

蜜豆罐詰内の寒天ゲルに関する研究—Ⅲ[※]

寒天ゲルの着色法について—2

大庭安正・白石友義・木太久千宏

Studies on the Agar Gel in Canned "Mitsumame"—Ⅲ.
On the Method of Coloring Agar Gel—2

By

Yasumasa ŌBA, Tomoyoshi SHIRAIISHI and Chihiro KITAKU

A previous attempt was made to bring about insoluble and thermostable pigment salt in the agar products. In this paper we carried out the following experiments: (a) to study a mechanism of bond reaction between the cationic surface active agent and pigment, (b) to measure the amount of active agent remaining in the colored agar gel which was fixed with surface active agent and rinsed with water.

The results obtained are as follows:

1. When the mixed pigment containing a ketone radical in molecule was added to the surface active agent, the colored agar gel was not fixed with such color as we expected.
2. As for the triphenyl methane pigment without a ketone radical in molecule, the insoluble pigment compound was not produced in the colored agar gel.
3. The colored agar gel which was rinsed with water held 0.002—0.01 % surface active agent and 0.02—0.08 % pigment.
4. The surface active agent under c. m. c. created a complex with pigment salt and could not dissolve in water.

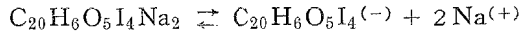
ま え が き

蜜豆罐詰用着色寒天ゲルの色素固定剤として、クエン酸、硫酸アルミニウムカリウム及び陽性界面活性剤を使用した結果、陽性界面活性剤で色素を固定したものは、他の固定剤によつたものに比べて熱に対しても非常に強く、色素の溶出が全然見られず、良好な結果を得たことを前報¹⁾で報告したが、更に陽性界面活性剤と日本法定食用色素との関係を検討し、また前報によつて固定した赤色寒天ゲル中の残存活性剤量を定量したので、ここにその結果を報告する。

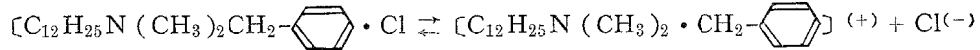
※ 水産大学校研究業績 第422号, 1964年2月5日受理
Contribution from the Shimonoseki University of Fisheries, No. 422
Received Feb. 5, 1964

実 験 I

実験に使用する日本法定食用色素は、タール色素中の酸性染料に属するもので、例えば食用赤色3号（エリスロシン）は水溶液中では



の様に解離して、色素部分は負（-）に帯電し、また陽性界面活性剤、例えばベンザルコニウムクロリドの極めて薄い水溶液では



の様にイオンに解離して居り、両者が或る濃度範囲に於て不溶性の複合体を形成して、色素は完全に沈澱し、色素固定の効果を挙げるものと思われる。そこで陽性界面活性剤と食用色素との沈澱生成の機構を検討した。

すなわち、陽性界面活性剤は分子量、構造式の明確にわかっているベンザルコニウムクロリド（商品名オスパン）を使用し、食用色素水溶液にこの溶液を徐々に滴下し、水溶液中でイオンに解離して負に帯電している色素部分と、陽性界面活性剤の正に帯電した活性剤部分との結合による不溶性複合体の沈澱を生成させ、さらに沈澱生成後に生ずる陽性界面活性剤の塩素イオン（Cl⁻）の反応を1%硝酸銀水溶液の滴下で検出した。

その結果は次の様であった。

1. 青色2号（インジゴカルミン）、黄色4号（タートラジン）、赤色2号（アマランス）、同3号（エリスロシン）、同101号（ポンソーR）、同103号（エオシン）、同105号（ローズベンガルB）は陽性界面活性剤溶液を加えると、或る濃度範囲に於て沈澱を生成した。
2. 緑色1号（キネアグリーンB）、同3号（ファストグリーンFCF）、青色1号（プリリアントブルーFCF）は陽性界面活性剤溶液を加えても沈澱を生成しなかった。
3. 陽性界面活性剤の1%溶液に硝酸銀水溶液を滴下すると、白色沈澱を生じた。
4. タートラジンに硝酸銀水溶液を加えると少々橙色化したが、沈澱を生成しなかった。
5. 過剰のタートラジン水溶液に少量の陽性界面活性剤溶液を加えて、色素の一部を沈澱せしめ、この濾液

に硝酸銀水溶液を加えても沈澱は生じなかった。

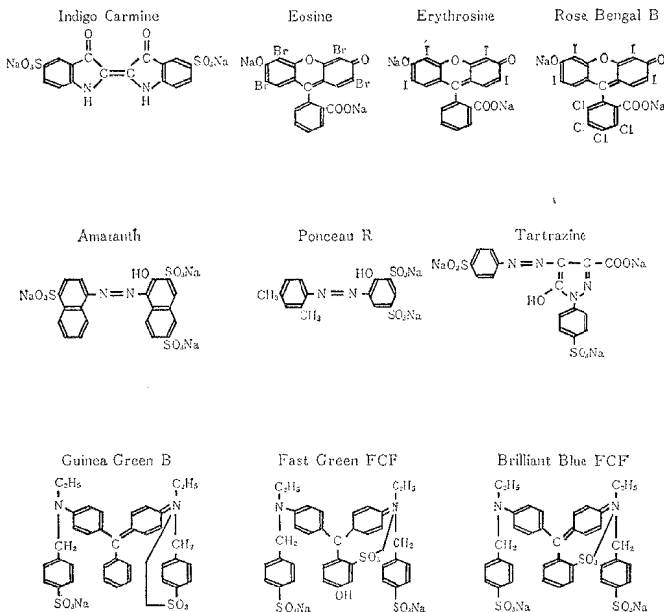


Fig. 1. Structural formulae of pigments.

6. タートラジンに徐々に陽性界面活性剤溶液を滴下すると、色素の沈澱は増加するが、或る濃度以上に加えるとかえって沈澱は溶解し、この液は硝酸銀水溶液を加えると白色沈澱を生じた。
7. インジゴカルミンと陽性界面活性剤及びインジゴカルミンとロダンカリについても、タートラジンと同様な反応が認められた。
8. アセトンに陽性界面活性剤溶液を加えると白色コロイド状の沈澱を生じた。

以上の実験結果から陽性界面活性剤と食用タール色素との沈澱生成の機構を検討すると、すべての酸性染料が陽性界面活性剤と顕著な複合体を生成するものではなく、第1図に見られる様に、陽性界

面活性剤と沈澱を生ずる色素は、インジゴイド系、キサンテン系及びアゾ系色素であつて、トリフェニルメタン系色素は陽性界面活性剤と沈澱をつくらなかつた。

A) 陽性界面活性剤による色素の沈澱生成

分子中に2個のカルボニル基を有するインジゴカルミンとタートラジンの混合色素に対する陽性界面活性剤の相互関係を調べた。

実験方法

インジゴカルミン・タートラジン(1:1)混合色素の1%水溶液1mlに対して、0.2%陽性界面活性剤溶液を一定量宛添加し、これを30mlに希釈して東洋濾紙 No. 4で濾別し、その濾液の吸光度を測定し、さらにこの濾液に1%硝酸銀水溶液を滴下してその塩素反応を調べた。

なお、混合色素1/3000%水溶液の吸光曲線は第2図の通りである。

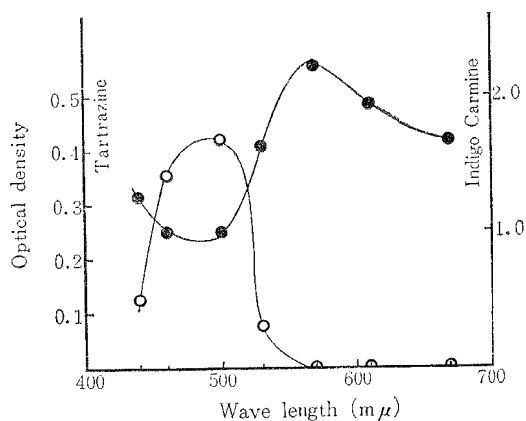


Fig. 2. Absorption curves for solutions of mixed pigment.
○—○ Tartrazine, ●—● Indigo Carmine

実験結果

実験の結果は第3図の通りである。

この実験結果によると、吸光度上昇開始点は丁度陽性界面活性剤のミセル限界濃度と一致し、またインジゴカルミンでは陽性界面活性剤使用量が約0.35倍量でこの濾液は塩素反応を示し、タートラジンでは1.2倍量で塩素反応を示す。いずれもこの塩素反応を示す点から急速に吸光度は減少し、且つ最低吸光度を示すに至る濃度の丁度分量に当たる。

なお、タートラジンは沈澱粒が微細で濾紙目を通過して濾液が濁り、吸光度測定の出ない部分があつた。(第3図点線記入の部分)

B) 着色寒天ゲルの色素固定

前報に準じて、分子中にカルボニル基を有するインジゴカルミン・タートラジン混合色素、及び陽性界面活性剤との反応が僅かで、殆んど沈澱を生成しないキネアグリーンの2種について、寒天ゲル内色素の固定実験を行なつた。

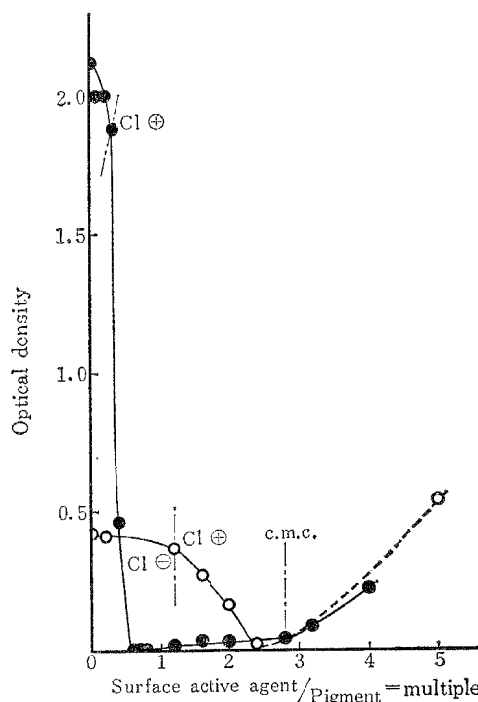


Fig. 3. Changes of absorbance for solution of mixed pigment titrated with surface active agents.
○—○ Tartrazine
●—● Indigo Carmine

実験方法

1. インジゴカルミン・タートラジン (8:2) 混合色素着色寒天ゲルの固定

寒天ゲル着色用混合色素の色調は、インジゴカルミン：タートラジン=8：2 の割合が最も良好と思われたので、この混合色素を用いて色素濃度 0.008 %、粉末寒天 1.5 % の寒天ゾルを調整し、陽性界面活性剤一定量を添加後冷却し、これを各々 1.5 cm³ に切断して試料に供した。すなわち、この試料 6 個を 80 ml の水に浸漬し、70°C で 15 分間攪拌加熱し 24 時間放置後その浸漬液の吸光度を測定した。

2. キネアグリーン B 着色寒天ゲルの固定

キネアグリーン B は陽性界面活性剤のみでの色素固定が困難であったので、寒天ゲル試料を pH 3 の水溶液 200 ml に浸漬したものおよび 0.1 % 塩酸溶液に 1 時間浸漬後 pH 3 の水溶液 200 ml に浸漬したものについて、その浸漬液の吸光度を測定した。

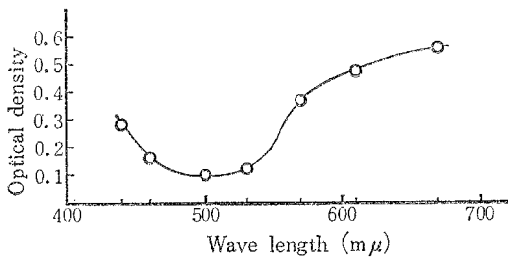


Fig. 4. Absorption curves for solution of Guinea Green B (1/3000 %).

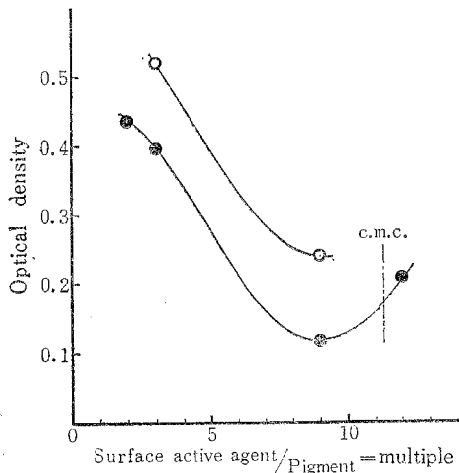


Fig. 5. Changes of absorbance for soaking solution of the colored agar gels with Guinea Green B.

○—○ Soaked in pH 3
●—● Soaked in 0.1 % HCl

なお、キネアグリーン B 1/3000 % 水溶液の吸光曲線は第 4 図の通りである。

実験結果

実験の結果は次の通りである。

1. 混合色素の固定結果

インジゴカルミン・タートラジン混合色素の固定結果は第 5 図の通りである。

この実験結果に見られる様に色素固定の状態は陽性界面活性剤使用量が、色素の 2 倍量 (寒天中 0.016 %) より多くなると良好であるが、実際にはタートラジンはその拡散性が大で、5 倍量までは肉眼的には黄色は寒天ゲル中に殆んど残存せず、寒天ゲルは青紫色を呈し、陽性界面活性剤量が 10 倍量 (寒天ゲル中 0.08

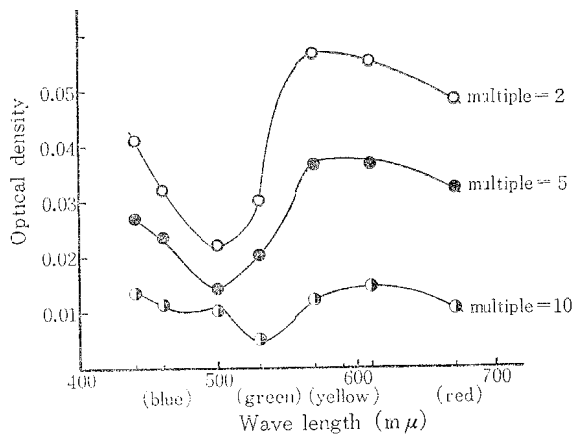


Fig. 6. Changes of absorbance for soaking solution of the colored agar gels with mixed pigment.

%) に至って始めて緑色を呈した。

なお、陽性界面活性剤各濃度による溶出色素の吸光曲線 (色調) の変化を第 6 図に示したが、この図でもわかる様に色素分子中にカルボニル基 2 個を有するインジゴカルミンは、分子中にカルボニル基 1 個を有す

るタートラジンよりも優先的に固定され;使用活性剤量が色素の2倍量に於ては浸出液の青色(吸収波長460 m μ)の吸光度が約0.03に対して黄色(吸収波長590 m μ)の吸光度は約0.05₅, 5倍量では青色約0.02に対して黄色約0.03₅であり, 10倍量に於て始めて青色の吸光度約0.01に対し黄色の吸光度もほぼこれに近い約0.01₈の吸光度を示し, 浸漬液の色調も緑色を呈した。

2. キネアグリーンB色素の固定結果

キネアグリーンB色素の固定結果は第7図の通りである。

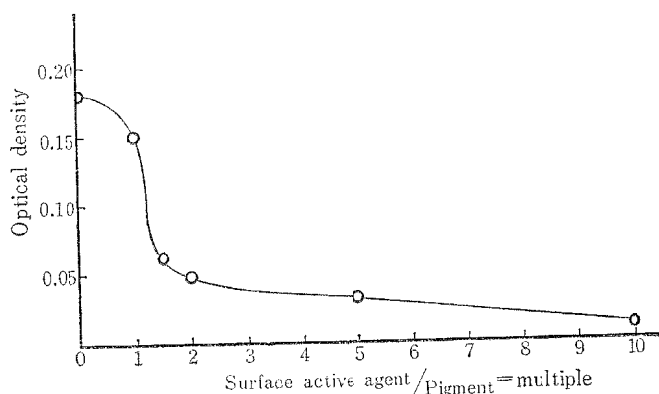
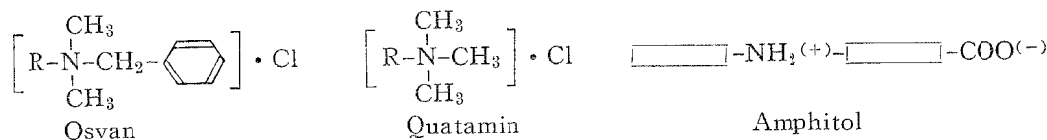


Fig. 7. Changes of absorbance for soaking solution of the colored agar gels with mixed pigment.

この図に見られる様にキネアグリーンB色素の固定に於ては, 色素の9倍量の陽性界面活性剤溶液の使用に於て始めて最小の吸光度を示したが, 完全なる色素の固定は困難であった。

なお, 使用陽性界面活性剤については, ベンザルコニウムクロリド(オスバン)の他にドデシルトリメチルアンモニウムクロリド(コータミン)等についてもその固定効果を検討したが, 次の様に



コータミンはベンゼン核1個分だけオスバンより分子量が小さいため, 色素の固定効果は劣った。また, アンヒトールは両性界面活性剤で酸性に於て色素と沈澱をつくり, 緑色色素の場合特に良好な色調を得ることは出来たが, 固定効果はオスバンに及ばなかった。

以上の実験結果を総合検討すると, インジゴイド系, アゾ系及びキサントゲン系で, その分子中にケトン基を有する色素を, 分子量が大きく毒性のない界面活性剤で固定するのが最も良好な方法と考えられる。

実 験 Ⅱ

現在我国で, 法的に食品添加を許可されている合成界面活性剤はモノグリセリド系以外にソルビタンエステル等僅かの種類に過ぎず, 例えばドデシルジメチルアンモニウムクロリドではLD₅₀=0.35 g/kgといわれ²⁾³⁾, またターラ色素は日本法定色素として, 食品への使用の許可された赤色3号(ニロスロシン)でさえLD₅₀=0.225 g/kgで, これ等を食品に使用することは好ましくないが, 陽性界面活性剤と色素との固定機構を研究し, 現在食品への添加を許可された界面活性剤を使用して, 最も毒性の少ない色素を固定する

ことを目的として色素固定の機構を検討したが、実験Ⅱに於ては前報¹⁾に於て行なった色素固定法による着色寒天ゲルの、水洗後の残存活性剤量を定量した。すなわち前報¹⁾(陽性界面活性剤混入による固定)に準じて、エリスロシンおよびベンザルコニウムクロリドの濃度を変えて調製した着色寒天ゲル試料を 1.3 cm^3 に切断し、 600 ml/min の流水中で一定時間水洗後、試料中の色素及びベンザルコニウムクロリドの残存量を定量した。

実験方法

1. ベンザルコニウムクロリドの定量

フェリシアンカリ法、コロイド滴定法、エプトン法、ブロムフェノールブリュー・エチレンジクロリド法等の内、本実験に最も好結果を得たブロムフェノールブリュー・エチレンジクロリド法によった。

2. 色素の定量

単位時間水洗した着色寒天ゲル試料は、色素が溶出し易い様に破碎して 0.0005 M アニオン活性剤(ラウリルサルフェートソーダ塩)溶液 25 ml に1昼夜浸漬後、光電光度計にて濾液の吸光度を測定した。

実験結果

実験の結果は次の通りである。

1. ベンザルコニウムクロリド

寒天ゲル試料中に残存するベンザルコニウムクロリド含有率は第8図の通りである。

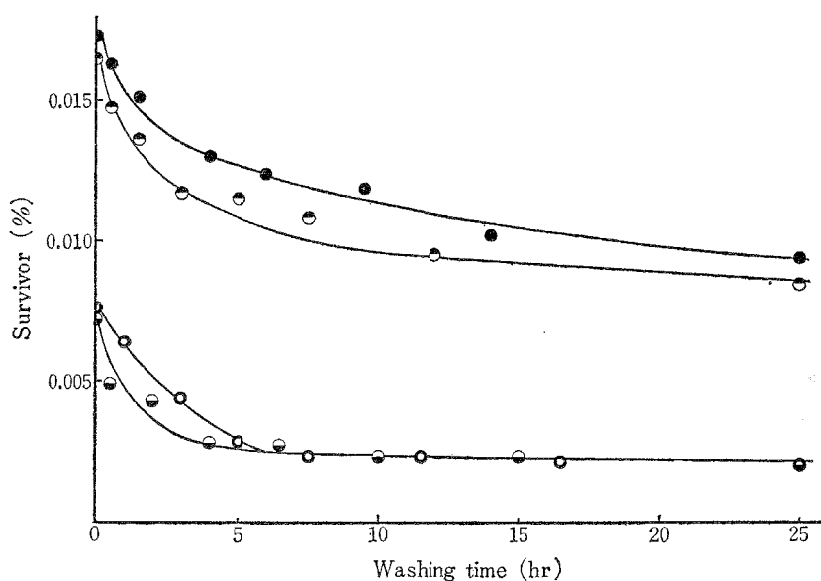


Fig. 8. Survivor (%) of surface active agent in the agar gel.

○—○ pigment 0.06%, surface active agent 0.005%
 ◐—◐ pigment 0.03%, surface active agent 0.005%
 ●—● pigment 0.06%, surface active agent 0.01%
 ●—● pigment 0.03%, surface active agent 0.01%
 pigment : Erythrosin, surface active agent : Benzalkonium chloride

2. 色素

寒天ゲル試料中に残存するエリスロシン含有率は第9図の通りである。

第8図、第9図に見られる様に、陽性界面活性剤の流失状態は色素量とは大して関係なく、また、色素の流失状態は活性剤量が多いものの方がゆるやかな曲線を描いて居る。特に陽性界面活性剤は水洗の初期に於

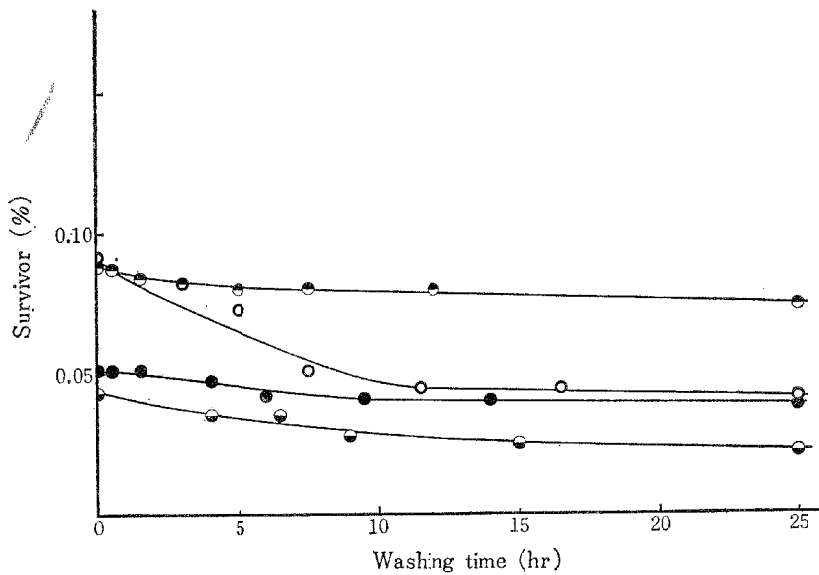


Fig. 9. Survivor (%) of pigment in the agar gel.
 ○—○ pigment 0.06%, surface active agent 0.005%
 ◐—◐ pigment 0.03%, surface active agent 0.005%
 ●—● pigment 0.06%, surface active agent 0.01%
 ●—● pigment 0.03%, surface active agent 0.01%
 pigment : Erythrosin, surface active agent : Benzalkonium chloride

ては水洗時間が長くなるに従って徐々に流失するが、約7時間の水洗によってその流失は殆んどなくなって来る。これは界面活性剤濃度がミセル形成限界濃度以下の時には、色素と界面活性剤との間に複合体を生じ両者が化学量論的に結合しており、また、活性剤濃度の小さい所では色素と界面活性剤の相互作用が大きく、電離し難い複合体の量が増えて来て色調の変化、蛍光の消失等の起こることが報告されており^{4) 5)}本実験に於ても、使用した陽性界面活性剤濃度では静電的に吸着されているのは一部分で、他は電離し難い複合体を生成し、600 ml/min の流水中で1週間水洗しても最初に含まれていた陽性界面活性剤のなお1/10程度の量が寒天ゲル中に残存していたことでも、相互作用の大きい色素と陽性界面活性剤との複合体が出来ているため、仲々電離し難く陽性界面活性剤が流失しないのであろうと思われる。

要 約

1. 蜜豆罐詰用着色寒天ゲルの色素固定剤としての陽性界面活性剤の色素固定機構を検討し、さらに本法によって着色固定した着色寒天ゲル水洗後の陽性界面活性剤並びに色素残存量を定量した。
2. 陽性界面活性剤で色素固定の出来たものはインジゴイド系、キサンテン系およびアゾ系色素であって、その分子中にカルボニル基2個を有するインジゴカルミンはカルボニル基1個を有するタートラジンよりも良く固定された。
3. トリフェニルメタン系色素は陽性界面活性剤での色素固定は不可能であった。
4. 分子中にケトン基を有するインジゴカルミン・タートラジン混合色素の着色固定を試みたが、インジゴカルミンは紫青色に移行し、また、タートラジンは色素の沈澱粒が微細で拡散が大きく目的の色調に固定することが困難であった。
5. 陽性界面活性剤は c. m. c. 以下の濃度では色素と作用して複合体を生じるため、複合体を形成してい

ない部分が流失した後は仲々流失しなかった。

6. 水洗後の着色寒天ゲル中には0.002~0.01%のベンザルコニウムクロリド及び0.02~0.08%のエリスロシンが残存した。

文 献

- 1) 小島 良夫他, 1961: 本報告, **10** (3).
- 2) 小田 良平他, 1951: 界面活性剤の合成と其の応用, 槇書店.
- 3) 西 一郎他, 1960: 界面活性剤便覧, 産業図書株式会社.
- 4) 目黒 謙次郎, 1957: 日本化学雑誌, **77** (1).
- 5) 目黒 謙次郎他, 1953: 化学の領域, **12** (11).