

## 薄層およびガスクロマトグラフィーによるロジン類の分析

達家 清明, 浅野 成子  
仲尾 敦,\* 南浦 清\*\*

ガスクロマトグラフおよび薄層クロマトグラフ法により各種ロジンおよびその誘導体, トール油および比較のために赤松から新しく採取したバルサム等の試料について, その組成, 特にその樹脂酸組成について試験した。試料はエーテル・メチルアルコール溶液中でジアゾメタン法によりメチルエステル化し, ガスクロマトグラフで測定した。得られたクロマトグラムはそれぞれの試料に特徴的であって, ロジンおよびそれらの誘導体の同定に大変有効な方法である。また薄層クロマトグラフ法も簡易法として同定に利用出来ることがわかった

### 1. 緒 言

Naval stores として古くから用いられたロジンは, 近年においてその用途がひろまるとともに, 種々の改質操作や化学処理が施されるようになった

また, 樹幹を傷つけて採取されるバルサムから得られる本来のロジン (ガムロジン) の外に, 伐採後の根株から溶剤抽出されるウッドロジン, クラフトパルプの廃液からのトール油ロジンも利用されるようになっていく。

税関分析においてこれらのロジンおよびその誘導体の同定を行うことは, 税表分類上からも要求される場所であるが, いまだ完全な方法は発見されていないようである。

ロジンの組成は天然物質の常として, 主要構成要素である樹脂酸だけをとってみても, 多種類の酸が混在しており, その中には最近になって新しく発見, 命名されたものもある。これらの樹脂酸は改質操作その他の処理によって異性化等の複雑な化学変化を起す。このことは逆にロジン類の樹脂酸などの構成を知ることが, この類の同定鑑別のための重要な Key となるものとも考えられる。

ロジン類中の樹脂酸その他の組成をガスクロマトグラフ法, 薄層クロマトグラフ法などを用いて分析しようとする試みについてはすでに多くの文献がある。しかし市販品にしるロジン類の多くの試料を比較しようとする試みはあまり多くはない。著者らはこの点について以下の

ような実験を行った。以下の記述について, 実験手段等に相当の紙面を与えているのは, この報文だけで読者の実験が可能であればと考えたからである。

### 2. 試 料

実験に用いた試料を Table 1 に示す。これらのものは殆んど全てが輸入品であるので, 原植物, 製法の詳細も明らかでない。また製造されてからの期間も不明で, その間の樹脂酸の異性化, 酸化などによる経時変化も考慮する必要がある。比較のため本年 8 月下旬, 樹令約 50 年のあかまつ (*Pinus densiflora Sieb. et Zucc.*) の幹から採取したバルサムおよび生育中のあかまつの根 (径約 4 cm) の抽出物から分離した樹脂酸を用いた。

### 3. 実験および考察

#### 3・1 紫外外部吸収スペクトル

##### 3・1・1 装置および測定方法

測定には日立自記分光光度計 EPS-III 型を用いた。Table 1 の試料を 23~26 ppm の濃度に無水アルコール (試薬 1 級) に溶解し, 光路長 10mm の石英ガラス製セルを用いて, 210~290 nm の領域について測定した結果を Fig. 1~5 に示す。

##### 3・1・2 紫外外部吸収スペクトルによるアビエチン酸の定量

\* 大阪税関分析室 大阪市港区築港 4 丁目 10 番 3 号

\*\* 大阪税関輸入部管理課 全 上

Table 1 List of rosin samples examined

| Sample No. | Description                              | Source                                         | Note                                                                                              |
|------------|------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| N-26       | Resin acid                               | Osaka Customs Laboratory                       | Resin acid purified from balsam of Akam ( <i>Pinus densiflora</i> S. et Z.) Method; see Te 3.2.1. |
| G-1        | Gum Rosin X                              | Unires, Portugal                               |                                                                                                   |
| G-2        | Gum Rosin WG                             | India                                          |                                                                                                   |
| G-3        | Gum Rosin M                              | Maxico                                         |                                                                                                   |
| N-28       | Resin acid                               | Osaka Customs Laboratory                       | Resin acid purified from root extracts of Akamatsu ( <i>Pinus densiflora</i> S. et Z.)            |
| W-4        | Wood Rosin WG                            | U.S.A.                                         |                                                                                                   |
| W-5        | Wood Rosin B                             | Tenneco Chemicals, Inc., U.S.A.                |                                                                                                   |
| T-6        | Tall Oil Rosin WW                        | U.S.A.                                         |                                                                                                   |
| T-7        | Tall Oil Rosin Unitol                    | Union Bag Co., U.S.A.                          |                                                                                                   |
| T-11       | Tall Oil Rosin Acintol R-S               | Arizona Chemical Co., U.S.A.                   |                                                                                                   |
| H-8        | Tall Oil Rosin Solwyte<br>(heat treated) | Tenneco Chemical Inc., U.S.A.                  |                                                                                                   |
| H-9        | Tall Oil Rosin Starex<br>(heat treated)  | Tenneco Chemical Inc., U.S.A.                  |                                                                                                   |
| Q-10       | Westvaco Rosin T                         | Westvaco Corp., U.S.A.                         | Dark Tall Oil Rosin                                                                               |
| Q-12       | Acintol R-3A                             | Arizona Chemical Co., U.S.A.                   | Heat-Stable Rosin                                                                                 |
| D-13       | Dymerex Resin                            | Hercules Powder Co., U.S.A.                    | Polymerized Rosin                                                                                 |
| D-14       | Poly-pale Rosin                          | Hercules Powder Co., U.S.A.                    | Polymerized Rosin                                                                                 |
| D-15       | Staybelite                               | Hercules Powder Co., U.S.A.                    | Hydrogenated Rosin                                                                                |
| D-16       | Westvaco Rosin 90                        | Westvaco Corp., U.S.A.                         | Disproportionated Rosin                                                                           |
| D-17       | Vinsol NUX                               | Hercules Powder Co., U.S.A.                    | Oxidized Rosin (Na salt)                                                                          |
| D-18       | Pentalyn 255                             | Hercules Powder Co., U.S.A.                    | Pentaerythritol Ester of Maleic Rosin                                                             |
| D-20       | Rosin Maleic Adducts                     | Arakawa Forest Chemical Industries Ltd., Japan |                                                                                                   |
| D-21       | Abietic Acid (EP Grade)                  | Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. Japan              |                                                                                                   |
| T-22       | Tall Oil Fatty Acid                      | West Virginia Pulp and Paper, U.S.A.           |                                                                                                   |
| T-23       | Crude Tall Oil                           | Mainland China                                 |                                                                                                   |

Harris および Sanderson<sup>1)</sup> の方法によってアビエチン酸の定量を試みた。この方法はアビエチン酸の最高吸収 (241nm) と変曲点 (248.5nm) における比吸光係数の差を用いて計算する。結果を Table2 に示す。

$$\text{アビエチン酸}\% = \frac{\alpha_{241} - \alpha_{248.5}}{27.5} \times 100$$

$\alpha$  : 比吸光係数

しかし最高吸収を示さない資料については定量値を示していない。このようにして求めた値と実際の含量とがどの程度一致しているかは明らかでないが、ネオアビエチン酸の共存は定量値に大きく影響するので問題があろう。ガスクロマトグラフの結果とも比較して Table 2 の定量値がどの程度信用出来るか疑わしい。

### 3・2クロマトグラフ用試料の調整

#### 3・2・1樹脂酸の分離

No.26 および No.28 の試料については樹脂酸の分離を行なったが、その他のものではこの操作は行なわず、そのままエステル化試料とした。樹脂酸の分離は Harris および Sanderson<sup>1)</sup> の方法に準じた。あかまつより採取したバルサム約 1g を 20ml のアセトンに溶解し、0℃に冷却後攪拌しながらシクロヘキシルアミン・アセトン混合液 (1:1) を稍過剰に添加し (大過剰は避けること) 樹脂酸を沈澱させた。松根は約 100g をチップ状に細断後ウイレー粉碎器を用いて約 0.5mm 程度に粉碎し、室温でアセトン抽出をした。抽出液は直ちに 0℃に氷冷し、上記と同様な方法で樹脂酸を沈澱させた。これらの沈澱はガラスフィルターを用いて吸引ろ過し、0℃

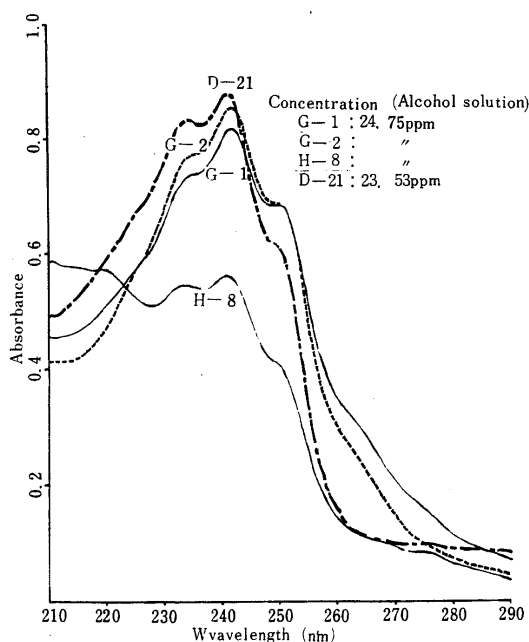


Fig.1 UV spectra of rosins

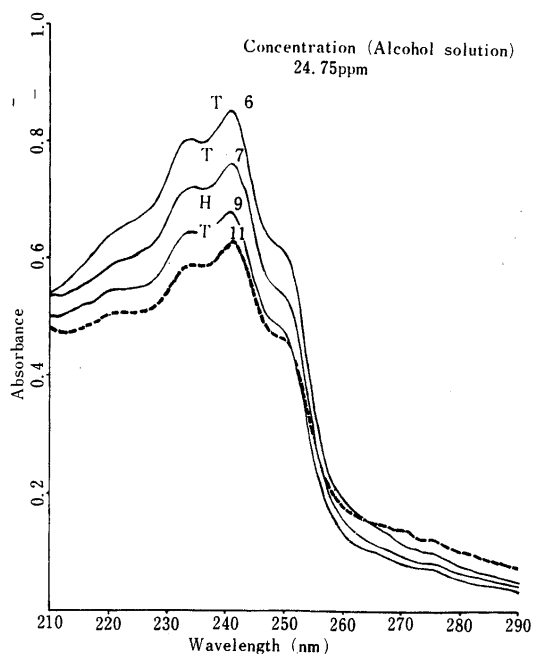


Fig.3 UV spectra of rosins

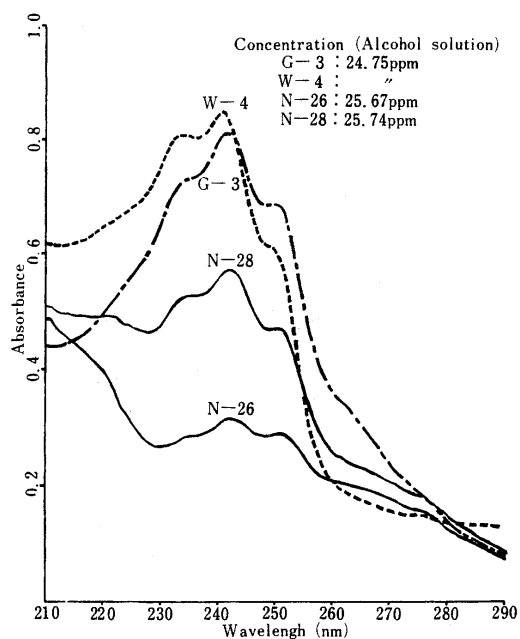


Fig.2 UV spectra of rosins

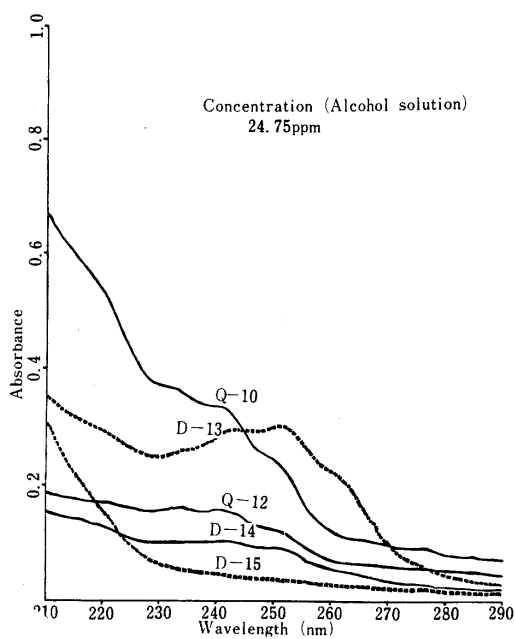


Fig.4 UV spectra of rosins

のアセトンで2度洗滌した。これらの樹脂酸のシクロヘキシルアミン塩を過剰の 10%リン酸2水素カリウム水溶液および 20ml のエチルエーテルと共に分液漏斗中で

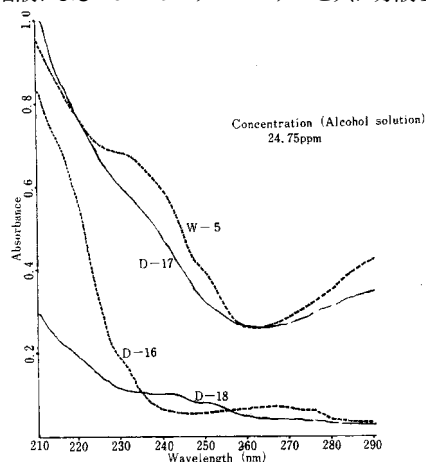


Fig.5 UV spectra of rosins

振とうし樹脂酸を遊離させエーテル層に移した。ここで無機酸を用いないでリン酸2水素カリウムのような酸性塩を用いたのは強酸による樹脂酸(特にレボピマル酸)の異性化を防ぐためである。ついでエーテル層を蒸留水で洗滌し、無水硫酸ソーダで脱水後その一部を紫外外部吸収スペクトル測定用として分割したが、その大部分は乾固することなく溶液のままで直ちにメチルエステル化を行った。なお今回はこれらすべての操作を実験室の蛍光灯照明下で空気中で行い特にそれらの影響については配慮しなかったが、組成分析等の場合には遮光および不活性ガス中で行う等の配慮が必要であろう。

### 3・2・2 熱処理試料

トール油ロジンおよび熱処理トール油ロジンとの比較のため、G-1 Gum Rosin Xを硬質ガラス製チューブに真空封入し  $300 \pm 3^\circ\text{C}$  の油浴中で2時間熱処理した。真空封入をしたのは熱処理による低沸点分および分解生成物の損失を防ぐ目的とトール油の分別蒸溜の条件により近いものにするためであるが、この処理条件は強結晶性ロジンを種々の工業的用途に供する目的で非晶性とするために用いられる通常の処理条件に近いものである。

### 3・2・3 ジアゾメタン法によるメチルエステル化

樹脂酸のメチルエステル化は、メチルエステル化後の

Table 2 Abietic acid content  
calculated from UV spectra

| Sample No. | %    | Sample No. | %    |
|------------|------|------------|------|
| N - 26     | 3.8  | H - 9      | 27.7 |
| G - 1      | 19.7 | Q - 10     | 12.6 |
| G - 2      | 24.3 | Q - 12     | 5.1  |
| G - 3      | 19.1 | D - 13     | —    |
| N - 28     | 15.3 | D - 14     | 2.0  |
| W - 4      | 33.9 | D - 15     | —    |
| W - 5      | —    | D - 16     | —    |
| T - 6      | 33.8 | D - 17     | —    |
| T - 7      | 30.8 | D - 18     | 3.1  |
| T - 11     | 23.1 | D - 20     | 3.0  |
| H - 8      | 21.2 | D - 21     | 40.0 |

異性化、特にレボピマル酸メチルエステルの異性化を考えて、ガスクロマトグラフ試料はその操作直前に行うことが望ましいので、装置はこの繰返し使用にとって便利で、しかもジアゾメタンの爆発の危険を避ける目的で安全かつ少量取扱えるものとした。

文献<sup>2)</sup>では種々の方法が示されているが、試薬の入手の関係もあって N-ニトロソメチルウレタンを用いる方法によった。ガラスのすり合せなどがジアゾメタンの爆発を誘起することは特に注意しなければならない。この点も考慮して製作した装置を Fig 6 に示す

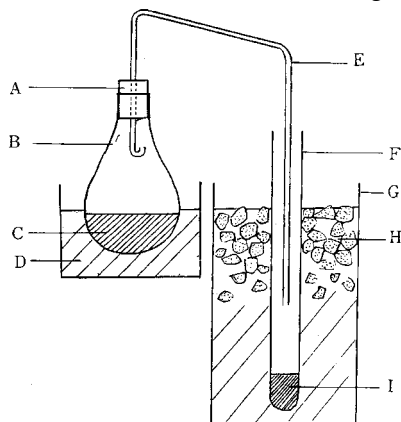


Fig.6 Esterification apparatus

A : silicon rubber stopper, B : flask, 1.2g KOH  
5ml n-propyl alcohol, 10ml ether and 2ml  
N-nitroso ethyl urethane.

E : glass tube, F : test tube, G : Dewar's vessel  
H : ice and water ( $0^\circ\text{C}$ ),

I : sample solution (Ether : Methyl alcohol = 9 : 1)

Fig. 7 に各サンプルの展開パターンを示し、Table

Table 3 Rx value and spots colour for methyl ester of rosins

| Spot No        | 1     | 2    | 3          | 4      | 5     | 6      | 7     | 8      | 9           | 10     | 11    | 12     | 13     | 14    | 15   | 16    | 17     | 18    | 19     | 20    | 21     | 22    |
|----------------|-------|------|------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------------|--------|-------|--------|--------|-------|------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| Colour         | White | Blue | Pale Green | Violet | White | Yellow | White | Violet | Pale Yellow | Violet | White | Violet | Yellow | White | Blue | White | Purple | White | Violet | White | Purple | White |
| N-26           |       |      |            |        |       | 1.12   | 1.00  |        | 0.82        |        | 0.73  | 0.60   |        |       |      |       |        | 0.44  |        | 0.26  |        | 0.13  |
| G-1            |       |      |            |        |       | 1.06   | 1.00  |        | 0.86        |        | 0.75  | 0.69   |        |       |      | 0.53  |        | 0.44  | 0.35   | 0.21  |        | 0.11  |
| G-2            |       |      |            |        |       |        | 1.00  |        | 0.81        |        | 0.77  | 0.70   |        |       |      | 0.53  |        |       |        | 0.29  |        | 0.10  |
| G-3            |       |      |            |        |       |        | 1.06  | 1.00   | 0.87        |        | 0.80  | 0.65   |        |       |      | 0.54  |        |       | 0.37   |       |        | 0.17  |
| N-28           |       |      |            |        |       | 1.08   | 1.00  |        | 0.89        |        | 0.82  | 0.71   |        | 0.63  |      | 0.54  |        | 0.42  | 0.39   |       |        | 0.18  |
| W-4            |       |      |            |        |       | 1.10   | 1.00  |        | 0.81        |        | 0.70  |        |        |       |      | 0.55  |        | 0.48  | 0.37   | 0.30  |        | 0.16  |
| W-5            |       |      |            |        |       | 1.07   | 1.00  | 0.90   |             |        | 0.72  |        |        |       |      |       |        | 0.43  | 0.39   | 0.29  |        | 0.12  |
| T-6            |       |      |            |        |       |        | 1.09  | 1.00   | 0.85        |        | 0.71  |        |        |       |      | 0.51  |        |       | 0.37   | 0.25  |        | 0.11  |
| T-7            |       |      |            |        |       | 1.15   | 1.09  | 1.00   | 0.85        |        | 0.71  |        |        |       |      | 0.52  |        |       | 0.38   | 0.26  |        | 0.12  |
| T-11           |       |      |            |        |       | 1.09   | 1.06  | 1.00   | 0.86        |        | 0.75  |        |        | 0.60  |      | 0.53  |        | 0.44  | 0.36   | 0.29  |        | 0.18  |
| H-8            |       |      |            |        |       | 1.20   | 1.08  | 1.00   | 0.82        |        |       |        |        |       |      | 0.52  |        |       | 0.37   | 0.23  |        | 0.15  |
| H-9            |       |      |            |        |       | 1.20   | 1.08  | 1.00   | 0.83        |        | 0.71  |        |        | 0.60  |      | 0.53  |        |       | 0.38   | 0.24  |        | 0.12  |
| Q-10           |       |      |            |        |       | 1.18   | 1.09  | 1.00   | 0.90        |        | 0.78  |        |        |       |      | 0.53  |        |       | 0.38   | 0.25  |        | 0.12  |
| Q-12           |       |      |            |        |       | 1.22   | 1.10  | 1.00   | 0.87        |        | 0.71  |        |        |       |      | 0.58  |        | 0.45  | 0.33   |       |        | 0.19  |
| D-13           |       | 1.24 | 1.21       |        |       | 1.14   | 1.00  |        |             | 0.80   |       |        | 0.67   |       | 0.56 |       |        |       | 0.35   | 0.23  |        |       |
| D-14           |       | 1.26 | 1.23       |        |       | 1.15   | 1.00  |        |             | 0.85   |       |        | 0.71   |       | 0.52 |       |        |       | 0.35   | 0.23  |        |       |
| D-15           |       |      |            |        | 1.19  | 1.08   | 1.00  |        | 0.88        |        | 0.70  |        |        | 0.59  |      |       |        | 0.42  |        | 0.29  |        |       |
| D-16           | 1.33  | 1.28 |            |        |       | 1.09   |       |        | 0.88        |        |       |        |        |       | 0.61 |       |        |       | 0.36   | 0.28  |        | 0.16  |
| D-17           |       |      |            |        | 1.08  | 1.06   | 1.00  | 0.93   |             | 0.80   |       |        |        | 0.67  |      |       |        | 0.48  | 0.35   | 0.31  |        | 0.21  |
| D-18           |       |      |            |        |       | 1.09   | 1.00  |        |             | 0.80   |       |        |        | 0.59  |      |       |        | 0.40  |        | 0.30  |        | 0.14  |
| D-20           |       |      |            |        | 1.02  | 1.00   | 0.92  |        |             |        |       |        |        | 0.60  |      |       |        | 0.40  |        | 0.32  |        | 0.09  |
| D-21           |       |      |            |        | 1.07  | 1.00   |       |        | 0.85        |        | 0.72  |        |        |       |      | 0.53  |        |       |        |       |        | 0.18  |
| D-22           | 1.30  |      |            |        | 1.14  |        |       |        |             |        | 0.79  |        |        |       |      |       | 0.50   |       | 0.33   |       | 0.28   | 0.18  |
| *Spot identity |       |      |            |        |       | Dab    | Ab    |        |             |        |       | Lpim   |        |       |      | Pim   |        | Ipim  | San    |       |        |       |

\* see table 5

Table 4 Rf and Rx-value\* for resin acid methyl esters

| Methyl ester | Rf-value | Rx-value |
|--------------|----------|----------|
| Dab          | 0.83     | 1.10     |
| Ab           | 0.75     | 1.00     |
| Nab          | 0.73     | 0.97     |
| Pal          | 0.60     | 0.80     |
| Lpim         | 0.50     | 0.67     |
| Pim          | 0.40     | 0.53     |
| Ipim         | 0.32     | 0.43     |
| San          | 0.27     | 0.36     |

\*Developed with benzene

3に各サンプルの Rx 値、螢光の色調、Table4 に文献の Rf 値、Rx 値を示す。ネオアビエチン酸は Rf 値が 0.73 とアビエチン酸の Rf 値 0.75 に非常に近く、本実験では分離確認はできなかった。スポット No. 9, 11 のどちらかがパルストリン酸と思われるが、決定するまでには至らなかった。TLC のクロマトグラムから、そのロジンの種類を同定することは重合ロジンを除いて可成りむづかしい。しかし大体の傾向はつかめ、また多く含まれている樹脂酸の組成はおぼろげに知ることができる。定量的にスポットすれば、或程度量的な関係も判るであろう。操作が容易で短時間にできるなどの利点があり、ロジン類の分析に用いることができるものと思われる。なお TLC の他にペーパークロマトグラフを用いている文献もある。<sup>8)</sup>

### 3・4 ガスクロマトグラフ

#### 3・4・1 装置および方法

使用した装置は柳本製作所製 GCG550-FT 形ガスクロマトグラフで検出には水素炎イオン化検出器(FID)を用いた。カラムはステンレススチール製、長さ 5m、内径 3mm に Anakrom (70~80 メッシュ) にジエチレングリコールサクシネートポリエステル (DEGS) の液相を 5% (W/W) コーティングしたものを充填剤として用いた。測定はほぼ同一条件で行なった。カラム温度 200°C, 注入口温度 250°C, FID 温度 250°C, キャリヤーガス流速 12.5~15ml/min., 水素流速 25ml/min., 空気流速 800ml/min. の条件で測定した。

カラム液相の選択、カラム温度等は重要な問題であるが、それらについては文献<sup>9-12)</sup>に詳しいので特にその検討は行なわなかった、詳細についてはそれらの文献を参照されたい。

ジアゾメタン法によって得られたロジン類のエステル

化物はエーテル・メチルアルコール溶液を濃縮することなくそのまま適当量 (1~10  $\mu$ l) をマイクロシリンジで注入し測定した。後に述べるように溶液状態でも異性化が進むのでエステル化後直ちに測定に供した。

#### 3・4・2 相対保持時間およびピーク面積パーセント

測定したすべての試料のクロマトグラムを Fig.8~32 に、アビエチン酸メチルエステルの保持時間を 1.00 とした各ピークの相対保持時間(Relative retention value)およびピーク 1 からピーク 13 までの全面積に対する各ピークの面積パーセントを Table5 に示す。アビエチン酸メチルエステルを基準として選んだ理由は、Table5 より明らかなように、著者らの測定した試料では不均化ロジン (Westvaco Rosin 90) を除くすべての試料にアビエチン酸が検出され、またそのピークが容易に見出し得るためである。文献ではピマール酸メチルエステル、レボピマール酸メチルエステルおよびステアリン酸メチルエステルなどの Rf 値を 1.00 として相対保持時間を求めたものもあるが、DEGS カラムを用いたものではこれらの値をアビエチン酸メチルエステルの Rf 値=1.00 として換算すると著者らの測定結果とよい一致を示し、既知成分についてはピークの同定も比較的容易である。

Table 5 から明らかなように R.R.V.0.36~2.10 の範囲において見出されるピークは特に弱いものを除いて  $\pm 0.01$  程度の差でその R.R.V. から 18 個のピークに整理される。ロジンの誘導体でもこの範囲に現われるピークはうまく分類されることは注目されるが、その同定についてはなお検討を要する。サンダラコピマール酸 (Sandaracopimaric acid) は多くの天然樹脂に含まれていることが知られており、Table5 のピーク 6 (R.R.V.=0.55) が対応するものと推定される。またトール油ロジンに比較的多量に見出されるピーク 3 (R.R.V.=0.43) は Elliotinoic acid のメチルエステルによるものと推定される。

ピーク面積の測定はクロマトグラムを良質紙にゼロックスし、各ピークを切り抜いて重量を測定し、ピーク 1~18 の全重量に対する各ピークの重量パーセントをもって面積パーセントとした。従ってこれらの 18 ピーク以外のピークは全面積に算定されていないので、この表の値 (%) は、そのものの中に含まれる樹脂酸の組成比を表わすものと考えられる。トール油、ウッドロジン B および各種のロジン誘導体のように樹脂酸以外の物質を多く含む試料では、この値は実際の含量とは全く相違するものと考えられたい。しかしガムロジン、ウッドロジ

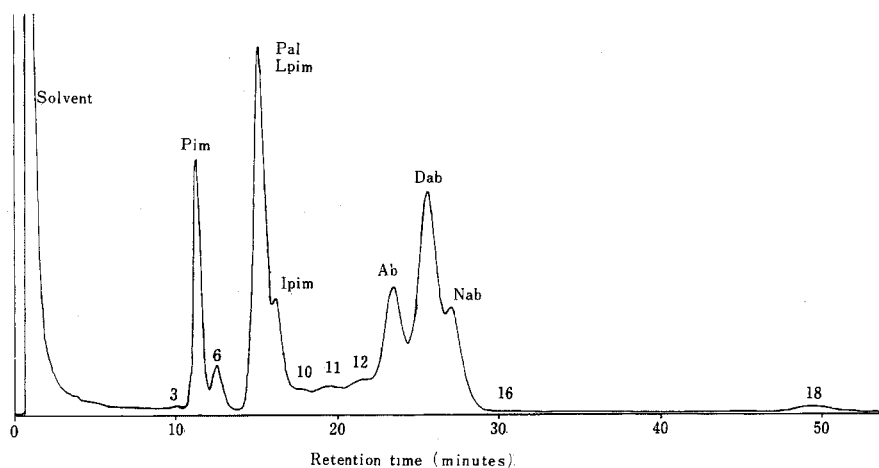


Fig.8 Chromatogram of N-26 resin acid methyl ester

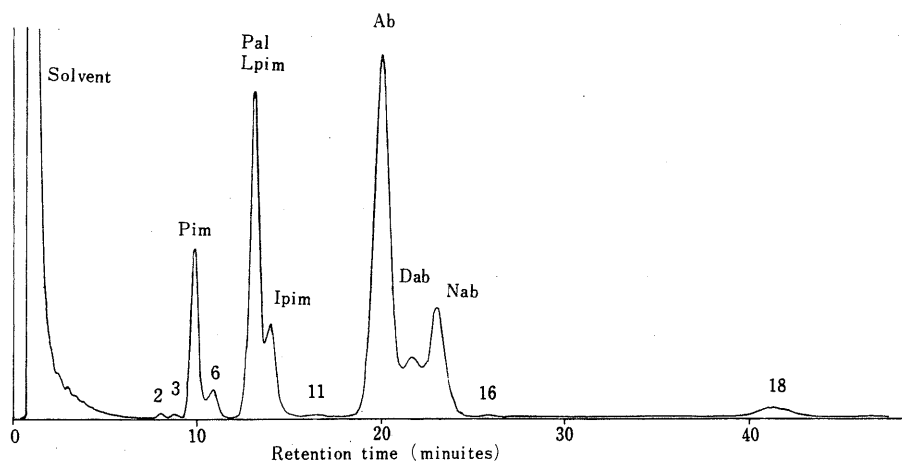


Fig.9 Chromatogram of G-1 gun rosin X

The GC measurement was carried out immediately after esterification

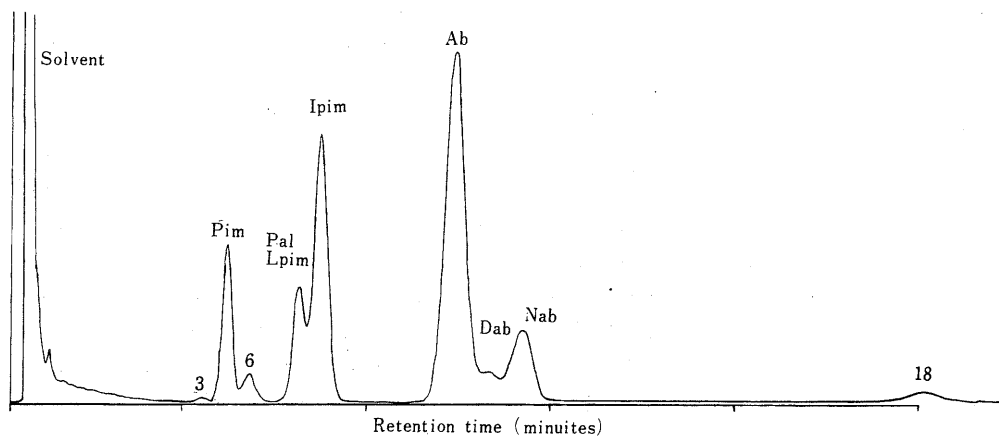


Fig.10 Chromatogram of G-2 gum rosin WG

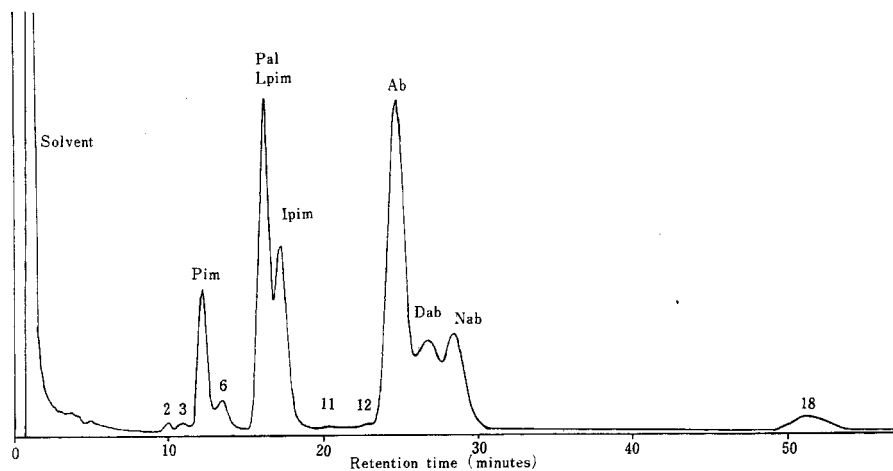


Fig.11 Chromatogram of G-3 gum rosin M methyl ester

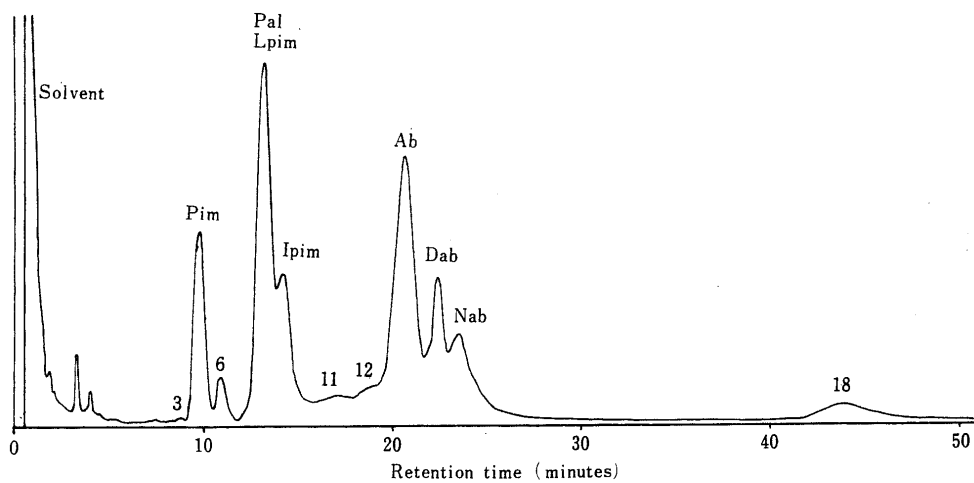


Fig.12 Chromatogram of N-28 resin acid methyl ester

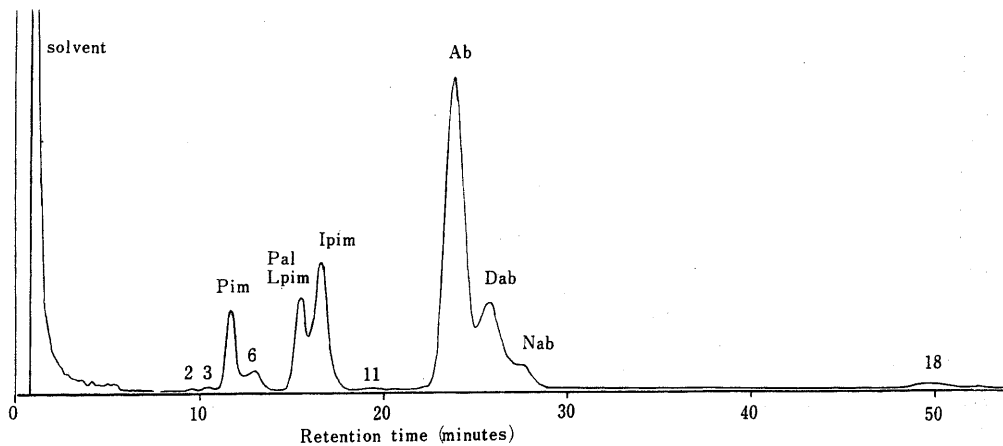


Fig.13 Chromatogram of W-4 wood rosin WG

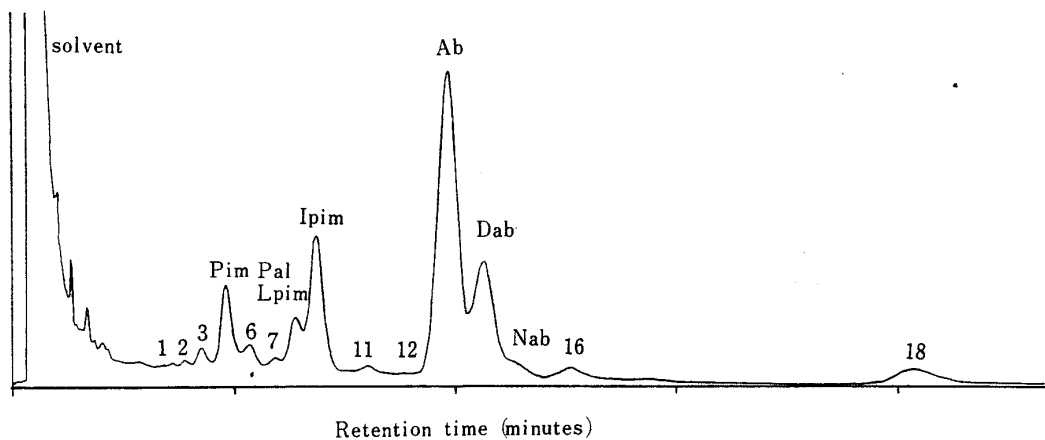


Fig.14 Chromatogram of W-5 wood rosin B

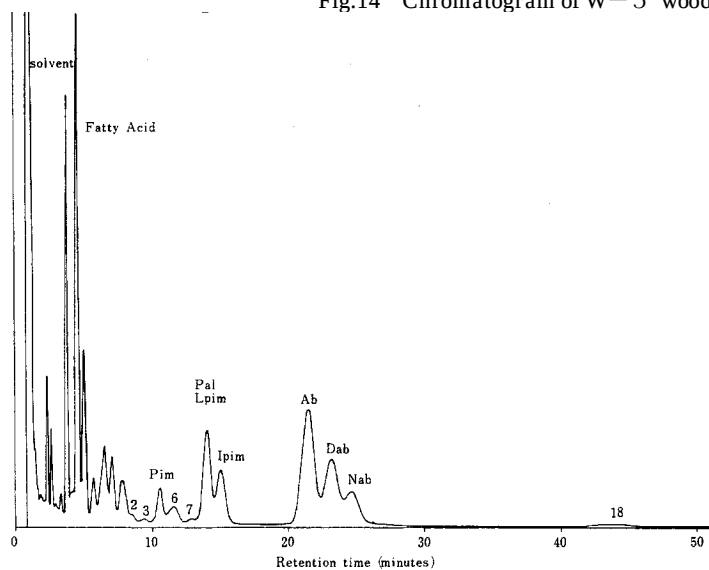


Fig.15 Chromatogram of T-23 crude tall oil

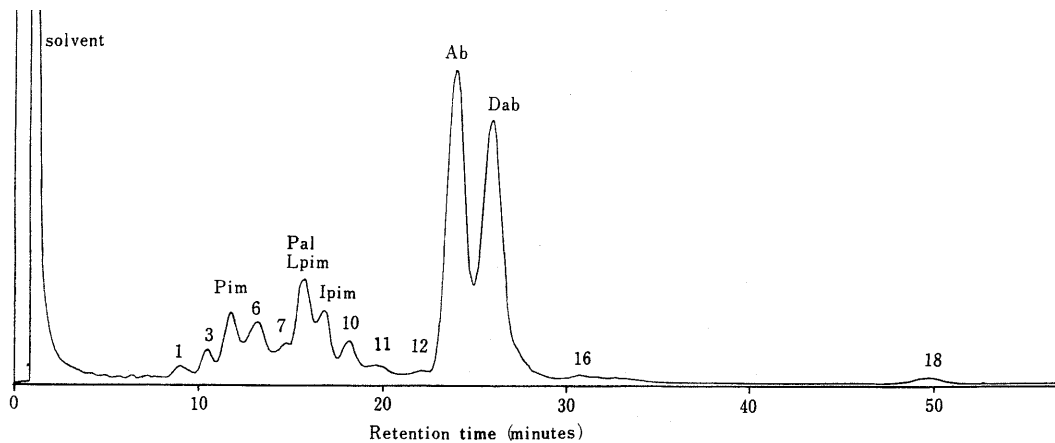


Fig.16 Chromatogram of T-6 tall oil rosin WW

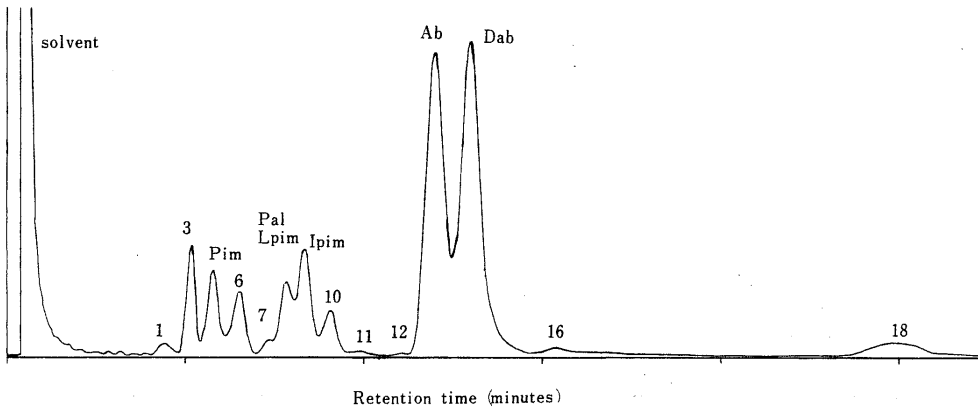


Fig.17 Chromatogram of T-7 tall oil rosin "Unilole"

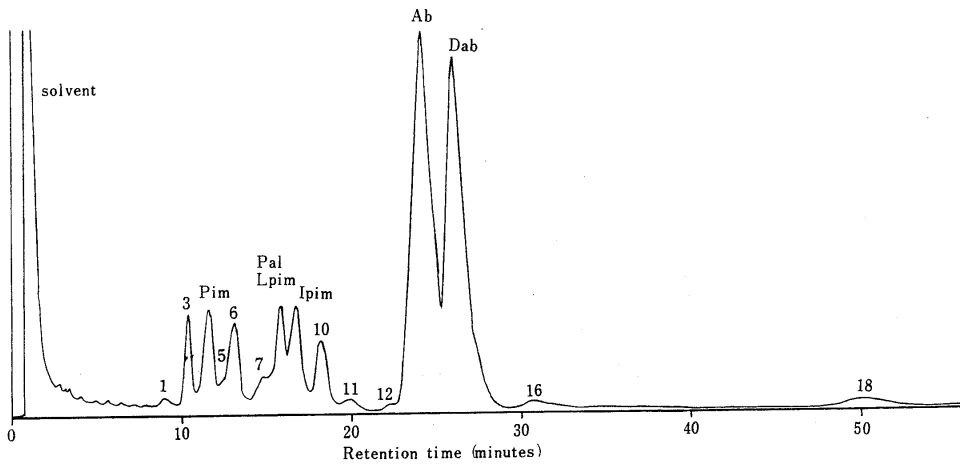


Fig.18 Chromatogram of T-11 tall oil rosin "Acintol R-S"

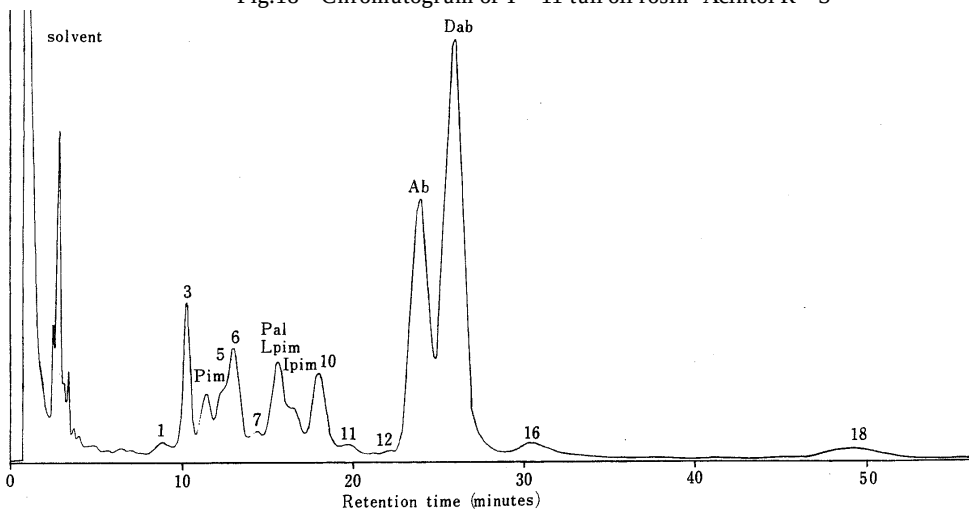


Fig.19 Chromatogram of H-8 heat treated tall oil rosin "Solwyle"

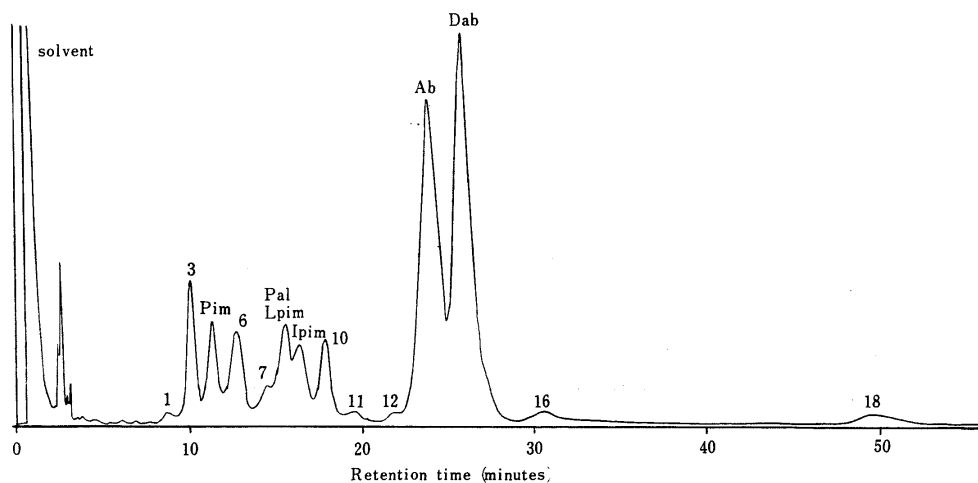


Fig.20 Chromatogram of H-9 heat treated tall oil rosin "Starex"

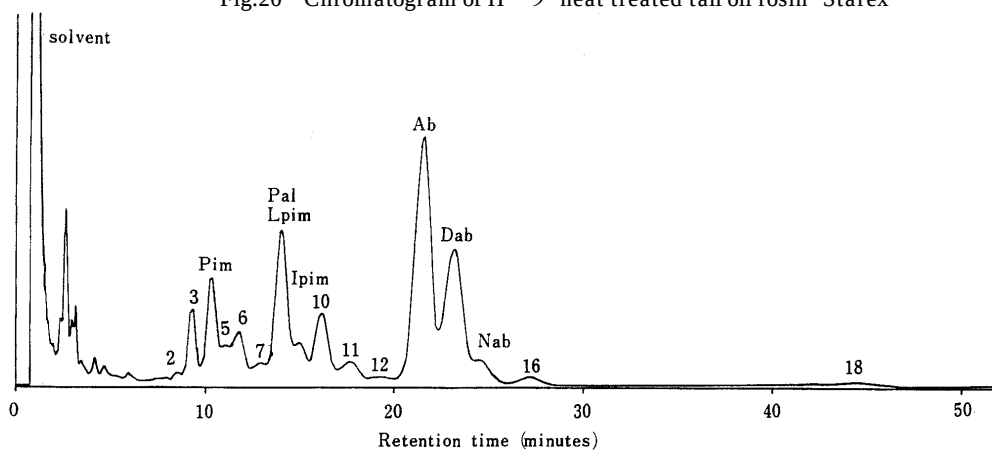


Fig.21 Chromatogram of heat treated gum rosin X (G-1)

Original specimen was heated at 300°C in evacuated glass tube for two hours

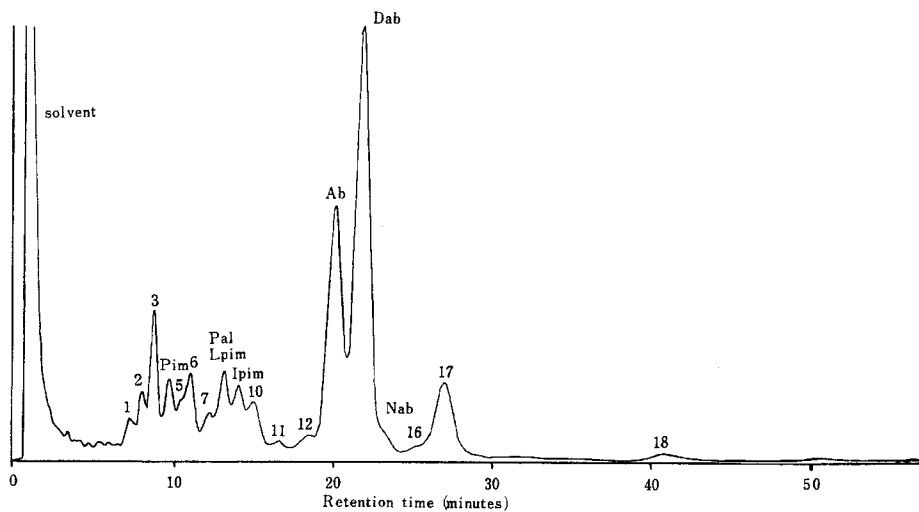


Fig.22 Chromatogram of Q-10 westvaco rosin T

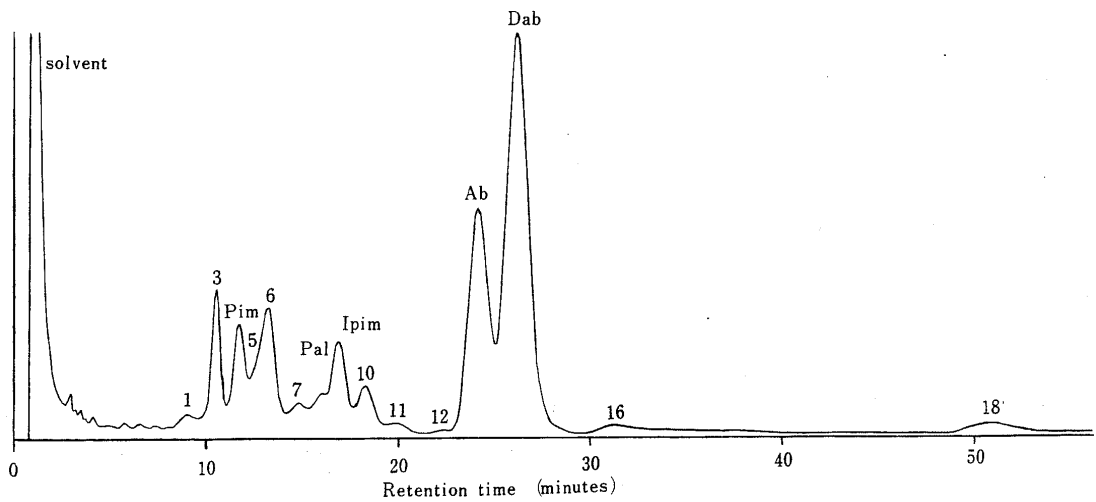


Fig.23 Chromatogram of Q-12 Acintol R-3 A

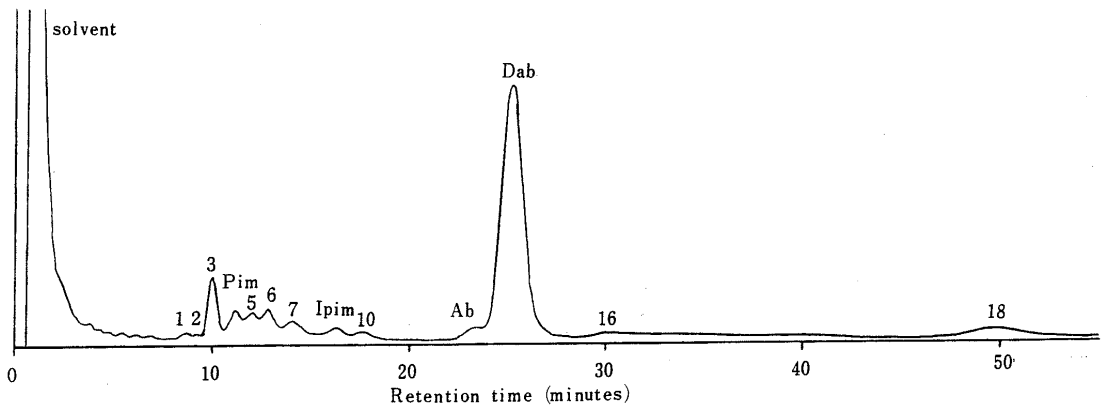


Fig.24 Chromatogram of D-13 Dymorex

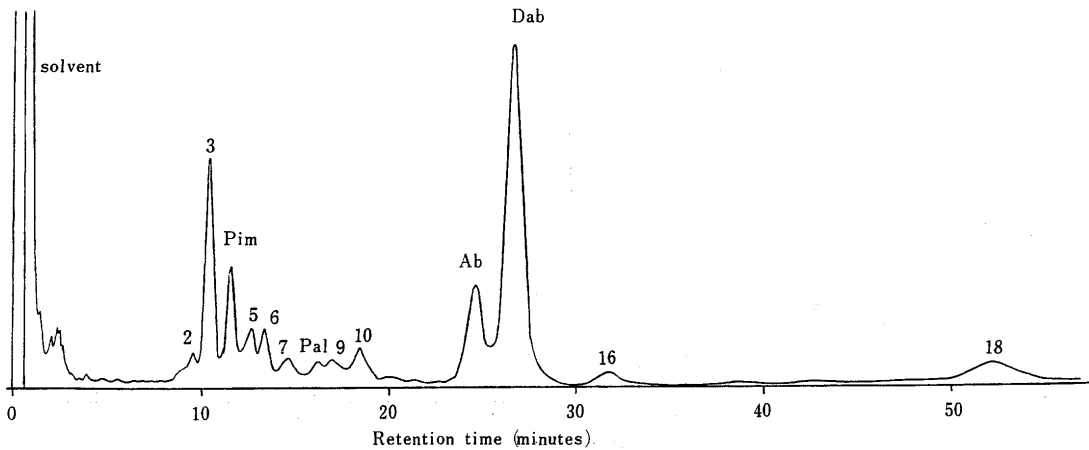


Fig.25 Chromatogram of D-14 Polypale rosin

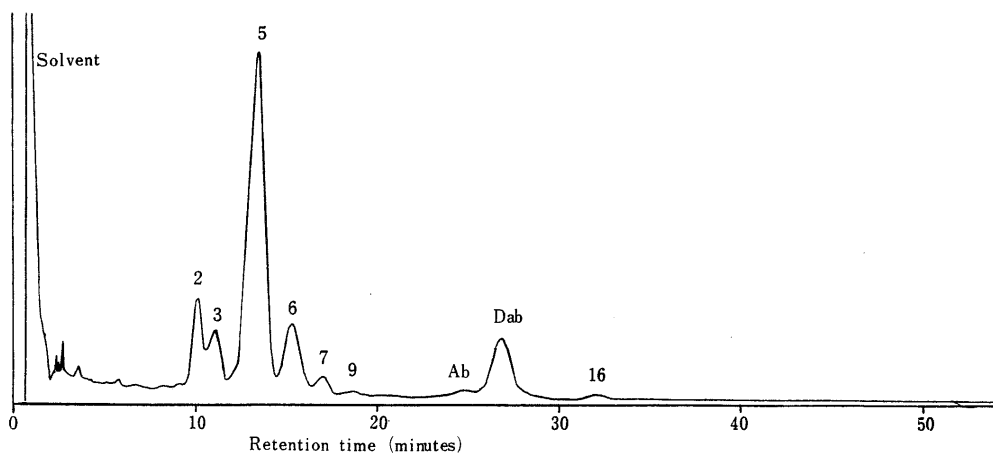


Fig.26 Chromatogram of D-15 Staybelite

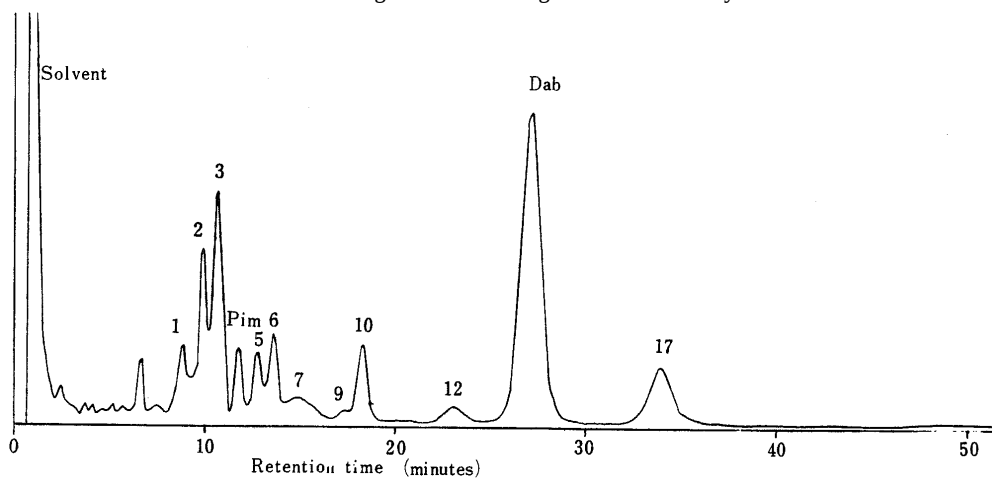


Fig.27 Chromatogram of D-16 westvaco rosin 90

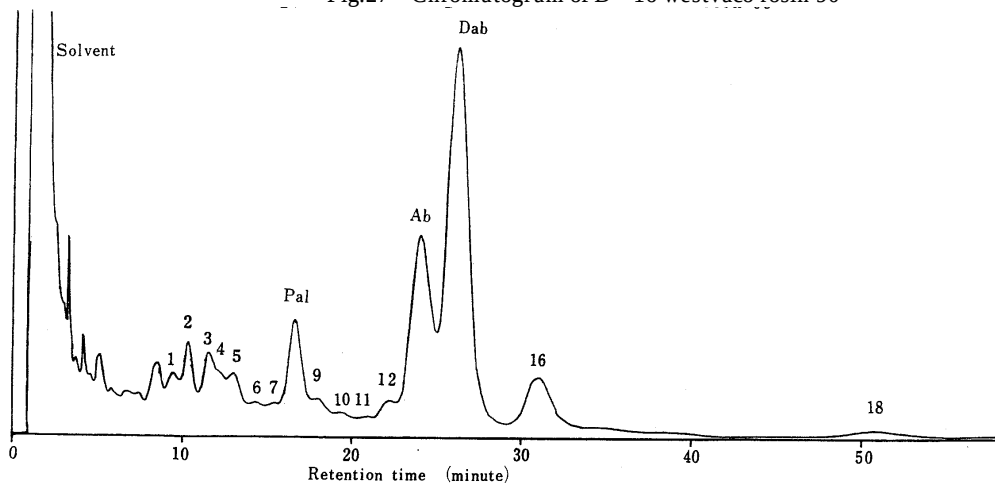


Fig.28 Chromatogram of D-17 vinsol NUX

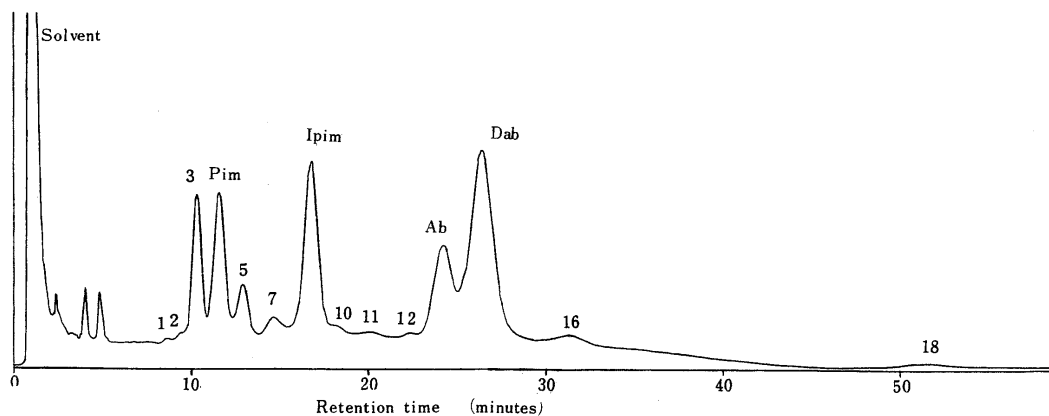


Fig.29 Chromatogram of D-18 pentalyn 255

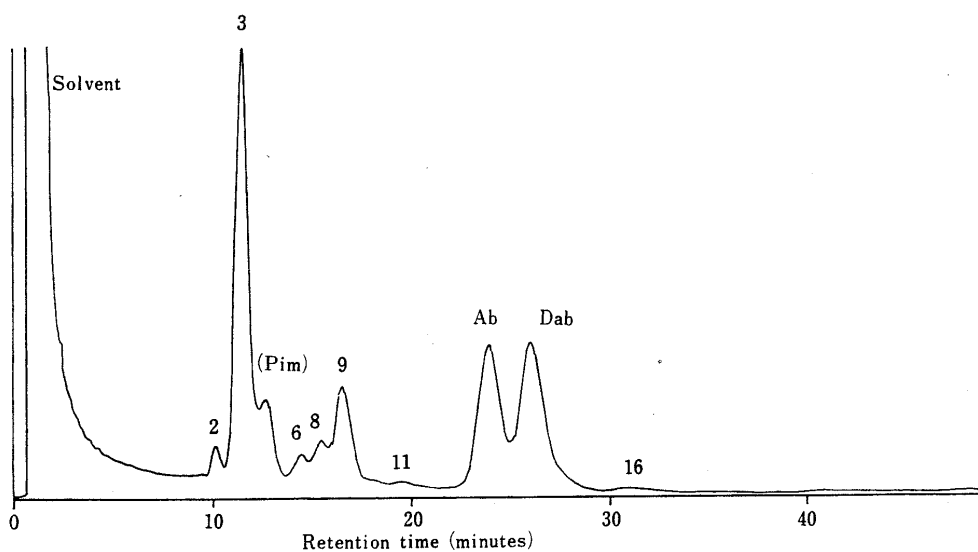


Fig.30 Chromatogram of D-20 rosin maleic adducts

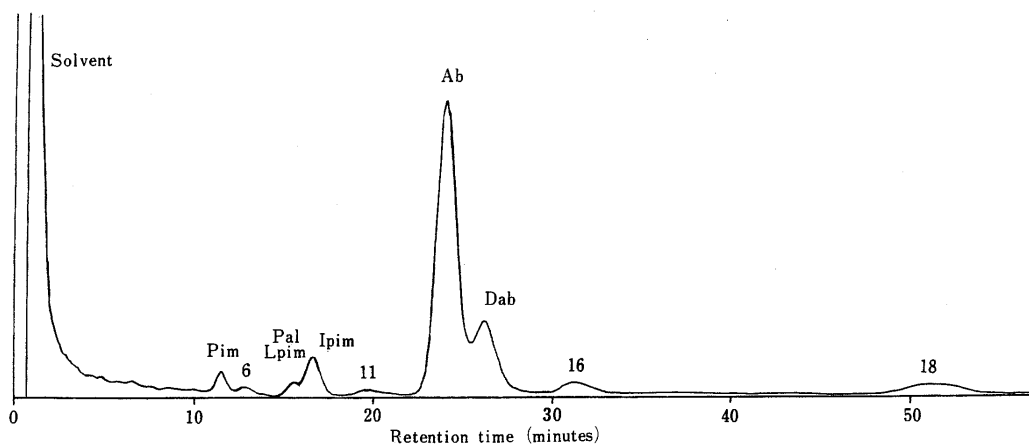


Fig.31 Chromatogram of D-21 abietic acid (EP .Grade)

Table 5 Peak area percent\*\* and relative retention values\*\*\*

| Peak No.       |                                          |             | 1             | 2             | 3              | 4              | 5              | 6              |
|----------------|------------------------------------------|-------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Peak Identity* |                                          |             |               |               | (Elli)         | Pim            |                | (San)          |
| N-26           | Resin Acid                               | %<br>R.R.V. |               |               | 0.1<br>(0.43)  | 11.3<br>(0.48) |                | 2.6<br>(0.53)  |
| G-1            | Gum Rosin X                              | %<br>R.R.V. |               | 0.5<br>(0.40) | 0.3<br>(0.43)  | 9.1<br>(0.48)  |                | 1.6<br>(0.54)  |
| G-2            | Gum Rosin WG                             | %<br>R.R.V. |               | 0.1<br>(0.40) | 0.3<br>(0.43)  | 8.3<br>(0.49)  |                | 2.0<br>(0.54)  |
| G-3            | Gum Rosin M                              | %<br>R.R.V. |               | 0.5<br>(0.40) | 0.5<br>(0.44)  | 7.2<br>(0.49)  |                | 2.1<br>(0.54)  |
| N-28           | Resin Acid                               | %<br>R.R.V. |               |               | 0.2<br>(0.42)  | 9.4<br>(0.48)  |                | 2.2<br>(0.53)  |
| W-4            | Wood Rosin WG                            | %<br>R.R.V. |               | 0.1<br>(0.40) | 0.3<br>(0.44)  | 7.4<br>(0.49)  |                | 2.4<br>(0.54)  |
| W-5            | Wood Rosin B                             | %<br>R.R.V. | 0.2<br>(0.37) | 0.4<br>(0.40) | 0.8<br>(0.44)  | 8.2<br>(0.49)  |                | 2.1<br>(0.55)  |
| T-23           | Crude Tall Oil                           | %<br>R.R.V. |               | 1.2<br>(0.40) | 0.7<br>(0.44)  | 5.1<br>(0.49)  |                | 3.4<br>(0.54)  |
| T-6            | Tall Oil Rosin WW                        | %<br>R.R.V. | 0.9<br>(0.37) |               | 1.8<br>(0.44)  | 5.1<br>(0.49)  |                | 5.7<br>(0.55)  |
| T-7            | Tall Oil Rosin Unitol                    | %<br>R.R.V. | 0.9<br>(0.37) |               | 4.7<br>(0.43)  | 5.1<br>(0.48)  |                | 4.2<br>(0.54)  |
| T-11           | Tall Oil Rosin Acintol R-S               | %<br>R.R.V. | 0.6<br>(0.37) |               | 3.6<br>(0.43)  | 4.8<br>(0.48)  | 1.0<br>(0.52)  | 4.7<br>(0.54)  |
| H-8            | Tall Oil Rosin "Solwyte" (heat treated)  | %<br>R.R.V. | 0.7<br>(0.37) |               | 6.3<br>(0.43)  | 2.9<br>(0.48)  | 0.7<br>(0.52)  | 7.8<br>(0.55)  |
| H-9            | Tall Oil Rosin "Starex" (heat treated)   | %<br>R.R.V. | 0.6<br>(0.37) |               | 5.1<br>(0.43)  | 4.4<br>(0.48)  | 0.4<br>(0.52)  | 5.8<br>(0.55)  |
| G-1            | Gum Rosin X<br>heat treated at 300°C *** | %<br>R.R.V. |               | 0.8<br>(0.39) | 4.7<br>(0.42)  | 8.0<br>(0.49)  | 1.5<br>(0.51)  | 4.5<br>(0.54)  |
| Q-10           | Westvaco Rosin T                         | %<br>R.R.V. | 1.4<br>(0.36) | 2.1<br>(0.41) | 6.5<br>(0.44)  | 3.4<br>(0.49)  | 1.6<br>(0.53)  | 4.4<br>(0.55)  |
| Q12            | Acintol R-3A                             | %<br>R.R.V. | 1.1<br>(0.37) |               | 6.2<br>(0.43)  | 5.5<br>(0.48)  | 1.4<br>(0.52)  | 7.8<br>(0.55)  |
| D-13           | Dymere Resin                             | %<br>R.R.V. | 0.7<br>(0.38) | 0.6<br>(0.40) | 6.4<br>(0.43)  | 3.4<br>(0.48)  | 3.5<br>(0.52)  | 4.5<br>(0.55)  |
| D-14           | Poly-pale Rosin                          | %<br>R.R.V. |               | 1.6<br>(0.39) | 13.0<br>(0.43) | 6.9<br>(0.47)  | 3.4<br>(0.51)  | 3.8<br>(0.55)  |
| D-15           | Staybelite                               | %<br>R.R.V. |               | 8.5<br>(0.41) | 6.8<br>(0.45)  |                | 56.5<br>(0.52) | 11.4<br>(0.55) |
| D-16           | Westvaco Rosin 90                        | %<br>R.R.V. | 3.8<br>(0.36) | 9.8<br>(0.39) | 13.6<br>(0.43) | 4.2<br>(0.47)  | 4.8<br>(0.51)  | 5.7<br>(0.54)  |
| D-17           | Vinsol NUX                               | %<br>R.R.V. | 2.3<br>(0.36) | 3.8<br>(0.40) | 3.5<br>(0.44)  | 1.9<br>(0.47)  | 2.8<br>(0.51)  | 0.9<br>(0.54)  |
| D-18           | Pentalyn 255                             | %<br>R.R.V. | 0.3<br>(0.36) | 0.5<br>(0.39) | 7.1<br>(0.42)  | 9.5<br>(0.48)  | 4.3<br>(0.52)  |                |
| D-20           | Rosin Maleic Addacts                     | %<br>R.R.V. |               | 2.3<br>(0.39) | 30.7<br>(0.43) | 6.5<br>(0.49)  |                | 2.4<br>(0.54)  |
| D-21           | Abietic Acid (EP Grade)                  | %<br>R.R.V. |               |               |                | 3.2<br>(0.48)  |                | 2.3<br>(0.54)  |

※ Pim : Methyl pimarate, Pal : Methyl palustrate, Lpim : Methyl levopimarate,  
 Ab : Methyl abietate, Dab : Methyl dehydroabietate, Nab : Methyl neoabietate,

※※ See Text.

※※※ Column : DEGS, 5m,4mmφ.Column temp. : 200°C

Injection temp. : 250°C

(Methyl Abietate=1.00)for methyl ester of rosins

| 7             | 8              | 9              | 10            | 11            | 12            | 13             | 14             | 15             | 16            | 17             | 18            |
|---------------|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
|               | Pal<br>Lpim    | Ipim           |               |               |               | Ab.            | Dab            | Nab            |               |                |               |
|               | 25.1<br>(0.64) | 5.8<br>(0.69)  |               | 3.0<br>(0.83) | 3.6<br>(0.92) | 13.7<br>(1.00) | 24.7<br>(1.09) | 6.9<br>(1.16)  | 0.4<br>(1.30) |                | 2.7<br>(2.12) |
|               | 21.5<br>(0.65) | 5.8<br>(0.69)  |               | 0.9<br>(0.81) |               | 38.8<br>(1.00) | 5.6<br>(1.08)  | 12.9<br>(1.14) | 0.3<br>(1.30) |                | 2.8<br>(2.05) |
|               | 7.7<br>(0.65)  | 20.4<br>(0.70) |               |               | 1.0<br>(0.92) | 40.8<br>(1.00) | 2.4<br>(1.08)  | 11.6<br>(1.15) |               |                | 5.3<br>(2.07) |
|               | 19.8<br>(0.65) | 12.4<br>(0.70) |               | 1.0<br>(0.82) | 0.7<br>(0.92) | 31.1<br>(1.00) | 9.4<br>(1.08)  | 10.7<br>(1.15) | 0.7<br>(1.30) |                | 3.9<br>(2.08) |
|               | 26.3<br>(0.64) | 4.6<br>(0.68)  |               | 1.8<br>(0.82) | 1.8<br>(0.92) | 27.4<br>(1.00) | 16.6<br>(1.09) | 7.6<br>(1.15)  |               |                | 2.1<br>(2.11) |
|               | 8.8<br>(0.65)  | 15.0<br>(0.70) |               | 0.2<br>(0.81) |               | 45.8<br>(1.00) | 14.7<br>(1.08) | 3.4<br>(1.15)  |               |                | 1.9<br>(2.08) |
|               | 0.7<br>(0.64)  | 16.5<br>(0.70) |               | 1.1<br>(0.82) | 1.8<br>(0.93) | 40.6<br>(1.00) | 21.5<br>(1.09) | 0.1<br>(1.16)  | 2.1<br>(1.28) |                | 4.0<br>(2.09) |
| 0.9<br>(0.60) | 15.2<br>(0.65) | 9.8<br>(0.69)  |               |               |               | 30.7<br>(1.00) | 19.0<br>(1.08) | 11.0<br>(1.15) |               |                | 3.1<br>(2.04) |
| 2.1<br>(0.61) | 8.1<br>(0.65)  | 5.0<br>(0.70)  | 3.2<br>(0.76) | 1.6<br>(0.82) | 0.1<br>(0.92) | 31.3<br>(1.00) | 31.4<br>(1.08) |                | 1.8<br>(1.28) |                | 2.0<br>(2.07) |
| 0.8<br>(0.61) | 4.8<br>(0.65)  | 3.4<br>(0.70)  | 7.6<br>(0.75) | 0.5<br>(0.82) | 0.2<br>(0.92) | 28.3<br>(1.00) | 33.7<br>(1.08) |                | 2.5<br>(1.28) |                | 3.4<br>(2.06) |
| 1.4<br>(0.60) | 5.6<br>(0.65)  | 6.3<br>(0.69)  | 3.7<br>(0.75) | 1.1<br>(0.81) | 0.6<br>(0.91) | 31.4<br>(1.00) | 31.5<br>(1.08) |                | 1.0<br>(1.26) |                | 2.7<br>(2.06) |
| 1.1<br>(0.60) | 7.0<br>(0.65)  | 1.5<br>(0.69)  | 6.1<br>(0.76) | 0.7<br>(0.83) | 0.2<br>(0.92) | 22.2<br>(1.00) | 39.1<br>(1.08) |                | 1.8<br>(1.27) |                | 2.0<br>(2.05) |
| 1.2<br>(0.61) | 5.6<br>(0.65)  | 4.2<br>(0.69)  | 5.1<br>(0.75) | 1.4<br>(0.82) | 0.8<br>(0.92) | 26.1<br>(1.00) | 34.6<br>(1.08) |                | 2.6<br>(1.27) |                | 2.0<br>(2.06) |
| 2.0<br>(0.60) | 12.5<br>(0.65) | 3.4<br>(0.69)  | 6.8<br>(0.75) | 2.8<br>(0.82) | 1.5<br>(0.92) | 28.3<br>(1.00) | 15.3<br>(1.08) | 4.1<br>(1.14)  | 2.1<br>(1.25) |                | 2.0<br>(2.05) |
| 2.1<br>(0.61) | 4.6<br>(0.65)  | 3.6<br>(0.70)  | 3.4<br>(0.74) | 1.0<br>(0.83) | 1.4<br>(0.92) | 20.0<br>(1.00) | 34.5<br>(1.08) | 0.4<br>(1.15)  | 0.7<br>(1.26) | 7.6<br>(1.34)  | 1.4<br>(2.10) |
| 1.9<br>(0.61) | 2.0<br>(0.66)  | 5.7<br>(0.70)  | 3.2<br>(0.76) | 0.8<br>(0.83) | 0.3<br>(0.92) | 19.0<br>(1.00) | 39.0<br>(1.08) |                | 3.4<br>(1.29) |                | 2.6<br>(2.10) |
| 3.9<br>(0.61) |                | 2.5<br>(0.70)  | 1.6<br>(0.76) |               |               | 1.5<br>(1.00)  | 62.1<br>(1.08) |                | 3.2<br>(1.28) |                | 6.2<br>(2.12) |
| 2.1<br>(0.59) | 1.4<br>(0.66)  | 1.9<br>(0.70)  | 2.9<br>(0.75) | 0.5<br>(0.83) | 0.3<br>(0.93) | 10.4<br>(1.00) | 43.1<br>(1.09) |                | 2.7<br>(1.29) |                | 6.0<br>(2.12) |
| 2.1<br>(0.62) |                | 0.3<br>(0.69)  |               |               |               | 0.7<br>(1.00)  | 12.9<br>(1.08) |                | 0.7<br>(1.29) |                |               |
| 2.6<br>(0.59) |                | 1.1<br>(0.69)  | 7.1<br>(0.73) |               | 2.0<br>(0.92) |                | 35.0<br>(1.08) |                |               | 10.4<br>(1.35) |               |
| 0.8<br>(0.60) | 7.6<br>(0.64)  | 1.4<br>(0.69)  | 0.4<br>(0.75) | 0.3<br>(0.81) | 1.5<br>(0.93) | 18.8<br>(1.00) | 43.7<br>(1.09) |                | 7.7<br>(1.29) |                | 2.7<br>(2.11) |
| 3.4<br>(0.60) |                | 15.4<br>(0.69) | 2.4<br>(0.75) | 3.0<br>(0.83) | 1.9<br>(0.93) | 12.4<br>(1.00) | 27.8<br>(1.09) |                | 9.7<br>(1.29) |                | 2.4<br>(2.11) |
|               | 3.4<br>(0.65)  | 9.9<br>(0.70)  |               | 0.9<br>(0.82) |               | 19.1<br>(1.00) | 23.5<br>(1.09) |                | 1.4<br>(1.29) |                |               |
|               | 2.2<br>(0.65)  | 6.6<br>(0.69)  |               | 4.0<br>(0.82) |               | 55.1<br>(1.00) | 15.7<br>(1.09) |                | 5.0<br>(1.29) |                | 6.0<br>(2.11) |

Ipim : Methyl isopimarate

(San) : Methyl sandaracopimarate(probably),(Elli) : Methyl elliotinoate(probably)

He : 12.5~15ml/min. Detector : FID

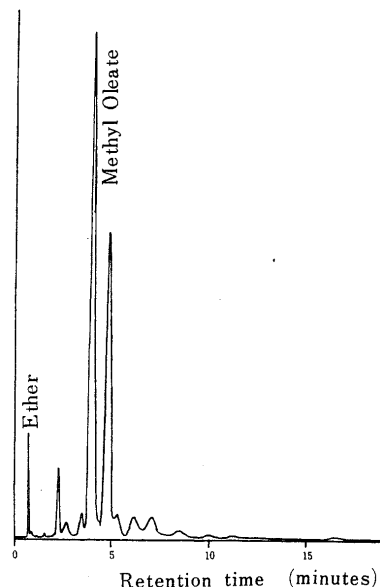


Fig.32 Chromatogram of tall oil fatty acid methyl ester

ン、トール油ロジンなどでは、樹脂酸以外の成分は10%前後であることが知られているので、これらの値(%)を0.9で除した商がほぼその含有%に近いものと考えていただきたい(ただし、各ピークの相対面積感度を同一と仮定した場合である)。このようにして求めた値は市販のロジンについての文献値<sup>13, 14)</sup>とも一致する。

### 3・4・3 樹脂酸およびそのメチルエステル化物の常温での異性化

レボピマール酸はバルサムからの分離の過程で、光熱、酸によって異性化が催進され、またそのメチルエステルはn-ヘキサン溶液中でも、また液体窒素での凍結状態でも異性化することが知られている。<sup>9)</sup>更にカラムへ注入後の異性化も報告されている。従って特にレボピマール酸の含量の多いバルサム、ガムロジン、ウッドロジンなどでは取扱上注意が必要であろう。

N-26 Resin acid についての異性化の様子をFig.33, 34に示す。樹脂酸をメチルエステル化後直ちに測定したもの(Fig.8)と溶液のまま密栓して溶液

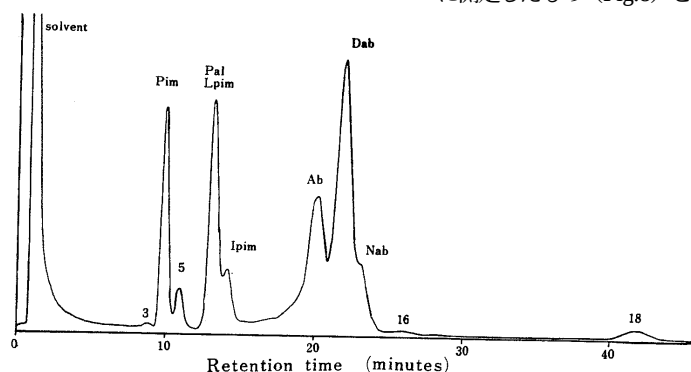


Fig.33 Chromatogram of N-26 resin acid methyl ester  
Ether—alcohol solution(9:1)was stored for 5days in roomtemperature

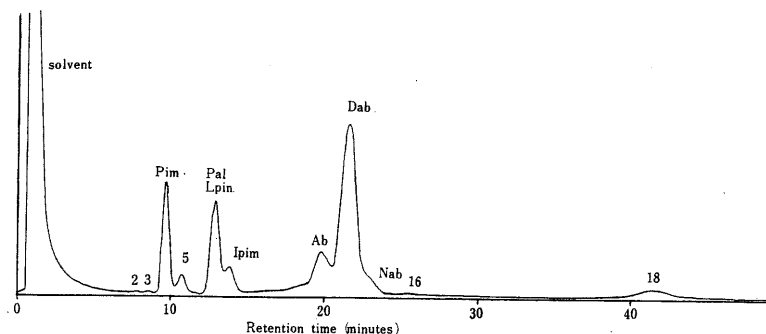


Fig.34 Chromatogram of N-26 resin acid methyl ester  
Separated rosin acid was stored in dry for 5days at room temperature  
The GC measurement was carried out immediately after esterification

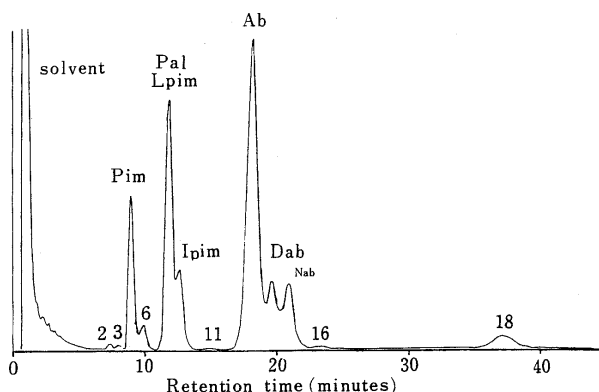


Fig.35 Chromatogram of G-1 gum rosin X  
Ether—Alcohol Solntion(9 : 1)was stored for  
25 days in room temperature

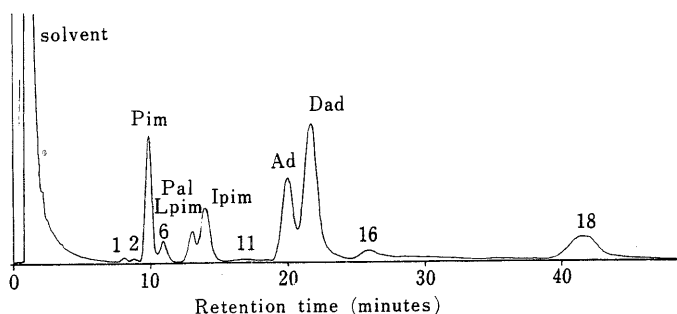


Fig.36 Chromatogram of G-1 gum rosin X  
Rosin eater was stored in dry for 15 days at room temperature

のままで5日間室温(約 24℃)で実験室に放置したもの(Fig.33)とを比較すると明らかにレボピマール酸が減少してデヒドロアビエチン酸が増加する。また分離した樹脂酸を室温で減圧乾燥し、室温で空气中に5日間放置、エステル化後直ちに測定したもの(Fig.34)も全く同様の傾向を示している。更にG-1 Gum Rosin Xについては、メチルエステル化物をエーテル・メチルアルコール(9 : 1)溶液のままで25日間密栓して暗室内で室温(約 24℃)で放置した場合にも、前者程ではないがデヒドロアビエチン酸が増加している(Fig.35)。また溶剤を除去して実験室中に室温で15日間放置したものは、その傾向は更に著しく、デヒドロアビエチン酸の顕著な増加、ネオアビエチン酸の減少がみられる。更にピーク16とピーク18の相対面積比が大きくなっていることも注目される。しかしながらトル油ロジン、熱処理トル油ロジンではレボピマール酸を殆んど含まないので、前記のような顕著な変化はみられない。

### 3・4・4アルカリによる変化

ロジン変性アルキッド樹脂などの中の樹脂酸を分離、定性、定量分析を行う場合一般にアルコール性苛性カリなどでけん化する方法がとられるが、この場合アルコール性苛性カリと加熱することで樹脂酸がどの程度異性化等の変化をうけるかを調べるため、G-1 Gum Rosin Xを1/2規定アルコール性カリで5時間還流、アルコールを留去し大量の10%リン酸2水素カリウム水溶液を加えてエーテル抽出後直ちにメチルエステル化したものについて測定した。その結果殆んど変化をうけないことが明らかとなった。

### 3・4・5熱処理による異性化

ガラス管に真空封入して300℃で熱処理したものは顕著なクロマトグラムの変化を示す(Fig.9, Fig.21を比較)。保持時間2.6分付近に4本に分離した一連の強いピークが現われる。これらのピークはメチルエステル化しない熱処理試料でもこの位置に現われるので、熱

処理により生成した比較的揮発性の分解生成物と推定される。熱処理トール油ロジンにおいても全く同じ位置に同じ挙動を示すピーク (Fig.19, 20) のあることは、このピークの出現は熱処理の過程を経たものであることを示唆するもので注目される。更にはピーク3 (このピークが elliotronic acid のメチルエステルであるとするれば、その生成過程に興味がある) の顕著な強度の増加とピーク5, 7, 10 および 11 の出現がみられる。Table5 から判るようにこのピーク3と10の強度の増加と出現は、熱処理の履歴を強く示唆するものである。

### 3・4・6 カラムの老化とクロマトグラム

DEGS カラムでは長時間カラムを使用していると老化し、可成りの量の液相が流失してしまう その様な状態になるとレボピマール酸のカラム内での異性化が起り易くなることが知られている<sup>9)</sup>。今回の実験では200℃で約200時間使用したDEGS カラムと新しいカラムについて若干の比較を試みた。N-26 樹脂酸メチルエ

テル化物および G-1 Gum Rosin X のメチルエステル化物では文献<sup>9)</sup>にみられるような両カラムの間での異性化の差によるとみられるクロマトグラムの相異は認められなかった。しかしながら可成りの分離能の低下がみられた。すなわちレボピマール酸 (ピーク8) とイソピマール酸 (ピーク9) とが分離しなくなり、ピーク9がショルダーとなる。またデヒドロアビエチン酸とネオアビエチン酸との分離も悪くなり、含量の少ない場合には後者は検出されない。この点については注意が必要である。

### 3・4・7 樹脂酸以外のピーク

市販のロジンの中には10~13%程度の樹脂酸以外のものが含まれるが、それらの内約60%が樹脂酸エステルと脂肪酸のエステルで、その構成樹脂酸はロジン中の酸成分と同じであり、脂肪酸も他の天然物に見出されるものと同様であることが知られている。しかしそのエステルを構成するアルコール成分はロジンの種類により可成り異なると云われているので、これがロジンの同定に

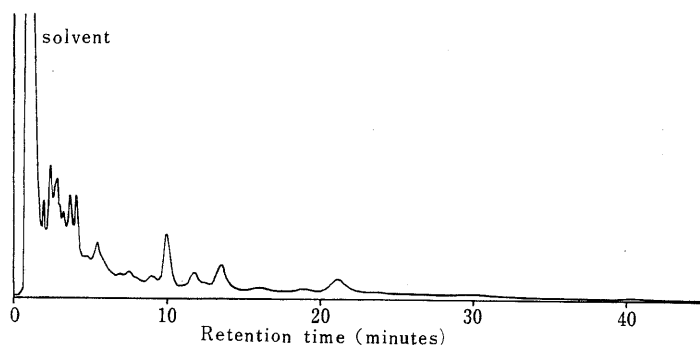


Fig.37 Chromatogram of G-1 gum rosin(non esterified specimen)

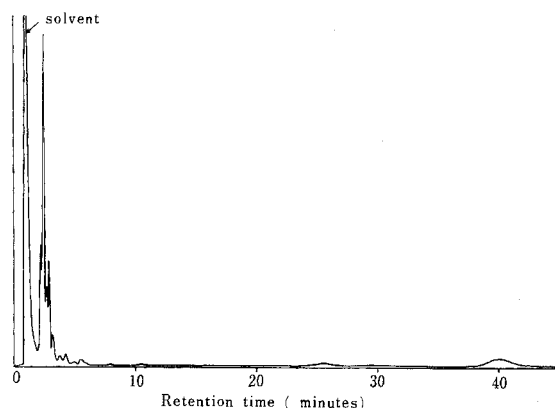


Fig.38 Chromatogram of H-8 heat treated tall oil rosin  
(non esterified specimen)

利用出来る可能性もある。更に不けん化物中には炭化水素、三環テルペン、セスキテルペンアルコールなども含まれているようである。

ところで同じ測定条件で樹脂そのままについて測定したクロマトグラムはそれぞれの樹脂で可成り異なるようである (Fig.37, 38)。熱処理トール油ロジンでは保持時間 2.6 分付近に、熱処理トール油ロジンメチルエステル化物および G-1 Gum Rosin X 熱処理物に見られると同様のピークが現われるのは特徴的である。更に条件の検討は必要であろうが、この様にしてそのままロジン類について測定したクロマトグラムがどの程度樹脂の種類によって特異的なパターンを示すかどうかは、なお多くの試料について検討しなければならぬが、中性成分によるロジンの種類の同定の可能性を示唆するもので興味がある。

### 3・4・8 トール油脂肪酸

粗製トール油およびトール油脂肪酸のメチルエステル化物のクロマトグラム (Fig.15, 32) より明らかに R.R.V.0.1~0.35 (アビエチン酸メチルエステル=1.00) に 10 個前後のピークがみられる。これらの大部分は脂肪酸によるものと考えられる。トール油変性アルキッド樹脂の GLC による分析にも利用出来る。ところで N-28 Resin Acid ではシクロヘキシルアミンによる 1 回の沈澱分離では脂肪酸が完全に分離していないことが示され、また D-18 Pentalyn 255 の酸成分にも少量の脂肪酸の含まれていることが明らかとなった。

## 3・5 ロジン類の同定

### 3・5・1 ガムロジン、ウッドロジン

ガムロジンとウッドロジンでは、ピマール酸、サンダラコピマール酸、パルストリン酸、レボピマール酸、アビエチン酸、ネオアビエチン酸が主要構成成分であり、その他のものは何れも少量である。その内パルストリン酸、レボピマール酸の含量は他のものに比較して多く、ネオアビエチン酸が可成りの量必ず含まれていることによって特徴づけられている。粗製トール油中の樹脂酸の組成はトール油ロジンよりもガムロジンに近いものであることは注目される。しかしながら G-2 Gum Rosin WG (Fig.10) は稍特異で、レボピマール酸・パルストリン酸ピークとイソピマール酸ピークとの強度関係が他のガムロジンやウッドロジンと逆になっている。色々の種類の根から得たロジンおよびオレオロジン 21 種類の組成分析の文献値<sup>14)</sup>にもこのようなものは見当らな

い。しかしこのような組成比のロジンを生産する樹種があるのか、それとも特異な採取製造の過程を経たものか明らかでない。

Wood Rosin B は一般には“Oxidized Rosin”と称されているが、GLC のパターン (Fig.14) は Wood Rosin WG によく似ている。UV スペクトルの結果からはアビエチン酸の含量は少ないものと思われるが更に詳細な定量分析が必要であろう。

### 3・5・2 トール油ロジン

トール油ロジンに特徴的なのは No. 3 ピークがガムロジン等に比較して大変に大きく、新たに No. 7, No.10 のピークのみられることである。No.16 ピークも特徴的である。これらのピークはガムロジンの熱処理物で強く現われるところから、トール油の分別蒸溜過程での加熱 (200~260°C) により生成したものと考えられる。No. 3 ピークと No.10 ピークの同定は興味のあるところである。No. 3 ピークは Elliotinoic acid による可能性が強い。Q-12 Acintol R-3A はそう特異な処理過程を経たものでないものと推定されるが、Q-10 Westvaco Rosin T (Fig.22) は比較的アビエチン酸が少なく、特に No. 3 と No.16 のピークの大きいことは稍特徴的である。この No.16 ピークは不均化ロジン (Q-10 Westvaco Rosin 90, Fig.27) に特徴的なので、同一物であると同定されれば、その製造過程の推定に利用出来るかも知れない。

### 3・5・3 熱処理トール油ロジン

前記のトール油ロジンの特徴以外に、前にも述べたように、保持時間 2.6 分付近にみられる数本のピークは全く特徴的である。しかし市販の“heat treated”と称するロジンについてももう少し多くの試料についての検討が必要であろう。

### 3・5・4 その他

**重合ロジン** (Fig.13, 14) Dymrex Resin, Poly-pale Rosin 共にピーク 3 およびピーク 14 (デヒドロアビエチン酸) の大きいことが特徴であるが、約 50%程度含まれていると推定される樹脂酸の 2 量体はこの条件では検出されないようである。

**水添ロジン** (Fig.15) 文献にも記載されているようにアビエチン酸とデヒドロアビエチン酸が若干残っている。特徴的なのはピーク 5 で 50%以上を占める。R.R.V. が同じと云うだけでこのピーク 5 がトール油ロジンなどのピーク 5 と同じ物質であるということは出来ないが、ジヒドロアビエチン酸もしくはテトラヒドロアビ

エチン酸の可能性が大きい。

**不均化ロジン** (Fig.16) アビエチン酸の検出されない唯一のものである。クロマトグラムは重合ロジンとよく似ているがNo.17 ピークが明瞭なことがその特徴と云えるかどうか更に多くの試料について検討の要があらう。

**酸化ロジン** (Fig.14, 28) Wood Rosin と Vinsol NUX 何れもウッドロジンに近いクロマトグラムを示す。定量分析が必要であらう。樹脂酸以外の成分についての検討も必要と思われる。

**Pentalyn 255** (Fig.29) ピーク3が割合に大きい。ピマール酸, イソピマール酸, アビエチン酸およびデヒドロアビエチン酸が含まれる。マレイン酸付加物はこの条件ではクロマトグラムにみられないようである。少量であるが脂肪酸が検出される。

**マレイン化ロジン** (Fig.30) ピーク3が特徴的であるがこれがマレイン化により生成したものかどうかは明らかでない。また熱処理ロジンにみられるピーク3と同じものであるかも疑わしい。アビエチン酸, デヒドロアビエチン酸がどの程度含まれているかは定量分析が必要である。

**アビエチン酸 (EP Grade)** (Fig.31) アビエチン酸 55%, ふつうのガムロジンの2倍程度の含量である。比較品として用いる場合には特にその純度に注意を

要する。

## おわりに

ロジン類については紫外部スペクトルとガスクロマトグラフによって同定が可能である。ガスクロマトグラフが利用出来ない場合には薄層クロマトグラフの結果も可成り参考となる。紫外部スペクトルが典型的なパターンを示すものはその測定のみでガムロジン, ウッドロジンおよびトール油ロジンのいずれかであると判断して差支えないことがはっきりした。ガスクロマトグラムからトール油ロジンは明らかに区別出来る。更に熱処理か否かの判定は, 熱処理条件とも関連するので, 市販品で“熱処理”と称するものすべてを確実に同定出来るかどうかは今のところ断言は出来ないが, 可能であると思われるので更に検討したい。紫外部スペクトルが典型的な形を示さないものでは, 今回のようなピークの面積比の測定だけでは不十分で, どうしても定量分析が必要である。この点については目下検討中である。

本研究に対してよせられた当関輸入部各位の御好意に対し心から感謝の意を表する次第です。

## 文 献

- 1) Harris, G.C., U.T.F.Sanderson : *J.Am.Chem.Soc.*, 70, 334(1948).
- 2) H.Schlenk, J.L.Gellerman : *Anal. Chem.*, 32, 1412(1960).
- 3) T.Norin, R.Westfelt : *Acta Chem.Scand.*, 17, 1828(1963).
- 4) D.F.Zirikel, J.W. Rowe : *J.Chromatog.*, 13, 74(1964).
- 5) R.Riffer, B.Anderson : *Holzforschung*, 20, 36(1966).
- 6) R.Riffer, B.Anderson : *Forest Products Journal*, 17, 41(1967).
- 7) S.B.Challen, M.Kucera : *J.Chromatog.*, 32, 53(1968).
- 8) P.Daniels, C.Enzell : *Acta Chem.Scand.*, 16, 1530(1962)
- 9) F.H.Max Nestler, D.F.Zinkel : *Anal.Chem.*, 39, 1118(1967).
- 10) F.H.Max Nestler, D.F.Zinlel : *Anal. Chem.*, 35, 1747(1963).
- 11) D.F.Zinkel, M.B.Lathrop, L.C.Zank : *J.Gas Chromatog.*, 6, 158(1968)
- 12) G.Valkanass, N.Iconomou : *Pharmaceutica Acta Helvetiae*, 41, 209(1966).
- 13) *Encyclopedia of Chemical Technology*, 17, 1482(1968).
- 14) N.M.Mason, R.V. Lawrence : *J.Chem.Eng.Data*, 12, 279(1967).

# Studies on a Systematic Analysis of Rosins and Their Derivatives by Thin Layer and Gas Liquid Chromatographies

Kiyoaki TATSUKA, Shigeko ASANO, Atsushi NAKAO,\*Kiyoshi MINAMIURA\*\*

※Osaka Customs Laboratory

※※Co—ordination Section, Import Division, Osaka Customs

1-10-3, Chikko, Minato-ku, Osaka, Japan

Chemical compositions (mainly for resin acids) of balsam from Akamatsu (*Pinus densiflora* S. et Z.), tall oil rosins and their derivatives in commerce were examined by thin layer and gas liquid chromatographies. Gas liquid chromatograms for methyl esters of resin and fatty acids in rosins and their derivatives have some characteristics. GLC is a very useful method for identification of rosin and their derivatives. TLC has some worth as a quick preliminary method for such identification.

—Received Oct. 8. 1971—