食品添加物の光分解に関する研究 (第1報)

酸化防止剤 Butyl Hydroxy Anisole の ベンゼン中における光分解

(昭和 49 年 2 月 4 日受理)

三 原 翠* 近 藤 龍 雄* 田 辺 弘 也*

Studies on Photolysis of Food Additives (I)

Photolysis of Butyl Hydroxy Anisole in Benzene

Midori MIHARA, Tatsuo KONDO and Hiroya TANABE

(National Institute of Hygienic Sciences: 18-1, Kamiyoga 1-chome, Setagaya-ku, Tokyo)

Butyl hydroxy anisole (BHA) was irradiated in benzene using a low voltage mercury lamp (10 W) for 400 hr, affording 3,3'-di-*tert*-butyl-2,2'-di-hydroxy-5,5'-di-methoxy diphenyl (A), 2',3-di-*tert*-butyl-2-hydroxy-4',5-di-methoxy diphenyl ether (B), 3-*tert*-butyl-2-hydroxy-5-methoxy-diphenyl (C), 9-*tert*-butyl-7-methoxy-10-oxo benzo (3·4·a) bicyclo (3·1·3) nonane-3-en (D). The structures of these compounds were identified by IR, NMR, and mass spectra.

(Received February 4, 1974)

緒 言

我が国では現在 340 種近い食品添加物が許可されており、それらについての分析法や毒性に関しては多くの報告がなされている。しかし食品添加物は食品に添加された後、食品の保存中に光、酵素、湿度、温度、空気などによってその効力が減少したり、その分解生成物によっては有害な作用を与える可能性が考えられるが、それらについての研究は少ない^{1),2)}。

今回これらの観点から、油脂の酸化を防止する目的で広く使用されている酸化防止剤を取りあげ、主に紫外線による分解を検討した。

油脂は不飽和脂肪酸部分が酸化を受けやすく、ハイドロパーオキシドからカルボニル化合物、エポキシ体、ジハイドロパーオキシドなどを生成することが知られており³⁾、酸化防止剤はこれらの化合物への変化を阻止する目的で添加される。現在許可されている酸化防止剤は数種類あるが、繁用されているものは BHA (3-butyl 4-hydroxy anisole) と BHT (3,5-di-butyl 4-hydroxy toluene) であり、最近高価ではあるが加熱時に揮散しにくいトコフェロールの需要が高まっている。BHT の光分解については原納^{4)~6)}により詳しく報告されてお

り、また BHA については呉地⁷⁾により 3,3'-di-*tert*-butyl-2,2'-di-hydroxy-5,5'-di-methoxy diphenyl と 2',3-di-*tert*-butyl-2-hydroxy-4',5-di-methoxy diphenyl ether を生ずることが報告されている。

今回 BHT に比して毒性も低く⁸⁾、多く用いられている BHA について紫外線照射を行い、呉地⁷⁾の報告している前記二つの化合物のほかにも 2 種の分解物が得られ、その構造を明らかにしたので報告する。

実験の部

装置 紫外線照射装置: 大沢紫外線 NY-1 型 (低圧用, 波長領域 2537~3100 Å), NY-2 型 (高圧用, 3650~4500 Å)

ガスクロマトグラフ: 島津 GC-3AF 型 (FID)

IR: 日本分光 IR-S 型

NMR: 日本電子 C-60HL 型

Mass: 日本電子 01SG-02 型

試薬 カラム用シリカゲル (0.05~0.2 mm) Merck 社製

BHA-Wako (和光純薬化成品): ガスクロマトグラフィー (GLC) により不純物のピークのないことを確認した。もし不純物のある製品を使用する場合は石油エーテルより再結晶して用いる。

* 国立衛生試験所: 東京都世田谷区上用賀 1-18-1

有機溶媒は市販の特級品をそのまま用いた。ただしベンゼンだけは蒸留して用いた。

方 法

BHA 20 g を約10%のベンゼン溶液として低電圧紫外線照射装置(2537~3100 Å)を浸し、アルミハクで軽くふたをした後、約400時間室温で照射した。照射中に蒸発したベンゼンは適宜補った。照射溶液は濃縮して約18 gの残留物とし、石油エーテルに溶解させ不溶物はろ取した。石油エーテル可溶部分はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離し(シリカゲルは活性化せずそのまま用いた)、石油エーテル、石油エーテル—ベンゼン(2:1)、ベンゼンおよびエタノールで順次溶出し、各分画をそれぞれ Fig. 1 に示す条件下で GLC を行った。その結果このままでは単一物質に分かれていないため、石油エーテル分画、石油エーテル—ベンゼン(2:1)分画はそれぞれさらに小カラムを用いてカラムクロマトグラフィーを行い、フラクションコレクターで分取した。分取したものは GLC によって単一ピークであることを確認し、IR, NMR, Mass スペクトルを測定して構造決定した。はじめの石油エーテル不溶物もクロロホルムより再結晶し同様にスペクトルの測定を行った。

実験結果

400時間紫外線照射した BHA のベンゼン溶液のガス chromatogram を Fig. 1 に示す。

Fig. 1. Gas chromatogram of photolytic products from BHA in Benzene

GC condition, 5% Apiezon L on Gaschrom Q (60~80 mesh) i. d. 4 mm×1.5 m glass column; column temp., 215°C; carrier gas, N₂ 60 ml/min; detector, FID.

比較的大きなピークについて保持時間の長いものより図のようにA, B, C, D, Eの名称をつけ各分画成分を調べたところ、石油エーテル分画にはCおよびD、石油エーテル—ベンゼン分画にはA, B, およびE、ベンゼン分画にはAとEが検出され、エタノール分画にはなにも検出されなかった。石油エーテル不溶物はクロロホルムから再結晶すると融点223°の白色結晶となり GLC ではAと一致した。呉地⁷⁾は薄層クロマトグラフィーで同定を行っているので参考までに各分画の薄層クロマトグ

Fig. 2. Thin-layer chromatogram of photolytic products after column chromatography

Thin-layer plate, silica gel G₂₅₄ contained 13% gypsum; eluent of column chromatography fr. 1, petroleum ether; fr. 2, petroleum ether—benzene (2:1); Fr. 3, benzene; fr. 4, ethanol.

Fig. 3. NMR spectrum of compound C

Fig. 4. IR spectrum of compound C in liquid film

Fig. 5. Mass spectrum of compound C

ラムを Fig. 2 に示す。

次に単離した各成分の IR, NMR, Mass スペクトルより A, B については異地⁷⁾の単離した物質と一致した。B は黄色油状物であり結晶化には成功しなかった。これらの構造式を A, B に示す。

なお A の収率は約 10% であり分解物の中では最も生成が多かった。また E については原料の BHA であることを IR, GLC によって確認した。

C は黄色油状物であり, Fig. 3 に示すような NMR スペクトルを有する。

これを解析すると *tert*-butyl 基 (1.41 ppm, 9H), OCH₃ 基 (3.70 ppm, 3H), OH 基 (5.05 ppm, 1H) の存在があり重水処理により OH 基は消失する。芳香族プロトン領域では 6.57, 6.83 ppm に $J=3$ Hz でカップリングしているダブルレットがありこれはメタ置換体と推定される。7.37 ppm の 5H はシングレットであることからベンゼン核のモノ置換体と推定される。これらは Fig. 4 に示した IR スペクトルからも裏付けられ、モノ置換体の 770~700 cm⁻¹ の吸収が存在し、3600 cm⁻¹ に OH 基の伸縮振動による吸収が示される。Fig. 5 に示した Mass スペクトルより分子イオンピークは 256

m/e で高分解能スペクトルから分子量 256.1465 (計算値 256.1463) であるので分子式は C₁₇H₂₀O₂ となり C の構造は BHA と溶媒のベンゼンが結合したものと決定した。

D についても同様に Fig. 6 に示した NMR スペクトルより *tert*-butyl 基 (1.56 ppm, 9H), OCH₃ 基 (3.92 ppm, 3H), メタ置換基 (6.61, 6.83 ppm, ダブルレット 1H, 1H, $J=3$ Hz) の存在, 他のシグナルは H_{A2} (2.19 ppm, トリプレット, 2H, $J=4$ Hz), H_{B2} (2.62 ppm カルテット, 2H), H_C (3.50 ppm, ブロード, 1H), H_D (5.07 ppm, ブロード, 1H), H_E (5.87 ppm, ブロード, 1H), H_F (6.08 ppm ブロード, 1H) が存在する。これらの相互関係を調べるためデカップリングを行った

Fig. 6. NMR spectrum of compound D

Fig. 7. IR spectrum of compound D in liquid film

Fig. 8. Mass spectrum of compound D

結果, Fig. 6 に示すような関係が分かった。つまり H_{A2} は H_C と H_D のデカップリングによりトリプレットからダブルットに, H_{B2} は H_EH_F のデカップリングによりカルテットからダブルットに分かれた。これらより H_{A2} は H_C と H_D の間にあり H_{B2} は H_D と H_EH_F の二重結合の間にあると推定される。

また Fig. 7 に示した IR スペクトルより OH 基のないことや 1480, 1440 cm^{-1} にエーテル結合の存在が分かり, Fig. 8 に示した Mass スペクトルより $M^+ 258$ m/e , 高分解能スペクトルの分子量 258.1613 (計算値 258.1619) から分子式 $C_{17}H_{22}O_2$ が決まり, これらの結果を総合して図に示す構造を推定した。なお D も C と同様黄色油状物であり結晶化できなかった。

なお照射紫外線の波長の相違によって分解パターンが異なるかどうかを高圧紫外線照射装置 (3650~4500 Å) を用いて比較したところ, 双方に分解パターンの違いは認められなかったが生成速度は異なり, A を基準にして *n*-ドコサンを内部標準物質として測定した結果高圧は低圧の場合の 2 倍の速度であった。

分解物の生成には相互関係が認められず, 照射数時間後で A の生成が始まり, 次に B, さらに C および D が生成し, 時間の経過とともにそれぞれが増加していくことが認められた。

結 論

合成酸化防止剤として繁用されている BHA にベンゼン溶液中で紫外線照射を行い分解物について検討した。その結果, 呉地⁷⁾の報告した 3,3'-di-*tert*-butyl-2,2'-di-hydroxy-5,5'-di-methoxy-diphenyl (A) と 2',3-di-*tert*-butyl-2-hydroxy-4',5-di-methoxy diphenyl ether (B) の 2 物質を確認するとともにさらに多くの分解物が存在することを認めた。呉地⁷⁾によると分解物は薄層クロマトグラフィーでは B の上方にフェノールを有しない物質があるのみと報告されていたが, 展開溶媒の種類を

変えることによってさらに多くの物質の存在が認められた。今回はこれらの分解物の中で比較的量の多い **3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methoxy diphenyl (C)** の構造を定め、**9-tert-butyl-7-methoxy-10-oxo-benzo [3.4.a]·bicyclo [3.1.3]·nonane-3-en (D)** の構造を推定した。Dは他の物質と異なりフェノール基を有しないところから、呉地の指摘した未知物質と同一ではないかと考える。また他の光分解物と異なり、Dでは脱水素反応だけでなく、還元反応も起きているのは興味深い。

これについては光化学反応の機構を検討する必要があると考える。

今回構造決定したCとDはいずれも溶媒のベンゼンとBHAが結合したものであったが、今後は他の溶媒あるいは現実的に油脂中での光分解を検討する予定である。

謝 辞

本研究に当たり各種スペクトルの測定を引き受けて下

さった当所療品部叶多謙蔵博士、鹿庭正昭氏、阿部久人氏に深謝いたします。

文 献

- 1) 佐々木清司：食衛誌，**10**, 365, 427, 431 (1969).
- 2) 村上浩紀，坂田幸平，波多野昌二，渡辺忠雄：同上，**13**, 12, 19 (1972).
- 3) 金田尚志：同上，**15**, 1 (1974).
- 4) 原納靖子，星野乙松，浮田忠之進：衛生化学，**13**, 197 (1967).
- 5) Campel, T. W., Coppinger, G. M.: J. Am. Chem. Soc., **74**, 1469 (1952).
- 6) Moore, R. F., Waters, W. A.: J. Chem. Soc., 243 (1954).
- 7) 呉地伝夫：衛生化学，**13**, 191 (1967).
- 8) Johnson, A. R., Hewgill, F. R.: Austr. J. exp. Biol. Med. Sci., **39**, 353 (1961).