TABLE IV Antioxidative Activities of BHT and Its Oxidation Products

Compounds	$t-t_0/t_0$	$t-t_0/t_{\text{BHT}}-t_0$
BHT	1.72	1.00
BE	1.10	0.64
SQ	0	0
BHT-alc	0.97	0.56
BHT-ald	0	0
BQ	0.39	0.23

 t_0 : induction period of control soybean oil t : induction period of soybean oil containing antioxidant t_{BHT} : induction period of soybean oil containing BHT

いて生成され、大豆油中において残存 BHT と協力的に酸化防止作用を示すと考えられる。

要 約

1. BHT を添加した大豆油を紫外線照射した場合、その BHT は酸化防止剤として油脂の酸化を阻止しながら

ら消費されて行く。BHT が消費しつくされると油脂の酸化は急激に進行する。

2. BHT が酸化分解される過程において BE, BQ, SQ, BHT-alc, BHT-ald の生成が認められる。

3. BHT の酸化生成体である BE, BHT-alc および BQ はそれぞれ BHT の 64%, 56%, 23% の酸化防止力を有している。

文 献

- 1) R. H. Anderson, T. E. Huntley : J. Am. Oil. Chemists' Soc., **40**, 349 (1963).
- 2) S. L. Cosgrove, W. A. Water : J. Chem. Soc., **1951**, 388
- 3) 藤崎辰次 : 日本化学誌, **77**, 733 (1956).
- 4) M. Akagi, I. Aoki : Chem. & Pharm. Bull., **10**, 101 (1962).
- 5) C. F. Allen, D. M. Burness : U. S. P. **2**, 657, 222.
- 6) 呉地伝夫, 加藤昌広, 荻野喜文 : 衛生化学, **10**, 247 (1964).
- 7) 野上寿, 岩崎由雄 : 薬剤学, **20**, 257 (1960).
- 8) 野上寿, 岩崎由雄 : 薬剤学, **21**, 42 (1961).

食品の保存料, 人工甘味料等の衛生化学的研究 VI^{*1}ニトロフラン化合物の薄層クロマトグラフィーによる検出^{*2}菰田 太郎^{*3}, 竹下 隆三(国立公衆衛生院 衛生薬学部^{*4})Studies on Food Additives (Food Preservatives, Artificial Sweeteners, etc.). VI^{*1}Detection of Nitrofurans Derivatives by Thin-layer Chromatography.^{*2}Taro Komoda^{*3} and Ryuzo Takeshita(The Institute of Public Health^{*4})

Some nitrofurans derivatives used for food and drug in Japan were separated by thin-layer chromatography on both silica gel and aluminum oxide. Ether-acetone (3:2) is used as the solvent system for silica gel plates and acetone for aluminum oxide plates. The spots were detected in ultraviolet light and with a color reagent of sodium hydroxide. The tables of R_f values and the minimum amount of the derivatives detected were given.

The method serves as an accurate qualitative determination of the nitrofurans derivatives, either singly or in mixtures.

(Received May 8, 1967)

*1 第5報 食衛誌 **3**, 382 (1962)

*2 本研究は日本薬学会第83年年会で発表

*3 現在: ライオン歯磨株式会社, 東京都墨田区厩橋

1~2

*4 東京都港区芝白金台町1-39: 1, Shirokanedai-machi, Minato-ku, Tokyo.

ま え が き

さきに著者らは、食品添加物として指定されていたニトロフラズンおよびニトロフリルアクリル酸アミドをろ紙クロマトグラフィーにより食品中から検出する方法を報告した¹⁾。

これら両者のニトロフラン化合物は現在食品添加物から削除されたが、ニトロフラズンは医薬品として用いられており、その他ニトロフラン化合物にフラズリドン、ニトロフランチン、ジヒドロオキシメチルフラトリジンおよびグアノフラシンが使用されている。これらニトロフラン化合物を分離同定するには、ろ紙クロマトグラフィーより展開時間が短く、分離能のすぐれた薄層クロマトグラフィーの利用が最も便利であると考え、グアノフラシンを除いたこれら医薬品およびニトロフリルアクリル酸アミドについて薄層クロマトグラフィーを行った。

吸着剤はシリカゲルおよびアルミナを用い、展開溶媒は前者の場合にエーテルとアセトンの混合液またはベンゼンとアセトンの混合液を用い、後者の場合はアセトンを用いた。ここに使用したニトロフラン化合物はシリカゲルにより分離検出することができるが、アルミナの利用により同定を容易にすることができる。

実 験 方 法

〔試料〕 試料に用いたニトロフラン化合物は、TABLE I に示す5種のもので、おのおのジメチルホルムアミドおよびエタノールより再結晶し、10mgをアセトン5 ml に溶かした。

〔試薬〕

吸 着 剤 1) シリカゲル (ワコーゲル B-5) 和光純薬製

2) アルミナ (塩基性) Woelm 社製

展開溶媒 1) エーテル-アセトン (3:2)

2) ベンゼン-アセトン (3:2)

3) アセトン

発 色 液 10%水酸化ナトリウム溶液

〔薄層の調製〕 シリカゲルの薄層はシリカゲル30 g に蒸留水 65 ml を加え、またアルミナの薄層はアルミナ35 g に蒸留水 45 ml を加えてペーストとしアプリーケーター (矢沢製作所製) を用いて 300μ の薄層を調製する。おのおの110°で1時間乾燥し乾燥剤を入れた保存箱に入れて貯え、水分を吸収した薄層は再度上記の乾燥条件で活性化を行なえば使用できる。

〔操作〕 常法により試料溶液をシリカゲルまたはアルミナ薄層に塗布し展開する。展開は層開槽 (直径7 cm, 高さ29cm) を用い、内壁にろ紙を巻き展開溶媒を入れてから10分間飽和後展開する。展開温度は15°±2で行ない、展開距離は約10cmとした、展開後紫外線照射灯 (3650 Å) による観察と10%水酸化ナトリウム溶液の噴霧による呈色を観察した。

結果および考察

1) シリカゲルの薄層クロマトグラフィーについて。シリカゲルの薄層で展開溶媒にエーテル-アセトン (3:2) またはベンゼン-アセトン (3:2) を用いて TABLE I に示した5種類のニトロフラン化合物について Rf 値を求めたところ TABLE II に示す結果を得た。このうち NFA と NFAO との分離は、展開溶媒としてエーテル-アセトン系を用いたとき、両者溶媒の配合比により変動を起し、アセトンの含有量が大きくなると NFAO の方が Rf 値が大きくなる。またエーテルの代りにベンゼンを用いても同様に NFAO の方が Rf 値が大きくなり、NFA と NFAT および NFAO と NFAH の分離が良好でない。

また各化合物の 0.1~30 μg を薄層に塗布し展開後紫外線下および発色液による色調および検出感度をしらべ

TABLE I Nitrofurane Compounds

	Compound		Constitutional formula
Nitrofurazone	5-Nitro-2-furaldehyde semicarbazone (NFS)		
Nitrofurylacrylamide	5-Nitro-2-furylarylamide (NFA)		
Furazolidone	N-(5-nitro-2-furfurylidene)-3-amino-2-oxazolidone (NFAO)		
Nitrofurantoin	N-(5-nitro-2-furfurylidene)-1-aminohydantoin (NFAH)		
Dihydroxymethyl-furatrizine	3-Di(hydroxymethyl)amino-6-(5-nitro-2-furyl-ethyl)-1,2,4-triazine (NFAT)		

た (TABLE III)。これらニトロフラン化合物の検出感度はきわめて良好で 0.1~0.5 μg で十分確認でき, NFAT は 0.1 μg 以下でも検出が可能である。また NFAT は 5 μg 以上でテーリングを起こすので分離検出はむしろ微量の方が望ましいと考えられる。

2) アルミナの薄層クロマトグラフィーについて。

アルミナの薄層は 110°C で乾燥させた程度の活性度のもので, 展開溶媒にアセトンを用いて展開し Rf 値をしらべた (TABLE II)。

NFS と NFAT の分離は良好とは言えないが, シリカ

TABLE II Rf Values of Nitrofuran Compounds

Compound	TLC Plate Solvent System	Silika Gel		Aluminum Oxide
		Ether-Acetone (3:2)	Benzene-Acetone (3:2)	Acetone
N F S		0.19	0.10	0.09
N F A		0.33	0.19	0.40
NFAO		0.36	0.36	0.61
NFAH		0.57	0.36	0.01
NFAT		0.34	0.21	0.11

TABLE III Detection of Nitrofuran Compounds on Silica Gel Plate.

Compound	Detection	Colour	Sensitivity (μg)									
			0.1	0.2	0.5	1	2	5	10	20	30	
N F S	UV light	Orange	—	—	+	+	+	++	+++	tailing		
	NaOH	Yellow Brown	—	—	+	+	+	++	+++			
N F A	UV light	Absorption	+	+	++	++	++	+++	+++	+++	tailing	
	NaOH	Yellow Brown	—	—	+	+	++	+++	+++	+++		
NFAO	UV light	Absorption	—	—	+	+	++	++	tailing			
	NaOH	Yellow Brown	—	—	—	+	+	++				
NFAH	UV light	Absorption	—	—	—	+	+	++	tailing			
	NaOH	Yellow	—	+	+	++	++	+++				
NFAT	UV light	Yellow Fluorescence	+	+	+++	+++	+++	tailing				
	NaOH	Yellow	+	+	+++	+++	+++					

Signs indicate the grade of spots observed on thin layer chromatograms.

— invisible, + clear, ++ fairly clear, +++ very clear

ゲル薄層で分離が容易でない NFA と NFAO の分離はきわめてよい結果が得られた。

以上 1) および 2) の結果からシリカゲルの薄層では 5 種類のニトロフラン化合物を 1 種の展開溶媒のみで分離することはむずかしく, NFA と NFAO および NFA と NFAT との分離は展開溶媒 2 種を用いるか, またはアルミナの薄層を用いるとよいことがわかった。

この薄層クロマトグラフィーを利用して, 医薬品製剤中のニトロフラン化合物の分離検出が容易に行なえると考えられる。

文 献

- 1) 孤田太郎, 竹下隆三, 白石慶子: 食衛誌, **3**, 288 (1962)。