衛生化学
EISEI KAGAKU
34 (4) 350-358 (1988)

鮮魚に使用されたモナスカス色素の確認

高槻圭悟, 鈴木 滋, 牛沢 勇, 庄子卓郎

宮城県保健環境センター

Confirmation of Monascus Pigment Colored on the Skin of Fresh Fishes

KEIGO TAKATSUKI, SHIGERU SUZUKI, ISAMU USHIZAWA

and TAKURO SHOJI

Miyagi Prefectural Institute of Public Health and Environment,

4-7-2, Saiwai-cho, Sendai 983, Japan

(Received January 25, 1988)

A method for the confirmation of monascus pigment colored on the skin of fresh fishes was developed. A fish sample was extracted once with methanol at room temperature (30 min), and the extract or its condensate was checked for monascus pigment by visible absorption spectrometry, green fluorescence after reaction with ammonia and acetone, and thin layer chromatography. The extract which seemed to contain monascus pigment was further examined by liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). On the liquid chromatogram using two eluants successively, monascus pigment showed a characteristic peak to both visible and fluorescent detection, which was a clear indication of monascus pigment. Complex peaks appeared on the GC-MS total ion chromatogram, but the constituents of monascus pigment were identified by the mass spectra of these peaks, which could be used to confirm monascus pigment.

Keywords—red fish; monascus pigment; TLC; liquid chromatography; GC-MS

緒 言

近年天然着色料の使用量は増加の傾向にあり、タール系合成着色料を凌いでいる。昭和56年からは野菜・食肉・鮮魚介類等の生鮮食品に対して天然着色料の使用が禁止された。¹⁾ アカウオは北太平洋で捕獲されるメバル類の赤色底魚類の総称であるが、この冷凍魚の表皮の赤色を鮮やかにするため、天然着色料モナスカス色素が使用された事例が発生した。冷凍魚類は鮮魚介類として取り扱われるため、²⁾ この着色は食品衛生法違反である。モナスカス色素は紅麹菌の産出する赤色色素であり、古くから中国やマレーシア方面で食品の着色に利用されて来た。^{3a)} 日本に於いても紅麹菌が赤色日本酒の醸造に利用され、⁴⁾ 近年では食品の着色に使用する添加物用として、工業的に菌が培養されてモナスカス色素が生産されるに至っている。この着色成分の構造に関しては、1959年末から1960年代にかけて黄色、赤色及び赤紫色色素の構造が明らかにされた⁵⁾ (Fig. 1)。赤色色素である rubropunctatin 及び monascorubrin は、そのピラン環

の酸素原子が極めて反応性に富み、容易にアミノ化合物と反応して窒素に置換されることが知られている。^{5a,c)} このアミノ化合物としては培養液中のアミノ酸、アミン、アミノ酸、ペプチド、タンパク質、核酸等が考えられ、食品に添加された場合には食品中の同様の成分とも反応すると考えられる。培養条件や色素の抽出法の違いによりアミノ化合物との反応生成物はかなり変化すると考えられる。

モナスカス色素の分析法に関しては、各色素成分の単離法並びに色素とタンパク質の結合体の推定構造に関する報告^{6a)} や単離した色素成分を標準として使用した定量法^{6b)} の報告があるが、実際に食品に添加物として使用されているモナスカス色素は非常に複雑な混合物であり、Fig. 1の色素成分を単離することは操作が煩雑となり実用上困難であった。また魚肉ねり製品中のモナスカス色素の検出についての報告⁷⁾ では、定性に薄層クロマトグラフィーが使用されているのみである。

鮮魚類の表皮の着色に使用されたモナスカス色素につ

Fig. 1. Chemical Structures for Monascus Pigment

いて食品衛生法違反として処置するためには、色素を確実に同定する必要がある。そこで薄層クロマトグラフィー、蛍光反応、可視部吸収スペクトル、高速液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー-質量分析法を並用することにより、モナスカス色素の確実な同定を可能とした。

実験方法

1. 試料 市販品の非着色アカウオ並びにモナスカス色素により表皮の着色されたアカウオを用いた。

2. 試薬 モナスカス色素——a) 食品添加物試験用(和光純薬製), b) モナスレッド, c) モナスレッドL(以上アイゼン社製), d) サンレッド MA, e) サンレッド MR(以上三栄化学製)。

薄層板——シリカゲル(Art. 5724), ポリアミド(Art. 5557), セルロース(Art. 5716), RP-18(Art. 13724), シラン処理シリカゲル(Art. 5747)(以上 Merck 社製)。

カラムクロマトグラフ用シリカゲル——Art. 7734(Merck 社製)を140°C, 3時間活性化して使用。

ガスクロマトグラフ用カラム充填剤——5% OV-101(Chromosorb WHP, 80—100 メッシュ)(Hewlett-Packard 社製)。

ガスクロマトグラフ用カラム充填剤 シリル化剤——Silyl-8(Pierce 社製)。

3. 装置 1) メンブランフィルター——ポアサイズ 0.45 μm(HA 型, 径 13 mm, セルロース混合エステル製)及び 0.5 μm(FH 型, 径 13 mm, テフロン製)を Swinnex フィルターホルダー sx 0001300 にセ

ットして使用した(以上日本ミリポア製)。

2) 分光光度計——MPS 5000(島津製作所製)。

3) 高速液体クロマトグラフ——510型ポンプ, U 6 K ユニバーサルインジェクター(以上ウォーターズ製), UVIDEK 100-VI 型紫外可視部検出器, FP-210 型蛍光検出器(以上日本分光製), 3066 型ダブルペンレコーダー(横河電機製)。

4) 高速液体クロマトグラフ用カラム——Radial Pak C₁₈ カラム(8 mm i.d.×10 cm, 平均粒径 10 μm)を Z 型加圧モジュールにセットして使用した(以上ウォーターズ製)。

5) ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)——LGC-20K ガスクロマトグラフを全ガラス製一段ジェットセパレーターを経て JMS-D 300 型二重収束質量分析計に接続。JMA-3100 mass data analysis system を使用した(以上日本電子製)。キャリアーガスにヘリウムを使用した。

6) ガスクロマトグラフ用カラム——ガラスカラム(2 mm i.d.×50 cm)(日本電子製)に 5% OV-101(Chromosorb WHP, 80—100 メッシュ)を充填し, 340°C で 5 時間調整後, 150°C, 窒素流速 60 ml/min の条件で Silyl-8, 50 μl をカラムに注入しこの条件に 1 時間保ってシリル化を行ったものを使用した。

4. 抽出 試料の魚は頭部及び内臓を除去した形態のものが多く、この形態のままステンレスパット等の底の広い容器に並べ、半身が浸る程度にメタノールを加える。5—10分毎に魚体を裏返し、容器を軽く振とうする。室温で30分間抽出し、抽出液をひだ折汚紙を通して

汚過する。モナスカス色素が使用された試料の場合には、この汚液が赤色に着色しているのを明らかに視認できる場合が多く、このまま可視部吸収スペクトルの測定並びにアンモニア水-アセトンとの反応による緑色蛍光を調べる。汚液の色がかなり薄く淡とう色の場合には、ロータリーエバポレーターを用いて5—10倍に濃縮し、沈殿をメンブランフィルター (0.45 μm , HA 型) で除去後上記の測定を行う。濃縮しすぎると色素成分も沈殿するので、濃縮の程度に注意する必要がある、溶液の赤色が視認できれば十分である。

5. 可視部吸収スペクトル並びにアンモニア-アセトンによる蛍光反応 4. で得た抽出液又はその濃縮液を用いて可視部吸収スペクトルの測定を行う。沈殿又は濁りがみられる場合にはメンブランフィルター (0.45 μm , HA 型) を通したロ液について測定する。また 10 ml 試験管に抽出液 1 ml を分取し、アンモニア水 2 ml 及びアセトン 1 ml を加え、50°C に 1 分間加熱する。モナスカス色素が存在する場合には赤色が消失するとともに、自然光によって緑色蛍光が観測される。

6. 薄層クロマトグラフィー並びに高速液体クロマトグラフィー 4. で得た抽出液について 5. の測定後、溶媒を留去して約 1/3—1/4 容とする。泡立ちが激しく突沸が起こるときは、*n*-ブタノール 10 ml を加えておく。残留溶液に 3 倍量の水を加えジクロロメタンを用いて 2 回抽出し、抽出液をひだ折汚紙で汚過後約 1 ml に濃縮する。メンブランフィルター (0.5 μm , FH 型) で汚過し、汚液を薄層クロマトグラフィー並びに高速液体クロマトグラフィー用試験液とする。薄層クロマトグラフィーの展開条件は Table I に記したものをを用いる。高速液体クロマトグラフィーは Table II に記した条件を用いて測定する。溶離液 1 を用いて 50 分間溶出させた後、溶離液 2 に切替え更に 40 分間溶出させる。次の試験液は、溶離液を 1 に戻して 20 分間程度運転し装置が安定してから注入を行い、以下同様に繰り返す。

7. ガスクロマトグラフィー-質量分析法 内径 15 mm のガラス製カラム管にシリカゲル 8 g を乾式充填し、上に無水硫酸ナトリウム 2 g を積層する。クロロホルム 20 ml で洗浄後高速液体クロマトグラフィー用試験液の残りを負荷し、クロロホルム 50 ml で溶離させフラクション 1 とする。次いでクロロホルム-メタノール (9:1) 100 ml, クロロホルム-メタノール (1:1) 100 ml を用いて溶出させ、それぞれフラクション 2 及び 3 とする。フラクション 1 及び 3 を 0.5 ml に濃縮し、ガスクロマトグラフィー-質量分析用試料とする。Table III の測定条件に設定し、perfluorokerosene を標準とし

TABLE I. Thin Layer Chromatographic Conditions

No.	Plate for chromatography	Developing solvent
1	SiO ₂	CHCl ₃ -MeOH-HCOOH (9:1:0.1)
2	SiO ₂	<i>n</i> -BuOH-AcOH-H ₂ O (3:1:1)
3	RP-18	MeOH-H ₂ O-HCOOH (8:2:0.2)
4	Polyamide	MeOH
5	Cellulose	acetone-0.1 N HCl (1:3)
6	Silanized silica	CHCl ₃ -MeOH-HCOOH (9:1:0.1)

TABLE II. Liquid Chromatographic Conditions

Column	Radial Pak C ₁₈
Eluant 1	MeOH-H ₂ O-AcOH (60:40:5)
Eluant 2	MeOH
Flow rate	1.0 ml/min
Visible detector	490 nm
Fluorescence detector	λ_{ex} 350 nm, λ_{em} 516 nm

TABLE III. Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Conditions

Injector temperature	300°C
Column temperature	100°C 5 min, 100—250°C 15 min, 250°C 5 min, 250—300°C 5 min, 300°C 10 min
Carrier gas flow rate	40 ml/min (helium)
Separator temperature	300°C
Ionization potential	70 eV (positive ion mode)
Ionization current	300 μA
Ion multiplier	140
Scanning mass range	100—600 <i>m/z</i>
Scanning time	2 s

て質量分析計の質量数 (*m/z*) の校正を行う。フラクション 1 及び 3 のトータルイオンクロマトグラムを測定し、各ピークのマススペクトルを得る。

結果と考察

1. 抽出法

構造の判明している色素成分 (Fig. 1) はエーテル可溶性であるが、実際に添加物として使用されているモナスカス色素製品は、水溶性化合物を多く含み、エーテル抽出を行っても抽出される着色成分は極く微量であった。モナスカス色素の市販製品を用いて抽出溶媒を検討したところ、ジクロロメタン、クロロホルム、アセトンでは溶解度が低く、エタノール、メタノールが良好な溶

Fig. 2. Visible Spectra

- (a)(c)(e): Monascus pigment from different manufacturers, which are described in the text.
 (f): Extract from a colored fish (akauo).
 (g): Extract from a non-colored fish (exhaustively extracted).
 (h): Extract from a non-colored fish (extracted using the proposed method in this report).

解度を示した。沸点が低く濃縮が容易なメタノールが抽出溶媒として最も適当であった。抽出法として初めは魚体から皮部をむきとり、メタノール抽出を2-3回行う方法を用いたが、この方法では皮の裏側に付着してくる肉質部分からの抽出物が多く、後の操作や定性の妨害となることが分った。また2, 3回目の抽出液には魚が本来含有している色素成分が抽出されて来て、モナスカス色素の確認を困難にすることが分った。したがって抽出法としては魚体そのままをメタノールに浸漬し、表皮からのみ抽出されるようにした。抽出時間も室温30分とし回数も1回として妨害物質が共抽出されるのを極力防ぐようにした。この方法により着色された色素の確認に必要な量は抽出することができた。

2. 可視部吸収スペクトル

モナスカス色素の市販製品3種類のメタノール溶液の可視部吸収スペクトルを Fig. 2 に示した。製品はそれぞれ a) 食品添加物試験用 (和光純薬製), c) モナスレッド L (アイゼン社製), e) サンレッド MR (三栄化学製) である。このように製品により吸収スペクトルに若干の差がみられ、吸収極大の位置が a) 493 nm, c) 489 nm, e) 495 nm といくらか異なっている。また 420 nm にみられる肩の吸収強度も異なっている。各製品とも非常に複雑な成分から成る混合物であるが、その成分組成にも違いがあることを示している。したがって魚表皮からの抽出液の吸収スペクトルを測定し、これと比較する標準としてのモナスカス色素のスペクトルは、上記の製品による差異を考慮に入れて何種類の製

品のスペクトルを用いる必要がある。Fig. 2-(f) はモナスカス色素によって着色されたアカウオからの抽出液のスペクトルの1例であり、この場合には Fig. 2-(a) のスペクトルと良く一致している。Fig. 2-(g) は無着色アカウオの表皮をむいてメタノールで3回抽出した場合の抽出液の吸収スペクトルであり、アカウオの表皮の色素成分のものであると思われる。薄層クロマトグラフィーを行った結果ではこの天然色素は複数成分を含んでおり、吸収極大の位置はカロチノイド系色素と一致している。赤色魚類の表皮にはカロチノイド色素が含まれていることが知られており、海産赤色魚類 (マダイ, チダイ, パラハタ等) では表皮にアスタキサンチン, ツナキサンチン, ルテイン等のカロチノイド色素が含まれていることが文献記載されている⁹⁾ ことから、このアカウオ表皮から抽出された色素はカロチノイド系と推定される。

魚皮の着色の有無を検査するため、実験方法4.に従い魚体そのままにメタノールを加え室温30分、1回抽出を行った場合、無着色のアカウオでは Fig. 2-(h) のスペクトルが得られ、魚皮が有している天然色素成分は全く抽出されず、モナスカス色素確認の妨害となることはなかった。

アンモニア-アセトンによる反応は日本食品添加物連合会の天然食品添加物規格・確認試験⁸⁾⁾に従ったものである。モナスカス色素を用いた実験では、各社の製品とも赤色が消失するとともに自然光下で緑色蛍光が認められた。着色されたアカウオからの抽出液の場合にも同

Fig. 3. Thin Layer Chromatograms of Monascus Pigment

Sample: standard monascus pigment (Wako Pure Chemicals Co.). The numbers indicate the conditions in Table I. The arrow indicates the most characteristic spot of monascus pigment.

様に赤色が消失するとともに自然光下で緑色蛍光を観察することができた。しかし無着色魚からの抽出液は、この報告に記した方法によればほとんど無色から淡黄色であり、アンモニア-アセトンとの反応においても緑色蛍光は認められなかった。以上からアンモニア-アセトンによる反応によってモナスカス色素の使用が推定できることが分った。なお色素濃度が高い場合には抽出液にも蛍光が認められた。

3. 薄層クロマトグラフィー

薄層クロマトグラフィーの条件は Table I に記したが、モナスカス色素が複雑な混合物であるため、いずれの条件を用いてもテーリングの多い複雑なクロマトグラムが得られた。Fig. 3 は食品添加物試験用モナスカス色素（和光純薬）を用いて Table I の条件で展開して得られたクロマトグラムの 1 例である。各スポットは色により視認できるもののみである。シリカゲル薄層を用いクロロホルム-メタノール-ギ酸（9:1:0.1）で展開した Fig. 3-(1) が最も良好であった。しかしこの条件を用いても得られたクロマトグラムは各社の製品によっても異なり一致はしていないが、Fig. 3-(1) の矢印に示したクロマトグラム最上部のスポットが、各社の製品に共通して観測され、モナスカス色素の確認に有効であった。

同一の色素製品であっても、アカウオ表皮に着色後抽出されたものは、薄層クロマトグラムのパターンが変化することも観察された。Fig. 4-(1) は食品添加物試験用モナスカス色素（和光純薬製）をそのまま展開したもの（条件は Table I-1）である。Fig. 4-(2) は同一物をエタノール溶液として筆でアカウオ表皮（無着色であることを確認したロットのもの）に着色し、 -20°C に 1 週間

Fig. 4. Thin Layer Chromatograms of Monascus Pigment

(1): Standard monascus pigment (Wako Pure Chemicals Co.).

(2): Standard monascus pigment (Wako Pure Chemicals Co.) after being colored on a fish skin, stored in a freezer, and extracted.

Plate: SiO_2 , eluant: CHCl_3 -MeOH- HCOOH (9:1:0.1).

The arrows indicate the most characteristic spot of monascus pigment.

保存後抽出したものである。Fig. 4-(1) と (2) ではクロマトグラムにかなり差がみられ、色素成分が変化したか又は薄層の展開に魚由来の成分が影響を与えたことが考えられる。しかし Fig. 4 のクロマトグラム最上部のスポット（矢印で示したもの）は双方に共通しており、他のモナスカス色素によって表皮が着色されたアカウオ検体の抽出液のすべてにみられたことから、モナスカス色素の特徴として確認に利用できると考えられる。なおモナスカス色素には蛍光性物質が含まれ、紫外線（360 nm）照射により薄層上に青色蛍光スポットがみられた。Table I-1 の条件では $R_f 0.7$ に観察され、このスポットもモナスカス色素の判定に利用できると思われる。以上のようにモナスカス色素の市販製品が複雑な組成を有し、製品によって薄層クロマトグラムのパターンが異なり、魚皮への着色後もパターンが元のものとは異なることが確認を困難にしている。しかしカルミン酸、ラッカイン酸、カロチノイド系色素等の赤色天然着色料や合成着色料とは、薄層クロマトグラフィーにより明確に識別することができた。

Fig. 5. Liquid Chromatograms of Monascus Pigment

(a)–(e): Monascus pigment from different manufacturers, which are described in the text. Conditions are in Table II. Solid line: visible detection, dotted line: fluorescent detection. The arrows indicate the eluant change from MeOH-H₂O-AcOH (60:40:5) to MeOH.

4. 高速液体クロマトグラフィー

可視部検出器の波長は吸収の最も強い 490 nm に設定した。蛍光検出器の波長については分光蛍光光度計を用いて最大強度を与える励起波長 (350 nm), 蛍光波長 (516 nm) を決定し, これを用いた。当初は溶離液 1 のみを用いて高速液体クロマトグラフィーの測定を行ったため Fig. 5 矢印までのクロマトグラムが得られた。可視部, 蛍光両検出器とも複雑なクロマトグラムとなり, しかも a)–e) の各製品によっても違いがみられた。着色されたアカウオからの抽出液も類似のクロマトグラムを示したが, どれかの製品のクロマトグラムと完全に一致することはなく, したがってモナスカス色素の存在は容易に推定できるが, 確認の手段としては確実性に問題が残ると考えられた。しかし溶離液 1 を用いてピークが溶出し終わった後 (50 分後) 溶離液 2 に切替えると (Fig. 5 矢印の位置で溶離液を切替), 切替後約 12 分後に両検出器に同時に強いピークが現れることが分った。これは必ずしも単一成分ではないと考えられるが, 可視部, 蛍光両検出器に同時に観測されるため, モナスカス色素確認の手段として有用であると考えられる。Fig. 6-(1) は着色されたアカウオからの抽出液であり, 溶離液 1 で複雑でブロードなクロマトグラムが得られた後, 溶離液 2 に切替え (Fig. 6 矢印) 両検出器に強いピークが出現し

てモナスカス色素が着色に使用されたことを示している。それに対して Fig. 6-(2) は非着色魚からの抽出液であり, Fig. 6-(1) と同様に濃縮したものであるが, 両検出器に Fig. 6-(1) のような強いピークが現れることはなく, 着色された場合とは明確に判別することができた。

5. ガスクロマトグラフィー-質量分析法

マススペクトルによるモナスカス色素の確認は確実な同定の手段と考えられる。Fig. 1 に示した構造が判明している色素成分は, いずれも GC-MS による測定が可能と考えられる。市販のモナスカス色素製品, 食品添加物試験用 (和光純薬製), モナスレッド (アイゼン社製), サンレッド MR (三栄化学製) からの色素成分の単離を試みた。文献⁵⁾によれば Fig. 1 に示した黄色・赤色・赤紫色色素はいずれも温エーテルに可溶であるが, 上記の市販色素類の沸とうエーテルによる抽出では, 抽出される成分は極く少量であり抽出液の色も淡黄色を示すのみであった。またカラムクロマトグラフィーによる精製も試みたが, 非常に複雑な成分が含まれているため, 色素成分を単離して確認することは困難であり, 操作が複雑となって日常分析の手段とはなり得ないと考えられた。そこで複雑な混合物のまま GC-MS 測定を行い, Fig. 1 の色素成分の検索を行うことを試み

Fig. 6. Liquid Chromatograms of Fish Extract

(1): Extract from a colored fish.

(2): Extract from a non-colored fish.

Conditions are in Table II. Solid line: visible detection, dotted line: fluorescent detection. The arrows indicate the eluant change from MeOH-H₂O-AcOH (60:40:5) to MeOH.

Fig. 7. Total Ion Chromatograms of Monascus Pigment

(a)(c)(e): Monascus pigment from different manufacturers, which are described in the text.

Conditions are in Table III.

Fig. 8. Mass Spectra of the Peaks in Fig. 7

The peak numbers are the same as described in Fig. 7.

Fig. 9. Mass Spectra of the Peaks in Fig. 7
The peak numbers are the same as described in Fig. 7.

た. 使用した GC-MS 装置の最短カラム (50 cm 長) を使用し昇温の条件で溶出するすべてのピークについてマススペクトルを測定した. トータルイオンクロマトグラムは複雑なパターンを示し市販の各製品によっても異なっていて, 保持時間の一致から成分の同定を行うのは困難であった (Fig. 7-(a),(c),(e)). またマススペクトルから Fig. 1 に示した色素成分と考えられるピークを検索したが明確な結果は得られなかった. しかし各モナスカス色素製品のトータルイオンクロマトグラム上のピークのマススペクトルを比較すると, Fig. 7 の数字を記した各ピークは, Fig. 8, 9 の同一番号のマススペクトルを示し, このことから同一物質であることを確認できることが分った. アカウオ表皮からの抽出液について GC-MS 測定を行い, 上記のモナスカス色素製品に含まれる成分のマススペクトル (Fig. 8, 9) に一致するマススペクトルを与える物質を確認できれば, モナスカス色素によって着色されたことが判明する. 着色されたアカウオ表皮からの抽出液を濃縮して GC-MS 測定を行い, 得られたトータルイオンクロマトグラムは Fig. 10-(a) である. 魚由来の成分が色素成分と同一時間帯に溶出するが, マススペクトルの比較により No. 2 と 3 のピークが色素成分であり, Fig. 8 の No. 2 と 3 にそれぞれ一致することが分った. シリカゲルカラムによる精製を行ったところ, フラクション 2 には魚成分が主に溶出し

Fig. 10. Total Ion Chromatograms of Extract from a Colored Fish

(a): Crude extract from a colored fish.
(b)(c): Fractions of crude extract from a colored fish on silica gel column chromatography. The fraction 1 (b) was eluted with CHCl_3 , the fraction 2 with CHCl_3 -MeOH (9:1), and the fraction 3 (c) with CHCl_3 -MeOH (1:1).

Conditions are in Table III.

ていたが、フラクション1と3 (Fig. 10-(b),(c)) について No. 2, 3, 8 のピークのマススペクトルが色素に含まれる成分のマススペクトル (Fig. 8, 9) と一致することが分った。以上からモナスカス色素による着色が行われたことを確認することができた。

ま と め

鮮魚の表皮に着色されたモナスカス色素の確認法を検討した。魚体のまま表皮から室温30分間メタノール抽出を1回行い、妨害物質の共抽出を防いだ。モナスカス色素は抽出液又はその濃縮液の可視部吸収スペクトル、フロンニア水-アセトン反応による緑色蛍光、薄層クロマ

トグラフィーなどにより推定できた。更に抽出液のジクロロメタン-水分配後ジクロロメタン層を濃縮し、2種の溶離液を用いた高速液体クロマトグラフィーにより可視部・蛍光両検出器に現れる顕著なピークを目印としてモナスカス色素の識別が容易にできることが分った。またガスクロマトグラフィー-質量分析法を用いてモナスカス色素に含まれる成分のマススペクトルを得ることにより、モナスカス色素を確認することができた。以上の方法の結果を総合してモナスカス色素の確実な同定が可能となった。

引 用 文 献

- 1) 厚生省告示第116号, 1981年6月10日.
- 2) 厚生省通達 環乳第67号, 1963年9月7日.
- 3) a) 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,” 光琳, 東京, 1979. pp.444—458; b) *Idem, ibid.*, p.635.
- 4) 北原覚雄, 村田卯一, 醗酵工誌, **32**, 473 (1954).
- 5) a) E.J. Haws, J.S.E. Holker, A. Kelly, A.D.G. Powell, A. Robertson, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3598; b) B.C. Fielding, E.J. Haws, J.S.E. Holker, A.D.G. Powell, A. Robertson, D.N. Stanway, W.B. Whalley, *Tetrahedron Lett.*, **1960**, 24; c) B.C. Fielding, J.S.E. Holker, D.F. Jones, A.D.G. Powell, K.W. Richmond, A. Robertson, W.B. Whalley, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 4579; d) S. Kumasaki, K. Nakanishi, E. Nishikawa, M. Ohashi, *Tetrahedron*, **18**, 1171 (1962); e) Y. Inoue, K. Nakanishi, H. Nishikawa, M. Ohashi, A. Terahara, S. Yamamura, *Tetrahedron*, **18**, 1195 (1962).
- 6) a) 石綿 肇, 渡辺美知子, 谷村顕雄, 食衛誌, **15**, 36 (1974); b) 石綿 肇, 谷村顕雄, 食衛誌, **17**, 153 (1976).
- 7) 平田恵子, 荻原 勉, 天川映子, 大西和夫, 食衛誌, **24**, 1 (1983).
- 8) 田中淑人, “水産動物のカロテノイド,” 水産学シリーズ 25, 日本水産学会編, 恒星社厚生閣, 東京, 1978, p.18.