

ノート

薄層クロマトグラフィーによる調製なめし剤の分析

佐藤 侑司, 大野 幸雄*

1 緒 言

皮革なめし剤として本邦に輸入されている商品には天然なめし剤(植物タンニン), 合成有機なめし剤, 無機なめし剤及びこれら相互の混合物あるいは使用目的に応じてなめし剤以外の成分を加えたものがあり, 複雑多岐にわたっている。

このうち植物タンニンについてはペーパークロマトグラフィーによる成分検索がかなり行われており, たとえば, ミモザタンニンを2次元展開することにより27種類の成分に分離したとの報告¹⁾がある。また, Stahl はタンニン含有エキスの薄層クロマトグラフィー(以下「TLC」という。)による分離を試みている²⁾。前田³⁾・加藤⁴⁾も TLC による植物タンニンの種類鑑別の可能性について検討している。

ところで, 最近当所においては植物タンニンと合成有機なめし剤を混合調製したなめし剤の分析依頼があいついであり, 植物タンニン革の扱い風合いが好まれて来ている現状ではこの種の分析の必要性が増大するものと考えられる。

そこで著者らは植物タンニン, 合成有機なめし剤及び無機なめし剤の相互混合物について, その成分の判定に TLC を応用して簡易迅速に分析することができかどうかを検討し, 若干の知見を得たので報告する。

2 実 験

2・1 試 料

実験に用いた植物タンニン, 合成有機なめし剤及び無機なめし剤を Table 1~3 に, 調製なめし剤を Table 4 に示す。

植物タンニンについては当所で保管してあるものの

うち商品として代表的なものをを用いた。その他のなめし剤については, 標準品と付記してあるもの以外は国際商品として市場に流通しているものである。

2・2 TLC 条件

(1) プレート: シリカゲル G (厚さ 0.25mm)

(2) 展開剤: n - ブタノール - 酢酸 - 水 (4 : 1 : 2 V/V)⁵⁾

クロロホルム - 酢酸エチル - ギ酸 (5 : 4 : 1V/V)⁶⁾

メチルアルコール - 水 (9 : 1 V/V)

(3) 発色剤: ヨウ素蒸気

塩化第二鉄 (FeCl₃ · 6H₂O の 0.15% 水溶液)

エヒトブラオザルツ B 試液 (ジ - 0 - アニシジンテトラゾリウムクロリド 15mg を 0.1N 水酸化ナトリウム溶液 20ml に溶解)

3 結 果 及 び 考 察

3・1 植物タンニンの TLC

植物タンニンの TLC 結果を Fig. 1~3 に示した。

展開剤が n - ブタノール - 酢酸 - 水系及びメチルアルコール - 水系では発色前に原点から R_f 値で 0.9 付近まで連続した淡かつ色のスポットが認められ, ヨウ素蒸気による発色によりスポットがより明瞭になる。

展開剤がクロロホルム - 酢酸エチル - ギ酸系の場合には植物タンニンの種類によってスポットの現われ方に若干の差異が認められる。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

Table 1 Samples (Vegetable Tannins)

Class of materials	Sample No.	Commercial name	Origin
Hydrolyzable tannins	①	Myrobaran	India
	②	Chestnut	Italy
Condensed tannins	③	Wattle	South Africa
	④	Wattle	Rhodesia
	⑤	Wattle	East Africa
	⑥	Quebracho	Argentina
	⑦	Mangrove	Sarawak
	⑧	Gambier	Singapore

Table 2 Samples (Synthetic organic tanning substances)

Class of materials	Sample No.	Commercial name	Notes
Phenolsulphonate	(22)	(Tannesco)	(Tanning preparation)
Condensation product of formaldehyde with phenolsulphonate	⑨	Tamol	Aromatic syntan, containing Na, SO ₃
Naphthalenesulphonate	⑩	Naphthalenesulphonate	Standard chemical
Condensation product of formaldehyde with naphthalenesulphonate	⑪	Tanasol	Aromatic syntan
Condensation product of formaldehyde with phenolsulphonate & urea	⑫	Nopco tan	Aromatic syntan
Ligninsulphonates	⑬	Ligninsulphonate	Standard chemical
	⑭	Synektan (I)	Containing chrome
Glutaraldehyde	⑮	Retigan	Containing HCHO & CH ₂ OH
Nitrogen resin syntans	⑯	Neosyn (I)	Condensation product of formaldehyde
	⑰	Drasil	

Table 3 Samples (Inorganic tanning substances)

Class of materials	Sample No.	Commercial name
Basic chromium sulfate	⑱	Neochrome
Zirconium sulfate	⑲	Neosyn (II)

Table 4 Samples (Tanning preparations)

Class of materials	Sample No.	Commercial name	Ingredient
Organic-Organic preparations	20	Tanigan	Condensation product of formaldehyde with alkylidiphenylether sulphonate, Ligninsulphonate
	21	Retigan	Condensation product of formaldehyde with dicandamide, Ligninsulphonate, Me ₂ SiO ₂ , Na, SO ₃
Organic-Inorganic Preparations	22	Tannesco	Phenolsulphonate, Basic chromium sulfate
	23	Synektan (II)	Condensation product of formaldehyde with phenolsulphonate, Basic chromium sulfate
	24	Bastamol	Condensation product of formaldehyde with urea & sulphonate, Adipic acid salt, Basic chromium sulfate
Vegetable tannin-organic Preparations	25	Asulgan	Myrobaran, Aromatic syntan
	26	Retanex	Myrobaran, Aromatic syntan

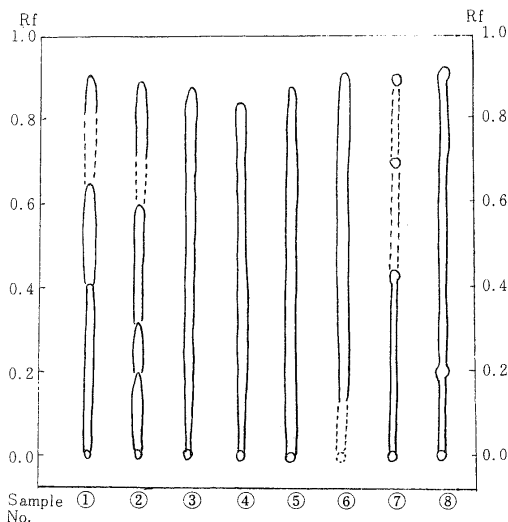


Fig. 1 Thin - Layer chromatograms of vegetable tannins.

Layer : Silica Gel G (20cm × 20cm × 0.25mm)

Solvent mixture : n - butanol - acetic acid -
water (40+10+20)

Detection : I_2 - vapour

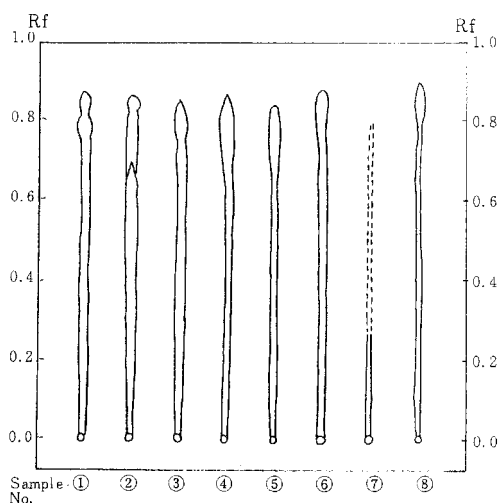


Fig. 3 Thin - Layer chromatograms of vegetable tannins.

Layer : Silica Gel G (20cm × 20cm × 0.25mm)

Solvent mixture : methanol - water (90+10)

Detection : I_2 - vapour

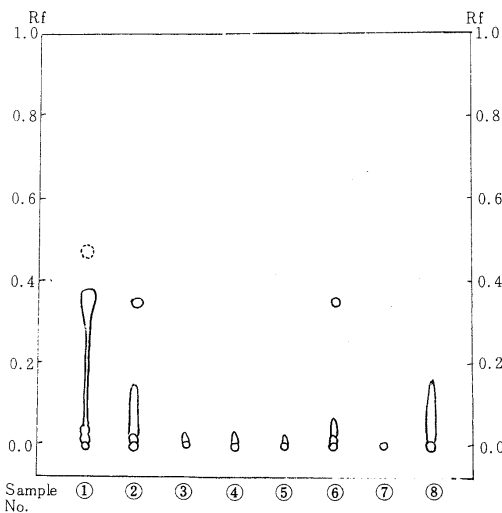


Fig. 2 Thin - Layer chromatograms of vegetable tannins.

Layer : Silica Gel G (20cm × 20cm × 0.25mm)

Solvent mixture : chloroform - ethyl acetate -
formic acid (50+40+10)

Detection : I_2 - vapour

3・2 なめし剤のTLC

次になめし剤のTLC結果をFig4～6に示した。

展開剤が n - ブタノール - 酢酸 - 水系の場合になめし剤の成分分離が最も良く、クロロホルム - 酢酸エチル - ギ酸系ではほとんど原点にとどまった。

展開剤がメチルアルコール - 水系の場合にはフェノールスルホン酸塩及びナフタレンスルホン酸塩は Rf 値で 0.9 付近に、縮合フェノールスルホン酸塩及び縮合ナフタレンスルホン酸塩系のは Rf 値で 0.9～溶媒先端にほとんど単一のスポットとして認められ、リグニンスルホン酸塩の場合には発色前に淡かっ色のメインスポットが Rf 値で 0.9～溶媒先端にあり原点からメインスポットまで淡かっ色のテーリングが続いており、ヨウ素蒸気による発色によりこれがさらに明瞭となることが認められる。なお、この展開剤で変性グルタルアルデヒド及び含窒素 - ホルマリン縮合物系のはなめし剤はそれぞれ独自の展開をしている。

無機なめし剤のスポットはいずれの展開剤を用いてもほとんど原点にとどまった。この場合に塩基性硫酸クロムのスポットは青緑色を、硫酸ジルコニウムのス

ポットは白色を呈し、これらの色はヨウ素蒸気による発色によってもほとんど影響されなかった。

したがって、調製なめし剤の分析においてはメチルアルコール - 水系の展開剤が有効であることが示唆される。

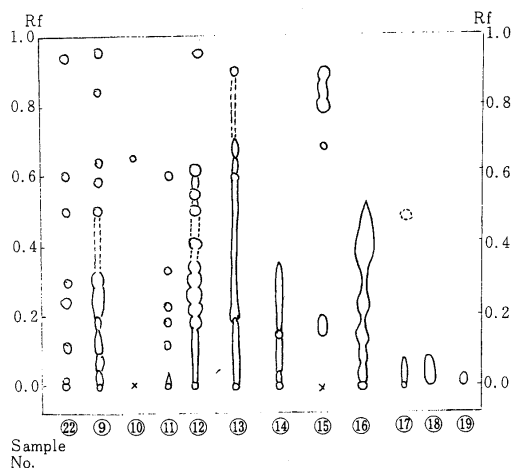


Fig. 4 Thin - Layer chromatograms of synthetic tanning substances & inorganic tanning substances.

Layer : Silica Gel G (20cm × 20cm × 0.25mm)

Solvent mixture : n - butanol - acetic acid - water (40+10+20)

Detection : I₂ - vapour

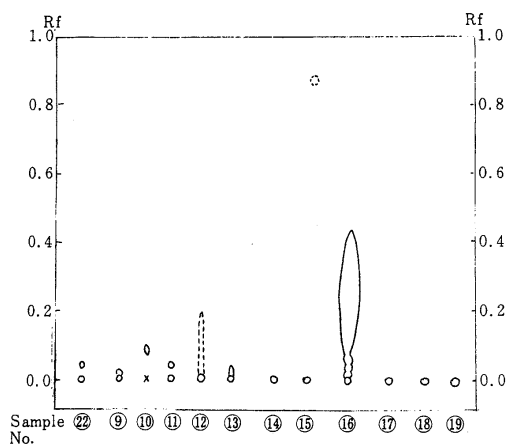


Fig. 5 Thin - Layer chromatograms of synthetic organic tanning substances & inorganic tanning substances.

Layer : Silica Gel G (20cm × 20cm × 0.25mm)

Solvent mixture : chloroform - ethyl acetate - formic acid (50+40+10)

Detection : I₂ - vapour

3・3 調製なめし剤のTLC

次に有機・有機、有機・無機、有機・植物タンニン各調製なめし剤のTLC結果をFig. 7～9に示した。この場合にはメチルアルコール - 水系の展開剤で縮合芳香族スルホン酸塩とミロバランエキスが分離されたことが特徴的である。

3・1 及び 3・2 の結果をあわせて展開剤について検討すると、n - ブタノール - 酢酸 - 水系では特に、合成有機なめし剤の成分分離が良好で単一性の確認等に用いることができると考えられるが、植物タンニンと混合調製されてしまうとそのスポットの大部分が、植物タンニンの原点からRf値で0.9付近まで連続したスポットと重なってしまう。

展開剤がクロロホルム - 酢酸エチル - ギ酸系では植物タンニンの展開にやや特徴があるにしても、総じてスポットが原点にとどまるものが多くこの展開剤も採用できない。

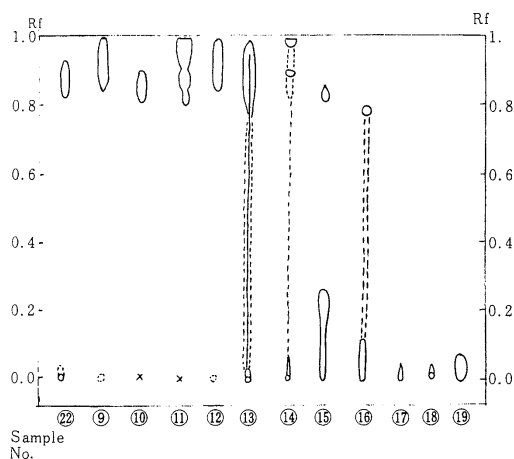


Fig. 6 Thin - Layer chromatograms of synthetic organic tanning substances & inorganic tanning substances.

Layer : Silica Gel G (20cm × 20cm × 0.25mm)

Solvent mixture : methanol - water (90+10)

Detection : I_2 - vapour

展開剤がメチルアルコール - 水系の場合にはフェノールスルホン酸塩、ナフタリンスルホン酸塩及び芳香族系合成有機なめし剤(縮合フェノールスルホン酸塩、縮合ナフタレンスルホン酸塩等)がほとんど単一のスポットとして Rf 値で 0.9 ~ 溶媒先端の領域に現われるため植物タンニンのスポットと分離される。また、無機なめし剤は原点にとどまる。したがって、合成なめし剤と植物タンニンの分離溶剤として、メチルアルコール - 水系が推奨できるものと考えられる。しかしこの溶剤の場合でもリグニンスルホン酸塩や非芳香族系合成有機なめし剤の共存が結果の解析を困難にすると考えられる。

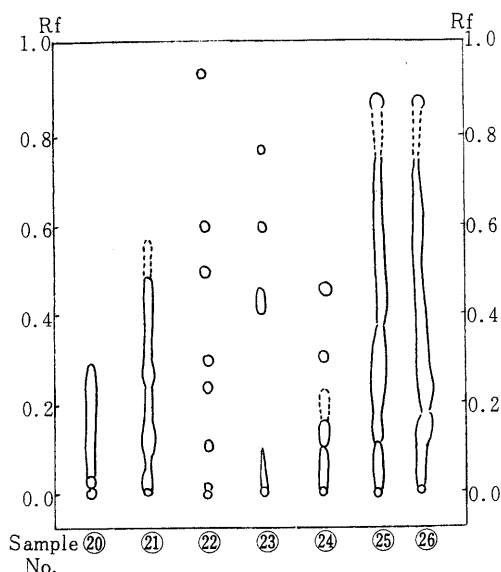


Fig. 7 Thin - Layer chromatograms of tanning preparations.

Layer : Silica Gel G (20cm × 20cm × 0.25mm)

Solvent mixture : n - butanol - acetic acid - Water(40+10+20)

Detection : I_2 - vapour

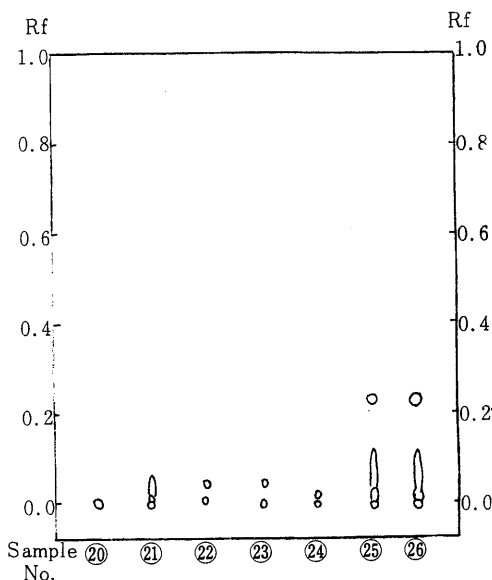


Fig. 8 Thin - Layer chromatograms of tanning preparations.

Layer : Silica Gel G (20cm × 20cm × 0.25mm)

Solvent mixture : chloroform - ethyl acetate - formic acid (50+40+10)

Detection : I_2 - vapour

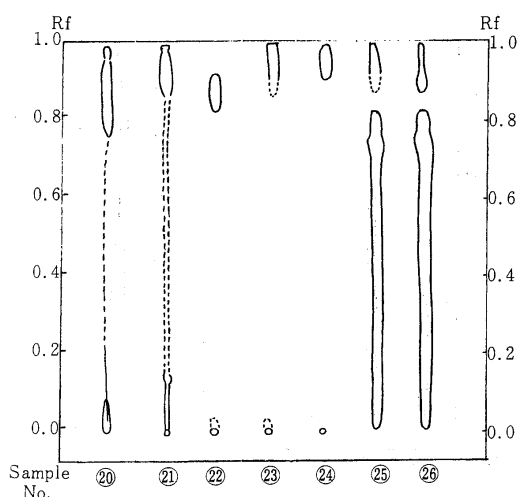


Fig. 9 Thin - Layer chromatograms of tanning preparations.

Layer : Silica Gel G (20cm × 20cm × 0.25mm)

Solvent mixture : methanol - water (90+10)

Detection : I_2 - vapour

3・4 発色剤の検討

3・1～3・3の結果により展開剤としてメチルアルコール - 水系を選んで植物タンニン及びなめし剤の主要なものを展開した(同じものを3組)。

発色前のプレートを Fig. 10 に示した。これから植物タンニン及びリグニンスルホン酸塩は淡かっ色のスポットとして現われており、無機物は原点にスポット(塩基性硫酸クロムは青緑色、その他のものは主として白色)が現われていることがわかる。

これらのプレートを塩化第二鉄、エヒトブラオザルツ B 試液及びヨウ素蒸気で発色させたが、前二者は植物タンニンのスポットをやや変色するのみで新たなスポットの出現はなかった。

ヨウ素蒸気の場合は Fig. 11 に示したとおり合成有機なめし剤のスポットが新たに出現した。なおこの場合に植物タンニンのスポットは発色停止後においても時間経過とともに色が濃くなる傾向が見られたが、合成有機なめし剤にはそのような傾向は見られない。

したがって調製なめし剤の TLC においてヨウ素蒸気によるスポットの検出は信頼のおける結果を与

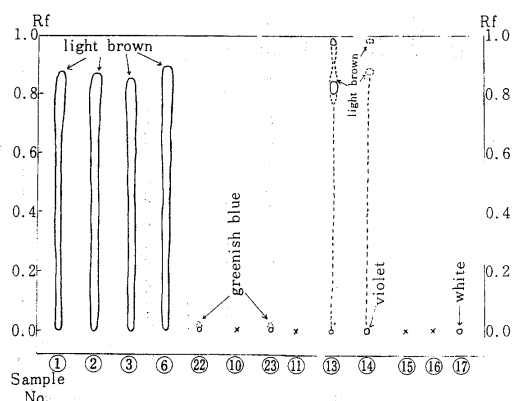


Fig. 10 Thin - Layer chromatograms of tanning products.

Layer : Silica Gel G (20cm × 20cm × 0.25mm)

Solvent mixture : methanol - water (90+10)

Detection : (Before exposure to the I_2 - vapour)

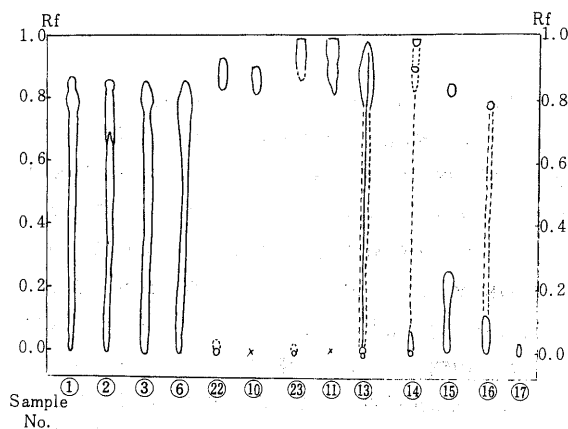


Fig. 11 Thin - Layer chromatograms of tanning products.

Layer : Silica Gel G (20cm × 20cm × 0.25mm)

Solvent mixture : methanol - water (90+10)

Detection : (After exposure to the I_2 - vapour)

えんと考えられる。

3・5 調製なめし剤の成分の簡易判別法

以上の結果より、調製なめし剤中の植物タンニン、合成有機なめし剤及び無機なめし剤の有無を TLC により簡易迅速に判定するためには次のような手順が考えられる。

- (1) 試料をシリカゲル G の薄層（厚さ 0.25mm）上に展開剤としてメチルアルコール - 水混合溶媒（9 : 1 V/V）を用いて展開する。
- (2) 展開剤揮発後次のことを確かめる。
 - (a) 原点から Rf0.9 付近まで連続した淡かった色のスポット.....植物タンニンの存在。
 - (b) Rf0.9 ~ 溶媒先端に淡かった色のメインスポットがあり原点からメインスポットまでうすいテーリング.....リグニンスルホン酸塩の存在。
 - (c) 原点にスポット.....青緑色なら塩基性硫酸クロムの存在、それ以外なら他の無機化合物、例えば硫酸ナトリウムなどの存在。
- (3) ヨウ素蒸気で発色し次のことを確かめる。
 - (a) Rf0.9 付近にスポット出現.....フェノールスルホン酸塩又はナフタレンスルホン酸塩の存在。
 - (b) Rf ~ 0.9 溶媒先端にほとんど単一のスポット出現.....芳香族系合成有機なめし剤の存在。

(c) (a) 又は (b) 以外のスポット出現.....たとえばグルタルアルデヒドの存在。

なお、この方法により含有されていることが予想される成分については、化学試験、呈色反応、赤外分光法等の他の手段も併用して確認することが肝要である。

4 要 約

以上により調製なめし剤の構成成分の検索に TLC が万能ではないが有効な手段であることが明らかになった。

すなわち、薄層プレートとしてシリカゲル G を、展開剤としてメチルアルコール - 水混合溶媒（9 : 1 V/V）を用いて展開すると、芳香族系合成有機なめし剤は Rf 値で 0.9 ~ 溶媒先端にほとんど単一のスポットが、植物タンニンは原点から Rf 値で 0.9 付近までの連続したスポットが現われる傾向に対して無機なめし剤のスポットはほとんど原点にとどまる。

本研究にあたり無機なめし剤の標準試料を提供していただいた当所の和田分析官に感謝します。

（本研究は第 16 回税関分析研究発表会において発表した。）

文 献

- 1) Kirby & White : J. SOC. Leather Tra. Chem, **36**, 45 (1952).
- 2) E. Stahl, P. J. Schorn : Hoppe - Seyler's Z. physiol chem., **325**, 263 (1961).
- 3) 前田宏 : 第 2 回税関分析研究発表会要旨集, **10** (1966).
- 4) 加藤時信, 大野幸雄, 蔵重昌輔 : 第 10 回税関分析研究発表会講演要旨集, **61** (1974).
- 5) 柴田村治 : “ペーパークロマトグラフ法の実際” **22**, 共立出版 (1957).
- 6) 原昭二, 田中治, 滝谷昭司 : 薄層クロマトグラフィー第 1 集 (化学の領域 増刊 59 号), **90**, 南江堂 (1964).

Analysis of Tanning Preparations by Thin - Layer Chromatography .

Yuji SATO and Yukio OHNO*

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

Thin - Layer chromatography was applied to the rapid separation and identification of vegetable tannins , and inorganic tannins in tanning Preparations.

Tanning Preparations were separated on a layer of silica gel G , with methanol - water (9 : 1 V/V) as mobile phase. After development , the solvent was evaporated and tannins were detected by exposing the plate to the atmosphere over saturated iodine vapour at room temperature. The R_f - value of constituents were following : aromatic syntans , 0.9 ~ 1.0 ; vegetable tannins , 0 ~ 0.9 (a long tailing spot) ; inorganic tannins , 0 .

It was found that this technique was applicable to the discrimination of commercial tanning preparations .

- Received Sep . 16 , 1980 -