, 他 : 東京衛研年報, **51**, 311-319, 2000.
- 32) 平田恵子, 広門雅子, 植松洋子, 他 : 食品衛生学雑誌, **38**, 156-160, 1997.
- 33) 平田恵子, 伊藤弘一, 広門雅子, 他 : 食品衛生学雑誌, **41**, 144-148, 2000.
- 34) C.R.Warner. : Shokuhin Eisei Kenkyu (food sanitation research), **42**(6), 7-21, 1992.
- 35) 高槻圭吾, 鈴木 滋, 牛沢 勇, 他 : 衛生化学, **34**, 350-358, 1988.
- 36) 生活衛生局乳肉衛生課長通知, “韓国産冷凍むき身アカガイの取り扱いについて”, 平成7年9月27日, 衛乳第190号 (1995).
- 37) 飯田健司, 平田恵子, 植松洋子, 他 : 東京衛研年報, **54**, 174-178, 2000.
- 38) 平田恵子 : 臨床栄養, **106**, 296, 2005.



**Analysis of Natural Food Additives and the Problems****- Natural Food Colors -**

Keiko HIRATA\*

The various problems associated with the characterization and legal regulation of natural food additives in Japan were described. Investigations into the use and quality of additives are essential for the safety of food. Therefore, we established analytical methods for detecting additives in foods and for identifying the main components and impurities in food additive preparations. Using TLC, natural food coloring, including monascus color, lac color, and annatto extract, in kamaboko prepared as imitation crab were detected. Laccase acid A, B and C were detected as the main pigments in lac color preparations using HPLC and LC/MS. Pheophorbides, which are strong inducers of photosensitivity, were detected as impurities in chlorophyll color preparations, and sulfur dioxide was detected as a food additive in grape skin extract preparations by capillary electrophoresis (CE). However, no pheophorbides were detected in chlorophyll color preparations manufactured less than five years ago, and the contents of sulfur dioxide were within the standard values for grape skin extract preparations.

**Keywords:** existing, food additive, preparation, natural food color, food, analysis, TLC, HPLC, LC/MS, CE

---

\* Tama Branch Institute, Tokyo Metropolitan Institute of Public Health  
3-16-25, Shibasaki-cho, Tachikawa, Tokyo 190-0023 Japan