

食 品 の 色

友田 宜孝*・中村 亦夫**・吉 弘 芳 郎***

1. ま え が き

食品についてわれわれが最も関心を持つものは、何といてもそれが美味しいか、不味いか、ということであろう。

しかしこれは食べてな見れば判らぬことであつて、食べる前に美味そうか不味そうかという判断は、もつぱらその臭いや色によるのが普通である。ここで食品の色ということに大きな関心がまず寄せられる。所で食品化学では食物を構成する物質を大きく分けて栄養素と嗜好素の二つにし、実際にエネルギー源となるものを栄養素といい、単に食欲増進の役目をするものを嗜好素と呼んでいる。食品の色はいうまでもなく後者に属している。どんな色が食欲を進ませまたどんな色が嫌われるかということは、それぞれ個人の気持の問題であるから一概に決められない。人類がこの世に出てから食生活の幕が切つて落され幾千年間の間に思考錯誤を繰返して選ばれた食物は人類の文化が進むにつれて複雑性を加え、食品の色ということも次第に重要なものになつてきた。すなわち食物の加工という問題が大きくなつてきたからである。天然食品の色を加工の際に失われぬようにするには一体どうしたら良いのか、また加工中に色が出てくるのは一体何によるのか等、現在もなお不明の点が多くこれらに関する研究が各方面で続けられている次第である。それ故に食品の色ということは食糧工業の上では大きな問題であるし、また食品の色についての研究の深さは食文化生活の高さを示すものともいえる。そこでこれら食品の色について現在までに知られている主な事柄や、また現在問題になつている事柄の一端について少しばかり述べて見たいと思う。

2. 食品の分類と色

食品という言葉の意味は普通パンとかミルクとかまたは、御飯といつたようにすでに加工調理されたものを示すのが普通であり、それ故その種類は非常に多くて数え切れぬ程もあろうし、また人種や国柄によりその相違が出てくるが、食品を構成している材料面より分類すれば動物性食品と植物性食品とに二大別することができる。そしてその色はこれらの材料の色がそのまま食品の色になる場合が多い。これら天然の食品材料の色の主体であ

る色素を研究の結果総括すると次の5種類になる。

a) **カロチノイド系色素**……脂溶性でリポクロム色素とも呼ぶ。多数の共軛二重結合を有するポリエンで、その色の深淺は二重結合の数による。α, β, γカロチン, リコピン, クリプトキサンチン, ルテイン, ゼアキサンチン, 等がある。

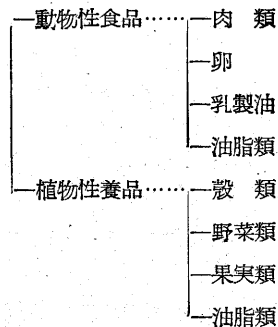
b) **ポルフィリン系色素**……これは4個のピロール核がメチレン群で結合した形をなすものを主体としたものであつて、ヘモグロビンやクロロフィルなどはこれに属する。

c) **アントシアニン系色素**……これは大抵配糖体として存在する。無機酸または酵素で糖を分離するとアントシアニジンを残す。フラガリン, シアニヂレ, クリヂンテミン, デルフィニヂン等がある。

d) **フラビン系色素**……水溶性黄色色素であつてリオクロムともいう。人体にはビタミン B₂ と同様の作用を持つものであつてリボフラビン, ルミフラビン等がある。

e) **フラボノン系色素およびその他**……これはピロンの誘導体でアントシアニン系色素と非常に似ている。フラボノン系, フラボノン系の色素があり, アピン, ケルセチン, ヘスベルチン等がある。

これらの色素が動植物性食品のどんなものに分布しているかについて天然食品を大まかに分類してのべてみたいと思う。まず食品を分類すると次のようになる。もちろん食品の色という面よりすれば調理加工の際、人工的に着色する場合もあるが、これらの人工着色剤についてはあとで述べることにし、ここでは天然食品すなわち食品の材料の天然の色を持つものについて主なものを述べることにする。



* 所員・教授 ** 所員・助教授 *** 所員・助手

以上の分類は極めて大まかなもので動物性食品もさらに細くすれば水産、陸産動物に分けられ、また植物性食品の穀類だけでもまた数が多い。いずれにしてもわれわれの食品を色を中心にして材料的に見ればこれらのいずれかから成つていないかと考えられる。もちろん調理の際の加熱等によりこれらの色に若干の変動はある。それでは次にこれらの材料の特徴的の色とそれがどんな物質であるかということをおあげて見よう。

① 肉類……肉色という言葉のあるように肉類の特徴的の色はそれが水産、陸産であることを問わず美しい赤色をあげなければならない。この色の原因は普通、蛋白質と結合した水溶性色素蛋白質と脂肪に溶解するカロチノイド系色素とによる。色素蛋白質としてはポリフィリン系色素に属するヘモグロビンが主体であつて、肉類の色のいろいろの変化はこのヘモグロビンの変化による。その他チトクローム等もある。カロチノイド系色素は魚の表皮色素に重要な関係があり、金目鯛の赤色表皮はカロチノイド系色素のアスタチンによるとされている。その外に肉類中にはフラビン色素も存在する。

② 卵類……この場合は主に鶏卵を示す。卵の中の色の部分は卵黄であり、その色は文字通り黄色を示し、その主体は黄色素ルテインよりなる。このルテインは葉緑素に伴つているもので鶏の飼料に草葉を多くやると卵黄は緑色を帯びる。また黄色の玉蜀黍を多くやると玉の蜀黍中のゼアキサンチンが卵黄にあらわれてくる。飼料差で卵の卵黄の色が変わることは養鶏をやつた人は誰でも容易に想い出すことができることであるが、要するにカロチノイド系色素が主体である。白味の部分すなわち卵白の中にも黄色の色素がありこれは卵白フラビンといふフラビン系色素である。

③ 乳製品類……牛乳は常識として白色であるがこれは牛乳中の脂肪やカゼイン石灰等の物質が牛乳中に乳濁や懸濁しているため光線を乱反射するためといわれる。牛乳が若干黄色を帯びているのは脂肪中のカロチノイド系色素に属するカロチンによる。それ故に脱脂すれば黄色は失われてしまう。チーズの表面が赤い色を帯びたものがあるが、これは牛乳中の特殊細菌 *Bacterium lines* を表面に繁殖させ赤色の色素を作らせたもので色の本体は不明である。

④ 油脂類……動物性も植物性も粗製のものには黄色より褐色に着色している。この色はカロチノイド系色素による場合が多い。パーム油などは特にカロチンを多く含むため芥子油、棉実油、玉蜀黍油等と共に人造バターの着色剤として用いられる。

⑤ 穀類……穀類は世界を通じての主食物であつてその種類も多いが、その成分は炭水化物を主としており、食品材料になるときはすでに精製されて色の物質の割合は非常に少くなる。その成分は大抵ポリフィリン系

色素やカロチノイド系色素やフラビン系色素が主なものであるが、それぞれの種類によつて異つてゐる。これらの色素は穀類の外皮部分に多く含まれているため、普通食用にする場合はとりのぞかれ炭水化物だけが利用される。

⑥ 野菜類……野菜類は非常に範囲も広くその色もまた豊富である。その中でもつとも多い色は緑系統の色で黄、赤等がこれに次ぐ。これらの色の主体はポリフィリン系色素の葉緑素やカロチノイド系色素のルテイン、βカロチン等による。緑系統の色は大抵葉緑素により、人参の赤いのはカロチンによる。トマト、はまなす、西瓜等の色はカロチノイド系色素のリコピンによる。すなわち野菜類の色にはカロチノイド系のいろいろの色素があつてそれぞれ特異な色を出していると思つて間違いない。その他玉葱の色はフラボン系色素のケルセツチンにより茄子の色はアントシアン系色素のデイルフィニデンによるといわれる。

⑦ 果実類……果実類の輝くばかりの紅、青、紫等の色は花の色と同じく主としてアントシアン系色素によるものである。例えばオランダ莓の赤色はアントシアン系のフラガリンにより、桃の色は同じくシアニジンによる。その他フラボン系、カロチノイド系もまた多い。

3. 人工着色剤

人工着色剤を用いる主な目的は、消極的には天然食品の色が調理加工中に変化してきて美しい色調を失ふことがあるためこれを補助すること、とさらに積極的には加工食品を着色によりその食品価値を高めようとするこの二通りである。このために用いられる人工着色剤としては最初は天然食品の中で特に強い色調を持ち、加工に耐え得る上に、それを用いても味の上の変化のないようなものが経験的に選び出され用いられた。すなわち赤色には高粱、蘇木、アルカナ等が、黄色にはうこん、くちなしの実、紫にはくうるめもどき、黒豆皮、しそ等である。その後化学が発達するにつれて合成染料が安価に大量に作られ、さらにこれらの物質が極めて少量でしかも卓絶した着色能を持つことから盛んに使用されるようになった。

しかし中には人体に有毒のものも出てきて法規でこれらの着色剤の使用が規正されている、用いられる染料の数は非常に多いが主なものを述べると次のようになる。

- ニトロ染料……Naphtol yellow (黄色)
- アゾ染料……Amaranth (赤) Ponceu 2R (赤)
- ……………Bismarck brown (褐)
- ピラゾロン染料……Tartrazine (赤)
- キサンチン染料……Erythrosine (赤)
- インジゴ染料……Indigo Carmine (藍)

その他鉍物質着色剤としては硫酸銅などが挙げられる。

硫酸銅による着色は単に銅イオンによるものでなく、植物中のポルフィリン核に銅が結合して青みを出すとも云われている。硫酸銅は毒性が強いからこの頃はしだいに使用されなくなる傾向がある。

4. カラメル、メラノイジン、メラニンについて

今までは食品の色について表面的に単に色の成分にのみついて述べてきた。人工着色剤によつてつけられた色も、また天然食品の色もすでに固定的なものであり、色の部分だけを抽出してその物質の組成をしらべることができるが、食糧工業上最近大きな問題になりつつあるのはこれら先天的の色の組成研究よりも寧ろ食品の加工中または貯蔵中に表れてくる色である。これらの色は天然食品の成分の変化によるものであつて、或る場合は食品の価値を増し また或る場合では食品の価値をいちじるしく減ずる。

カラメラ、メラニン、メラノイジンは炭水化物、蛋白質より作られるものであつて、これらの食品の加工中または貯蔵中に起る色に重要な関係を持つたものである。これら三者の色は共に褐色系統の色を示す。特にカラメルは褐色系統の色の着色剤として用途は非常に広い。すなわち佃煮の色、ウイスキー等の色は大体これによる。これを作るには糖類を融点以上に熱して分子内脱水を起させ高分子様化合物を作るものでその構造は不明である。とにかく糖類のこのような変化をカラメル化といい、カラメルとはこうしてできた物質の総称である。カラメルが炭水化物より作られるのに反し、メラニンは蛋白質より作られる紫褐色色素であつてこの構造もまた不明である。アミノ酸の中のチロジンが酵素チロジナーゼの作用でいくつかの中間物を経て、メラニンになることが判つている。また酵素によらなくとも例えば蛋白質を鉍酸で処理した場合に出てくる色もすべてメラニンと総称する。醸造醤油の色はメラニンによるといわれている。メラノイジンは糖類と蛋白質またはアミノ酸との化合物の総称であつて最近注目されはじめたものである。色はやはり黄色より褐色に亘り、さらにこの物質の特徴として色と共にそれぞれのメラノイジン独特の香りを出すことである。メラノイジンを生成する反応を maillard 反応と呼ぶが、これは 1912 年にフランスの Maillard という人が研究を開始したことによりつけられたもので、その後この問題について Enders 氏等が盛んに研究を行ったが、それ程学界の注目は受けなかつた。所が第二次世界大戦において世界各地に転戦したアメリカ軍の軍用貯蔵食糧の変敗が直接、間接にこのメラノイジンによるものであるということより急にまた食糧化学の面で再び注目をあびるようになったものである。

maillard 反応はその独特の色よりして褐色化反応 browning reaction とも呼ばれている。この反応は還元

糖とアミノ酸又は蛋白質が共存し、適当な反応条件、例えば貯蔵中に温度が上るとか、または急に熱せられたり、湿度がいろいろに変化したりしたようなことでもあつて条件が備われば必ず起り得る反応でその結果として色が出てくるのであるから、糖分、アミノ酸蛋白質が主成分である食品には極めて重要な反応といわなければならない。アミノ酸と糖類との反応は常温では割合に穏かに行われしかも反応の量が少いので、色をそれ程に問題にしなかつた頃には全く看過されてきたものである。しかし例えば加工直後には全然無色であつてしかも色の無いもの程高級品とされる食品が一年貯蔵後に黄褐色になつていたりすると一寸問題が大きくなる、その例として水飴を挙げることができる。澱粉を酸糖化法により加水分解して作つた水飴は褐色に着色しているがこれを精製するには活性炭により色素物質を吸着除去し、無色にする。精製された水飴はむしろ無色であるが、これを一年位貯蔵しておくると再び黄褐色に着色してくる現象がある。ところが活性炭処理後さらに水飴をイオン交換樹脂で処理したのものにはこの現象が見られなくなる。この点についてわれわれの研究室ではこの着色現象は水飴中に起るメラノイジンの生成反応のためではないかと考えている。何故ならイオン交換樹脂で脱塩したものが着色しないことより、最初この着色現象は無機イオンによるものではなからうかとも考えられたが、その後の研究により無機イオンだけの問題でないことが判明したし、また一方着色度と窒素含有量の関係をしらべた結果、着色度の小さいもの程、窒素含有量の少いことも判明したからである。

所で食物中の蛋白質と炭水化物の割合を見ると、はなはだ一方的で例えば蛋白質の多いものには炭水化物が極度に少く、また炭水化物の多いものには蛋白質が極度に少い。それ故 maillard 反応にも二つの型があるわけである。すなわち蛋白質の多い場合の反応、これをアルカリ反応という。一方また炭水化物の多い場合に起る反応、これを酸性反応と呼ぶ。前の水飴の例のように炭水化物の極度に多い酸性反応では maillard 反応と真性カラメル化との区別は極めて困難であるし、一方アルカリ性反応の場合にはメラニン化との区別がなかなか難しい。ことに糖類のカラメル化は少量のアミン化合物の存在で接解的に進められるともいわれるからである。

メラノイジン生成にはまず蛋白質の遊離アミノ基またはアミノ酸のアミノ基と糖類のアルデヒド基が反応するものであるが、しかしこの時は反応は遅く不完全であつて或る程度までは可逆的である。さらにこれを長時間熱すると反応は非常に複雑になる。そして遂にはカラメル状物質を作るようになる。maillard 反応によるアミノ酸も種類により反応性を異にしリジンなどが最も反応しやすい。

炭水化物ではペレトースがよく反応しマルトースやラクトースのような二糖類になると反応性は落ちる。カゼインとグルコースの反応をしらべた結果、これらを固体のまま適当の湿度を興えると反応がとてよく進み、相對湿度凡そ 65~75% において最適点のあることが判つた。それより非常によく乾燥した場合とか、また液体状をなす場合には反応が非常に遅いことなどが Lea 氏らによつて報告されている。

メラノイジンはまた色の外に臭いを出す。例えば還元糖としてグルマース、アミノ酸としてグリシンが互に反応した場合にはビールのような匂いを グルコースとロイシンの場合いパンのような臭いを出すといわれている。

他方又栄養学的見地から見た場合には、メラノイジンの生成によりリジン等のアミノ酸が失われ若干栄養価が失われるとの報告もあるが、この方面の研究の具体的データは乏しい。

こういったメラノイジン生成についての研究は未だ充分でなく、この反応をたくみにコントロールする有効な方法も未だ確立されていない。ことにこれらの物質は炭水化物が非常に多い中にあるかまたは蛋白質の非常に多い中にあるので抽出もなかなか困難である上に、さらに炭水化物も蛋白質も非常に不安定な物質であるので、これが処理中に変化してくるおそれが充分にあり、こういった点からもなかなか難しい。粗製砂糖の色、ビールの色、その他、食品の褐色系統の色の未解決の部分には直接間接にこれらメラノイジンに關係した事柄が多いと思われるが、今後の研究によりいろいろの不明の点が解決されてゆくことと思われる。

(9 ページから續く)

く重合を起さないという結果が得られた。従つて酸性油からのビニルアニソールの生成は失敗したが、この原因の探究をさらに行つつもりである。この項の実験は工学院大学生坂本敬三君が行つたものである。

6. む す び

低温タール酸性油の利用を目的として次の数個の研究を行つた。

1) 成分検索研究 酸性油の成分はこれまでほとんど明らかにされていないので、3級ブチル化による分離法とフェノール類からシクロヘキセン誘導体を経て得られる酸化生成体の確認による成分の推定法とを試みた。その結果は充分なものとはいえず、ごく大雑把な成分推定にとどまり、失敗に近い。

2) 表面活性剤の合成 硫酸エステルソーダ塩形式化合物はソープレスソープに匹敵する性状の試製品が得られた。エチレンオキシドと縮合させる非イオン活性剤はドデシル基がついている場合は 30°C にて 40 dyne/cm

5. あとがき

以上で大体食品の色についての概略を述べた。まえがきの所で食品の色は嗜好素に属して実際のエネルギー源にはならぬと述べたが、一部の色は実際のエネルギー源としてよりも外にビタミン効果を持つ物質として極めて重要なものである。例えばカロチノイド系色素はビタミンAにフラビン系色素はビタミンB₂と密接な關係があり、これらの色素は実際人体中においてはビタミンA₁, B₂の効果を持つものである。それ故これらの色は生命保持に不可欠のものであることを考えれば自ら食品加工の検討も行われるべきである。例えば食用油の脱色等は脱臭さへうまくゆけば、色についてそれ程精製する必要はないのでなかるうかとも考えられる。また食品加工の技術の高度化は当然メラニン、カラメル、メラノイジン等の研究を促進し、これらの問題は微生物学的腐敗の問題と共に今後ますます重要なものになつてゆくと思われる。なおこの小文を書くに当り参考にした文献は次の通りである。(1952. 7. 29)

- 1 西川……食用油の製造及加工。
- 2 高田……食糧工業
- 3 J. C. Cain……The synthetic dyestuffs and intermediate product.
- 4 Gilmann……Organic chemistry an advanced treatise
- 5 Zechmeister……Die chromatographische adsorptionsmethode.
- 6 C. H. Lea……The role of amino-acids in the deterioration of food. in Chem. Ind. March 4 1950 155 page.
- 7 西崎……食品化学
- 8 土屋……水産食物化学

の表面張力を有するものが得られることがわかつた。

3) 酸化防止剤の合成 すでに有効とされている BH A, Iorol に近い構造の物質が酸性油から簡単に得られるので興味深く思い実験したところ、予想通りに充分に有効に作用する試製品が得られた。

4) ビニルアニソールの合成と重合 酸性油から合成樹脂、特に熱可塑性のビニル樹脂を得る目的で研究を行つたが、純フェノールでは目的を達するのに反し酸性油から誘導した物質は重合性がなかつた。

これまで未解決のままに残されていた低温タール酸性油について行つた研究はやはりその半数は失敗の記録であつた。しかし僅かながらの新発見と新用途の見通しが与えられたことがわれわれの小さな喜びである。

この研究は宇部興産株式会社の委託研究並びに文部省科学研究費によつたもので、ここに謝意を表す。研究に便宜を与えられた永井教授、発表を許可された宇部興産大山剛吉博士にお礼を申上げる。(1952. 6. 18)

文献 1) D. R. Stevens, *Ind. Eng. Chem.* 35, 655 (1943)
U.S.P. 2,297, 588 (1942)

2) 石井義郎・西山美富子, 油化誌, 1, 投稿中 (昭 27)