

報 文

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー による生漆液及び調製漆液の鑑別

門 坂 忠 雄^{*}, 前 田 宏^{**}

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による生漆と調製漆の鑑別について検討した。

東南アジアの若干の国において産出された生漆をクロロホルムを溶媒としたGPCで分析し、少量の乾性油及び2, 3の漆フェノール成分に分離できた。各クロマトグラムは採取漆樹種に特有なクロマトグラムを示すが、各々のクロマトグラム相互の差異は小さく、それらの生漆の種類の鑑別には赤外吸収スペクトル法の方が有効と考えられた。

各国産の生漆を日本国内で調製した調製漆及び輸入の調製漆GPCで分離すると生漆のものとは異なるクロマトグラムを示し、生漆との鑑別が可能であった。また溶出液を分取し、赤外吸収スペクトルで分析することにより添加物 (油脂, エステルガム, その他の合成物質) を同定できた。

1 緒 言

漆工芸において生漆は下地用及びすり漆用にそのまま使用されることもあるが、多くの場合用途に応じて精製加工されて使用される。生漆になやし (かきまぜて練り含有物を密和し、均等に作る操作) 及びくろめ (かきまぜ表面に輻射熱を与え水分を蒸発除去する操作) を施したり、乾性油 (主にえの油, 亜麻仁油) 及び天然樹脂又はその誘導体等の混合を行う。場合によって合成樹脂の混合も行われているようである。

関税率表において生漆及び添加物を含まない精製漆は税番 13.03 - 1 に、添加物を含む調製漆は 32.09 - 10 に分類されるので、これら両種の漆を鑑別することが必要となる。

筆者等²⁾はさきに漆塗膜の熱分解ガスクロマトグラフィーによる鑑別について報告した。本報ではその原料に相当する種々の漆液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で分離し、採取漆樹の種類に

よりクロマトグラムがどれ位変化するか検討し、その後調製の有無の鑑別について検討した。

漆を大きく分類すると採取植物又は主成分の違いから次の四種に分けられる。³⁾ウルシオールを主成分とする日本漆及び中国漆、ラッコールを主成分とするベトナム漆及び台湾漆、モレアールを主成分とするカンボジア漆並びにチチオールを主成分とするビルマ漆である。これらの漆の主成分はいずれも不飽和鎖状炭化水素基を有するカテコール誘導体であることが知られている。

2 実 験

2・1 試料

生漆及び調製漆は Table 1 のものを用いた。その他に標準添加剤として市販のエステルガム及び亜麻仁油より製造された漆添加用バイル油を用いた。

2・2 装置及び測定条件

Table 2 に示すもの及び日立赤外分光光度計 295 型。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

** 横浜税関輸入部 231 横浜市中区海岸通り 1 - 1

Table 1 Japan lacquer samples

Japan lacquer	Origin
Raw liquid	Japan
	China
	Taiwan
	Canbodia
	Thai
"Sukitsuya" (clear glossy)*	China Vietnam
"Kuroroiro" (black waxy colored)*	China
Other prepared	Taiwan

* Those were prepared by a processor in Japan from raw Japan lacquers produced in respective country.

Table 2 Apparatus and experimental conditions

Apparatus	Liquid chromatograph LC-07 (Japan Analytical Industry Co. Ltd.)
Column	JAIGEL 1H (separation range M.W.1000-100) JAIGEL 2H (— " — M.W.5000-100) each 2 cm ϕ ×60cm×2 (100A)
Detector	Differential refractometer & UV detector
Eluent	CHCl ₃
Flow rate	3 ml/min.
Injection	3 ml

2・3 実験方法

漆液をクロロホルムに約 2%濃度に溶解分離させ、無水硫酸マグネシウムを加え攪拌、脱水後、ろ過し、ろ液を GPC 分析に使用した。GPC には漆の成分の内クロロホルム可溶分のみを注入したことになる。

GPC の溶出液はフラクションコレクターに導き分取した。各画分は溶媒を除き秤量し、全回収量に対する割合を計算した。更に各画分の定性分析のため、赤外吸収スペクトルを測定した。

3 結果及び考察

3・1 カラムの選択

我国への輸入量が中国産のものに次いで多い台湾生漆を JAIGEL 1H カラムで分離したクロマトグラムを Fig. 1 に示した。示差屈折計 (RI) 及び紫外検出器 (UV) による両曲線を示した。このカラムでは分子量 1000 以上の分子は通常溶出容量 (E.V) 100~105ml の位置

で溶出される。図中に示してあるパーセントの数字は各画分の全回収量に対する割合を表わしている。紫外検出曲線は濃度の高い所では飽和しているが、示差屈折検出曲線の方は実際の量的関係をかかなり忠実に反映しているので、この後のクロマトグラムにおいては示差屈折曲線の方のみを示した。E.V220ml のピークは溶出溶媒中の安定剤である少量のエタノールによるもので、試料の脱水の程度、その他の原因により上向きのピークとして出たりあるいは下向きのピークとして出たりした。これらの分離された各画分の溶質の赤外吸収スペクトルを Fig. 2 に示した。クロマトグラムの第 1 番目のピーク部の画分 1 は油状物で、赤外吸収スペクトルより不飽和油脂と認められた。この結果より一般にこのような未調製の生漆の中にも天然の油脂が少量含まれているものと考えられる。画分 2 (接近した第 2 及び第 3 ピーク) 及び最強ピークの画分 3 はフェノール類のスペクトルを示し、溶出容量から推定していわゆるラッコール及びその二量化したもの等であると考えられた。

JAIGEL 2H カラムにより台湾生漆及び台湾産調製漆を分離した場合のクロマトグラムを Fig. 3 に示した。生漆の方のクロマトグラムを Fig. 1 の JAIGEL 1H カラムのものと比較すると油脂のピークと最強ピークと

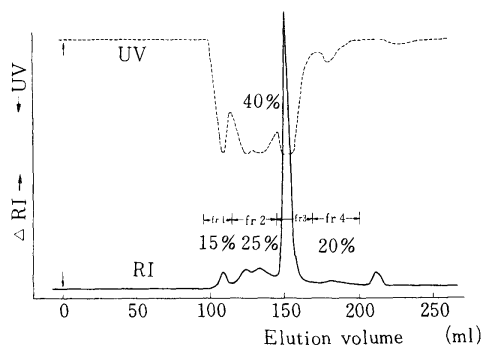


Fig. 1 GPC of raw Formosan Japan lacquer
Column: JAIGEL 1H

の間の 2 つの小ピークは最強ピークのすそに入っし

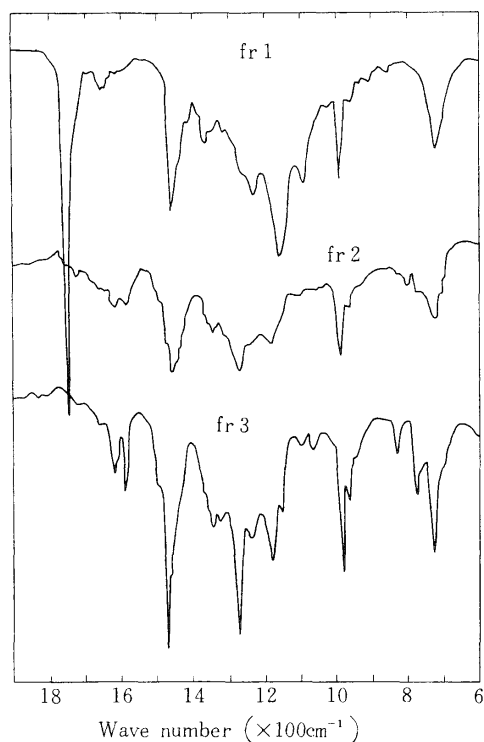


Fig. 2 IR spectra of fraction of raw Formosan Japan lacquer

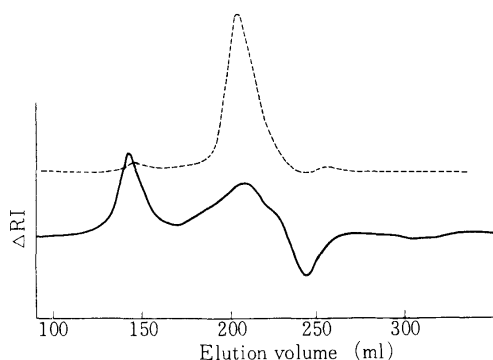


Fig. 3 GPC of Japan lacquers
Column: JAIGEL 2H,: raw Formosan Japan lacquer
—: imported Japan lacquer

まって独立したピークとして現われなかった。調製漆のクロマトグラムについても、油脂とラッコールの2ピークのみが分離していたが、分離度は良好でなかった。しかし JAIGEL 2H カラムは分離分子量範囲が広いので、油脂より高分子量の若干の添加物を分離する場合は適していると考えられるが、通常の場合は JAIGEL 1H カラムの方が分離がよかったので、この後の実験はすべて後者によった。

3・2 生漆GPC

各国産の生漆のクロマトグラムを Fig. 4 に示した。

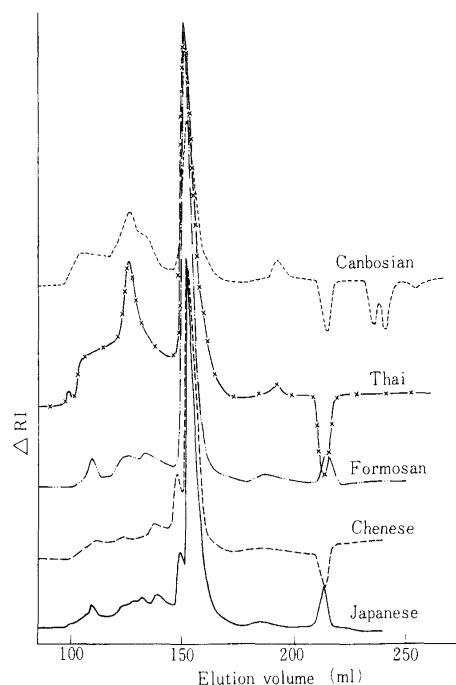


Fig. 4 GPC of raw Japan lacquers
Column: JAIGEL 1H

5種の試料の各ピークに相当する画分を分取し、赤外吸収スペクトルで溶出成分の定性を行った。日本産及び

中国産は採取漆樹がいずれも *Phus verniciflua* Stokes であるのでクロマトグラムはよく類似しており、最強ピークの前方にショルダーを持っているのが特徴であった。台湾生漆のクロマトグラムも前二者のものと似ているが、E.V 110ml の油脂のピークがやや強かった。タイ及びカンボジア生漆のクロマトグラムは互に類似しており、最強ピークはブロードで、また E.V 127ml 付近のピークが他種より強く、簡単なカテコール誘導体以外にもっと複雑な構造の分子が含有されているものと推定された。油脂が溶出されてくる 110ml 付近の画分にも赤外吸収スペクトルで調べると、それ以外の成分のものがかなり混入していた。

3・3 添加剤及び調製漆の GPC

先ず漆の調製に最も一般的に使用される漆添加剤である乾性油及びエステルガムはどのようなクロマトグラムを与えるかをしらべてみた。その測定結果を Fig. 5 に示した。乾性油であるボイル油は E.V 110ml で溶出

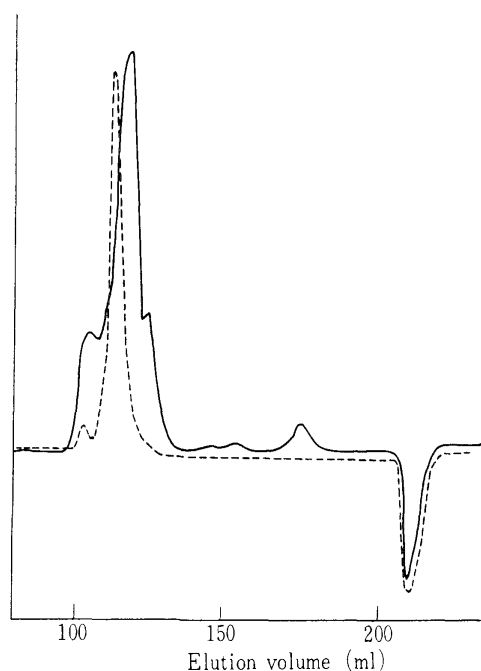


Fig. 5 GPC of additives

— : Ester gum
- - - : Boiled oil

したが、エステルガムはその組成の複雑性を反映し、主ピークの前後にショルダーを持ち E.V110 ~ 130ml に溶出されてきた。

Fig. 6 には中国産生漆を原料に日本の漆加工業者により調製された透ツヤ漆及び黒ロイロ漆のクロマトグラムを示した。黒ロイロ漆は鉄化合物を加えて加工した黒色の調製漆である。これらのクロマトグラムは生漆のものに比較して E.V110 ~ 140ml のピーク強度が強くなっていた。この点に着目すればこの種の漆の調製の有無を鑑別することができる。

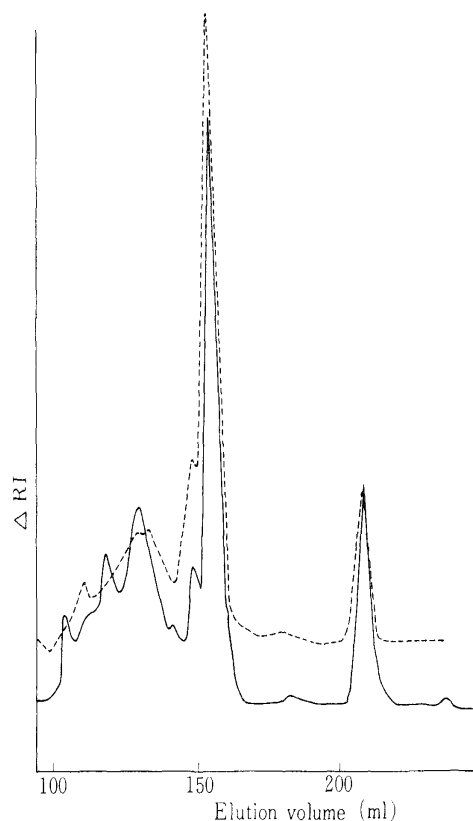


Fig. 6 GPC of prepared Chinese Japan lacquers

— : "sukitsuya", - - - : "kuroroiro"

Column : JAIGEL 1 H

Fig. 7 にはベトナム産生漆を原料に同じく日本国内で調製された透ツヤ漆のクロマトグラムを示した。このクロマトグラムの各ピークの画分の赤外吸収スペクトルを Fig. 8 に示す。E.V 100ml 付近の画分 1 はエス

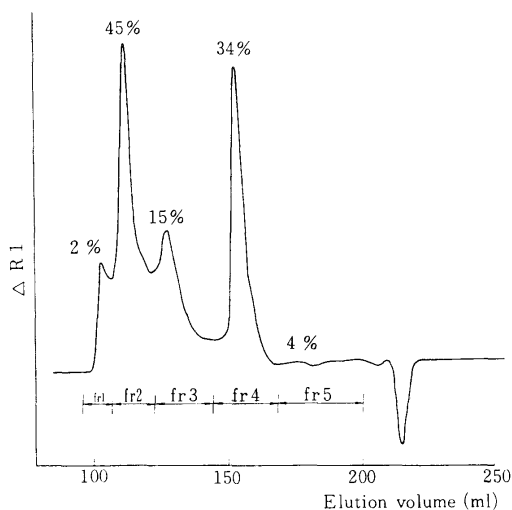


Fig. 7 GPC of prepared Vietnamase Japan lacquer "sukitsuya"

Column: JAIGEL 1H

テルガム, 最強ピークの画分2は油脂を主とする成分, 画分3及び4は漆フェノールと認められた。従ってこの漆は多量の油脂とエステルガムを添加して調製されたものと鑑定された。

次に台湾より輸入された調製漆のクロマトグラムを Fig. 9 に示した。このクロマトグラムの各画分の赤外吸収スペクトルを Fig. 10 及び 11 に示した。これらのスペクトルより E.V 100ml 付近の下向きのピーク部の画分1はシリコンオイル, 画分2は油脂とシリコンオイルの混合物であり, 画分3及び最強ピークである画分4は漆フェノールであると認められた。従ってこの漆はシリコンオイル, 油脂等で調製されたものと鑑定された。

以上のように GPC により漆液中の漆フェノール成分と添加剤である脂肪油, エステルガム及びシリコンオイル等の合成高分子が分離でき, 生漆と調製漆との鑑別が可能である。

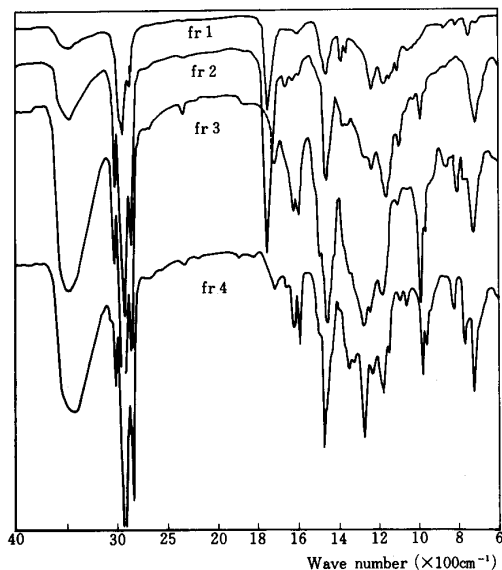


Fig. 8 IR spectra of fractions of prepared Vietnamase Japan lacquer "sukitsuya"

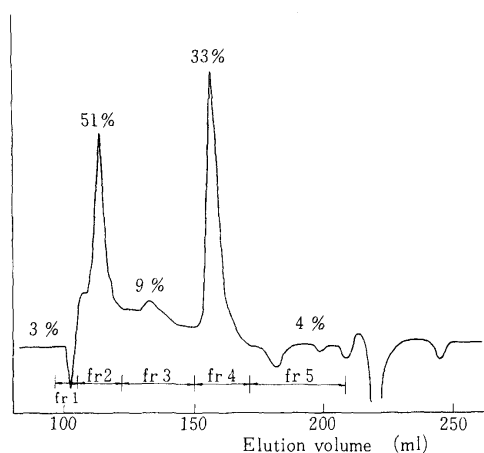


Fig. 9 GPC of imported prepared Formosan Japan lacquer

Column: JAIGEL 1H

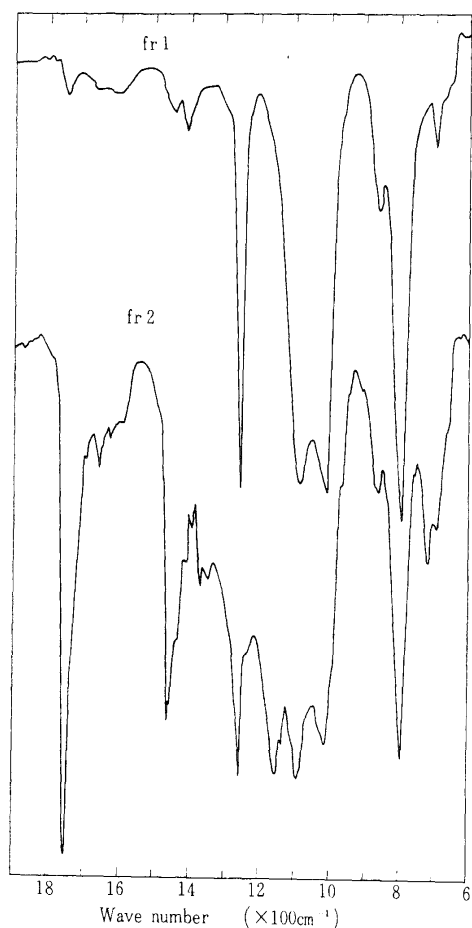


Fig.10 IR spectra of fractions of imported pre-red Formosan Japan lacquer

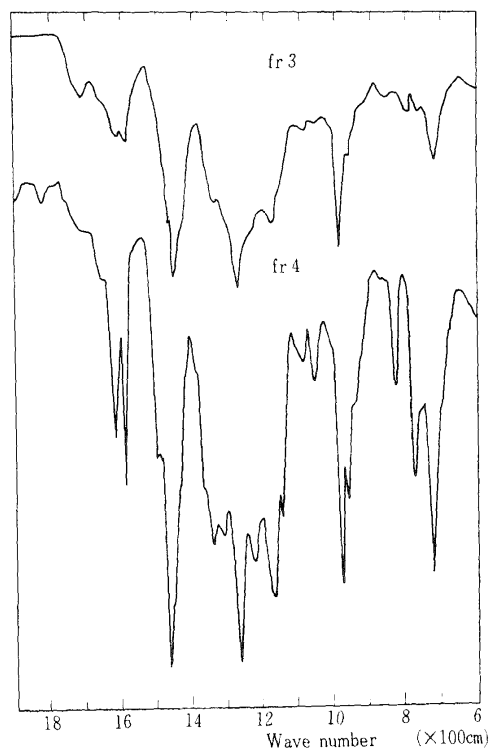


Fig.11 IR spectra of fractions of imported pre-red Formosan Japan lacquer

4 総 括

クロロホルムを溶出溶媒としたGPCによって東南アジア産の各種の生漆及びそれ等から製造された調製漆を分析し、生漆と調製漆の鑑別が可能かどうかを検討した。

生漆と調製漆はクロマトグラムのパターンにより鑑別ができた。更に通常調製のために加えられる乾性油、エステルガムやその他の添加物は溶出分を分画して赤外吸収スペクトルで定性することにより同定できた。

文 献

- 1) 沢口悟一：“日本漆工の研究”，P 105，美術出版社（1976）。
- 2) 門坂忠雄，森野博之：本誌，No. 19，103（1978）。
- 3) 化学大辞典編集委員会：“化学大辞典”，1巻，P.807，共立出版（1960）。

Identification of Raw and Prepared Japan Lacquers by Gel Permeation Chromatography

Tadao KADOSAKA * and Hiroshi MAEDA **

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo - shi, Chiba - ken, 271 Japan.

** Yokohama Customs, Import Devision,
1 - 1, kaigandouri, Naka - ku, Yokohama - shi, 231 Japan.

The identification of raw and prepared Japan lacquers by gel permeation chromatography (GPC) were invetigated.

Raw Japan lacquers which had been produced in some countries of Southeast Asia were seperated into their components (a small amount of fatty oil and phenolic matters) by GPC (column: JAIGEL 1H 2cm × 60cm× 2, eluent: chloroform).

Since the differences among their characteristic chromatograms were a little, it was appreciated that infrared spectrum method was more effective for identification of each raw Japan lacquers than GPC method.

Some of prepared Japan lacquers for this experiment had been processing in Japan from the raw Japan lacquers as mentioned above, and the other had been imported into Japan in prepared forms. Those prepared Japan lacquers could be identified from raw lacquers by chromatogram and their additives (drying oil, ester gum and the other synthetic matters) could be also identified by infrared spectra of fractions of GPC eluent.

- Recieved Sept. 14, 1979 -