

報 文

ガスクロマトグラフィーによるワックスの分析 数種の動植物系ワックスについて

浅 野 成 子*, 達 家 清 明**

数種の動植物系ワックスについて、ガスクロマトグラフィーによる同定を試みた。充てん剤液相として Dexsil300GC を用いると、これらのワックス中の炭化水素、メチルエステル化した脂肪酸、アセチル化したアルコール及びモノエステルがきれいに分離される。無処理のワックス、メチルエステル化したワックス、アセチル化したワックス及びメチル化・アセチル化の両方を行ったワックスのクロマトグラムを比較検討した。その結果これらのワックスの同定は、無処理ワックスのガスクロマトグラフ測定のみで可能であることがわかり、この方法がその同定と偽和の確認に極めて有効な方法であることが明らかとなった。

1 緒 言

我々は、さきに関税率表第 27・13 号と第 34・04 号に分類されるワックスのうち、炭化水素系のものについてガスクロマトグラフィー、赤外吸収スペクトル¹⁾及び示差熱分析²⁾などによる Characterization を試みた。今回は関税率表第 15・15 号と第 15・16 号に分類される数種の動植物系ワックスのガスクロマトグラフィーによる分析を試みた。ワックスのガスクロマトグラフィーについては A.P.Tulloch の研究^{3) 4)}があるが、Sugar cane wax についての報告及びワックスをメチルエステル化とかアセチル化しないで、そのままガスクロマトグラフを測定して同定するという報告は、我々の知る限りでは見当たらないようである。

2 実 験

用いた試料を Table 1 に示す。

2・1 試料の調製

1) 無処理

ワックスを約 10%のクロロホルム溶液としてそのまま注入した。

Table 1 List of wax samples examined

Sample No.	Discription	Source
1	Beeswax, white	Max Factor, U.S. A.
2	Beeswax	The Honey Pool of W. A., Australia
3	Bienen-wachs	Fornell Co. F. R. Germany
4	Beeswax	China
5	Beeswax (hardened and refined yellow)	China
6	Chinese insect wax	China
7	Crude chinese insect wax	China
8	White wax	Cihna
9	Carnauba wax	—
10	Refined candelilla wax	Frank B. Ross Co. Inc., U. S. A.
11	Candelilla wax	Mexico
12	Candelilla wax	Mexico
13	Mexican candelilla wax	Mexico
14	Candelilla wax	U. S. A.
15	Sugar cane wax	China
16	Sugar cane wax	China

2) メチル化

ワックスを約 10%のクロロホルム メタノール溶液(9:1 v/v)とし、ジアゾメタンエーテル溶液を加えてメチル化した。用いた装置・試薬は既報⁵⁾によった。

3) アセチル化

i) 試料約 0.5g をクロロホルム 5 ml に溶解し 無水酢酸 1 ml, ピリジン 1 ml を加え、還流冷却器をつけて湯浴上で 1 時間加熱した。アセチル化後のピリジンの除去が困難であったので、除去することなくそのまま注入した。

ii) 試料約 0.5g をクロロホルム 5 ml に溶解し、無水酢酸 0.5ml, 無水酢酸ソーダ 0.1g を加え、還流冷却器をつ

* 大阪税関 輸入部分析室 大阪市港区築港 4 丁目 10 番 3 号

** 大阪税関伊丹空港税関支署、特殊鑑定部門 大阪府豊中市螢池西町 3 - 555

けて湯浴上で1時間加熱した。アセチル化後、水を加え、クロロホルム層を分取し、ぼう硝で脱水後、クロマトグラフに注入した。

2・2 ガスクロマトグラフィー

装置として柳本製作所製 GCG550FT 型を用いた。測定条件を Table 2 に示す。

Table 2 Analytical conditions for GLC

Column: Stainless, 1m×3mm
Supported material: Chromosorb W(AW)60-80mesh
Liquid material: Dexsil 300GC, 5%
Column temp.: 160~350°C
Programming rate: 6°C/min
Detector: FID
Detector temp.: 380°C
Injection temp.: 330°C
Carrier gas: He
He flow rate: 50ml/min
H ₂ flow rate: 55ml/min
Air flow rate: 1.0l/min
Chart speed: 5mm/min

3 結果及び考察

アセチル化にピリジンを使う方法と、無水酢酸ソーダを使う方法とを用いたが、得られたクロマトグラムは同様であった。

測定したクロマトグラムのうち、主なものを Fig. 1 ~ 20 に示す。ピークのうち、文献^{3) 4)}により同定できたものはその炭素数を示している。H は脂肪酸メチルエステル、A はアルコールアセテートを、23~33の奇数は炭化水素、40~64の偶数はモノエステルを表している。

3・1 Bees wax

Fig. 1 に Sample No. 1 Beeswax, white をメチル化・アセチル化したもののクロマトグラムを Fig. 2 ~ 6 に No. 1 ~ 5 のワックスを無処理で測定したクロマトグラムを示す。Fig. 1 のパターンは A.P.Tulloch によって発表されたジアゾメタン処理をした Beeswax のものとよく一致するが、C₂₃ の炭化水素の前に現れるピークは無処理、メチル化したワックスのパターンには見当らず、アルコールと思われる。Fig. 2, 3 に示した無処理の Beeswax のクロマトグラムは、ほとんど比較的炭素数

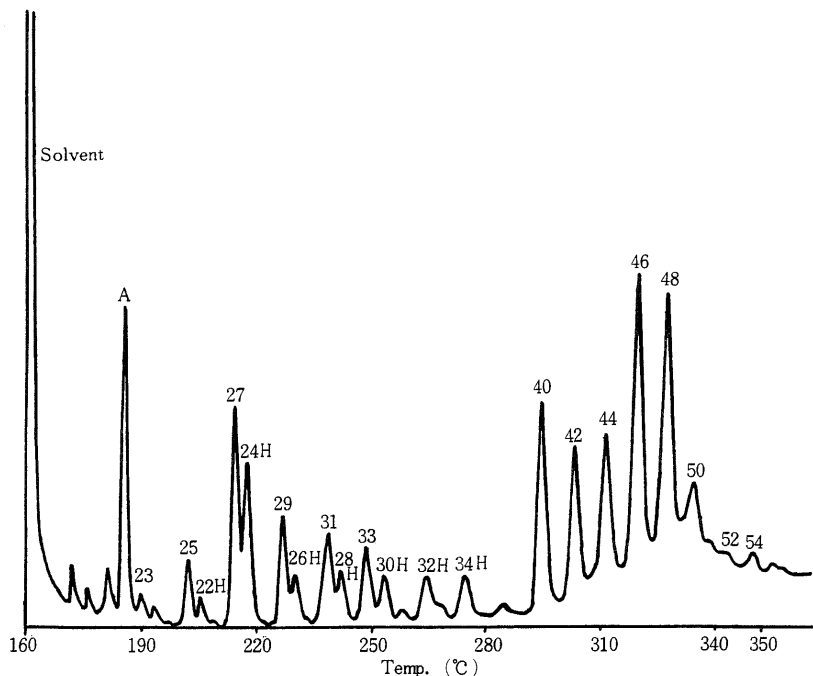


Fig.1 Chromatogram of methyl acetylated No.1 Beeswax, white

Peaks with odd carbon numbers from 23 ~ 33 are hydrocarbons, peaks with even numbers from 40 ~ 60 are monoesters. Fatty acid methyl esters and alcohol acetates are represented H and A, respectively. Numbers and abbreviations are used in subsequent figures

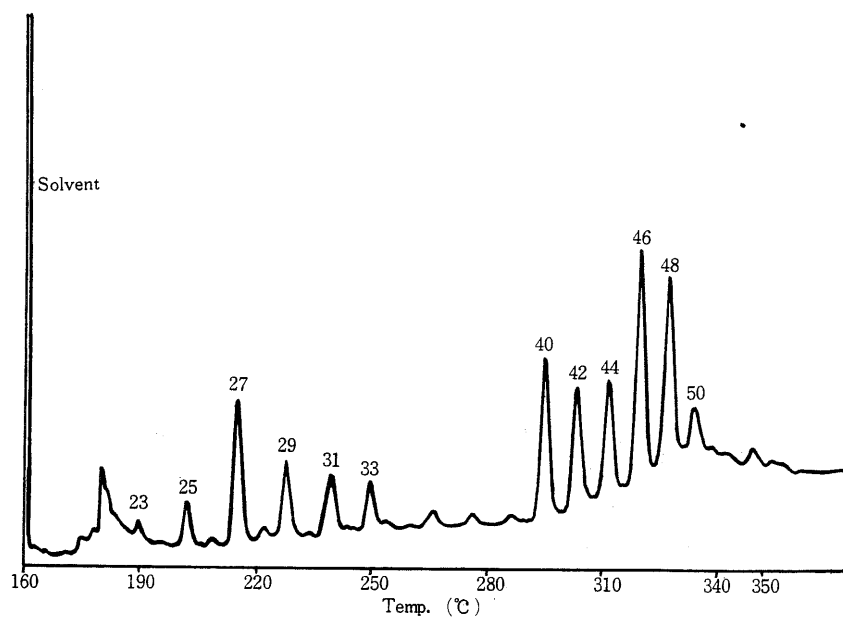


Fig. 2 Chromatogram of No.1 Beeswax, white nontreated

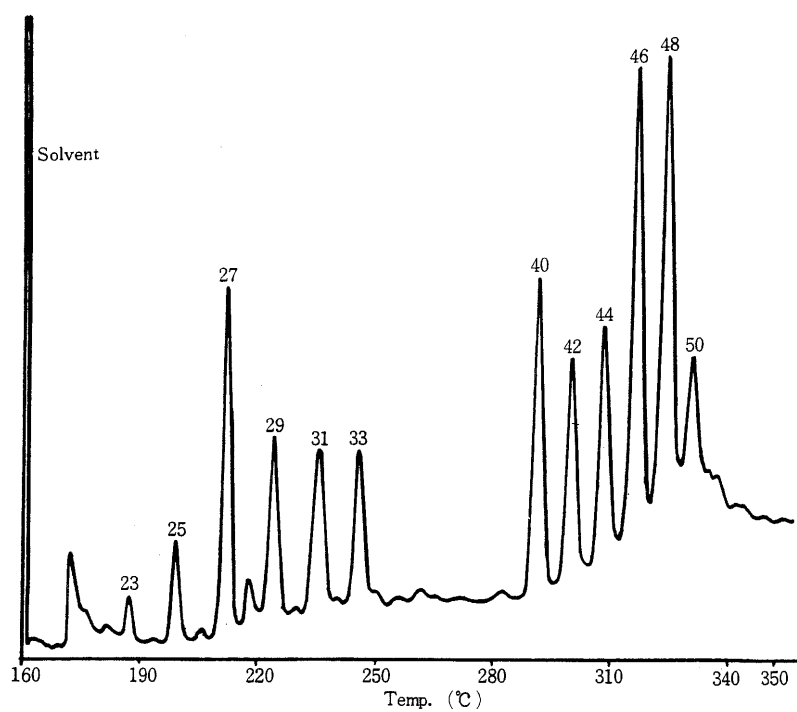


Fig. 3 Chromatogram of No.2 Beeswax, nontreated

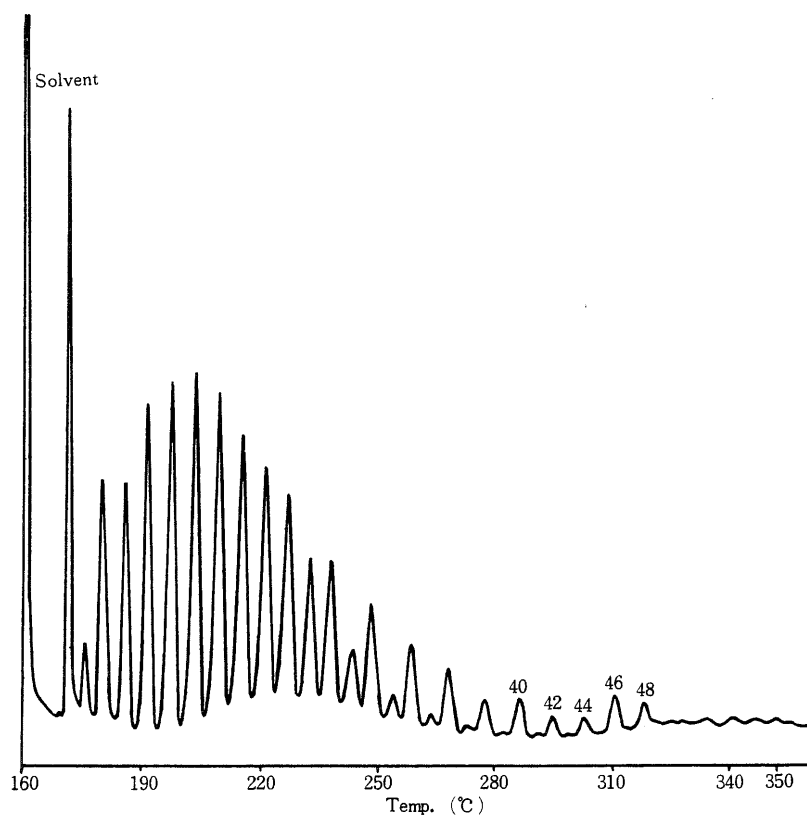


Fig. 4 Chromatogram of No.3 Bienen-wachs nontreated

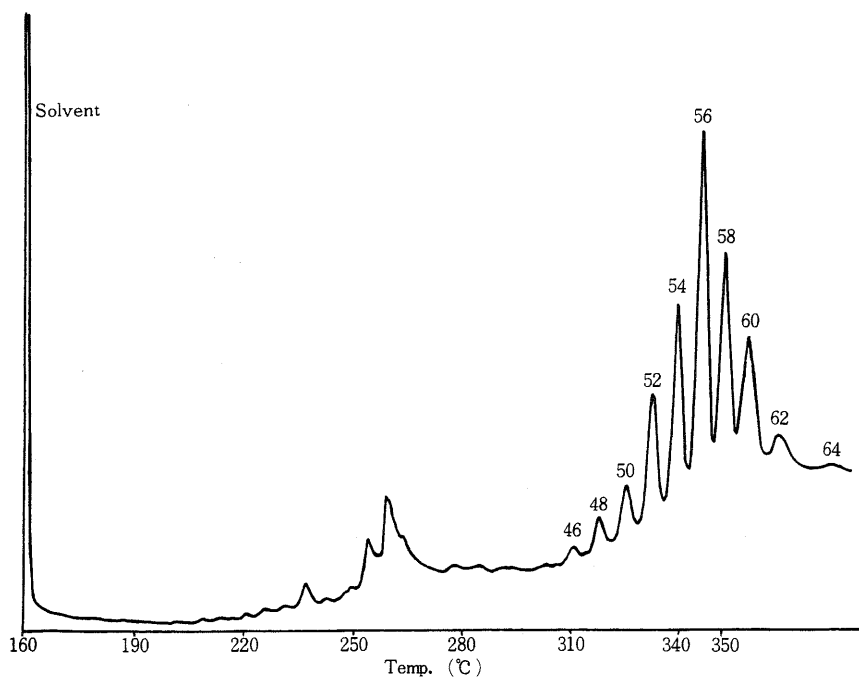


Fig. 5 Chromatogram of No.4 Beeswax nontreated

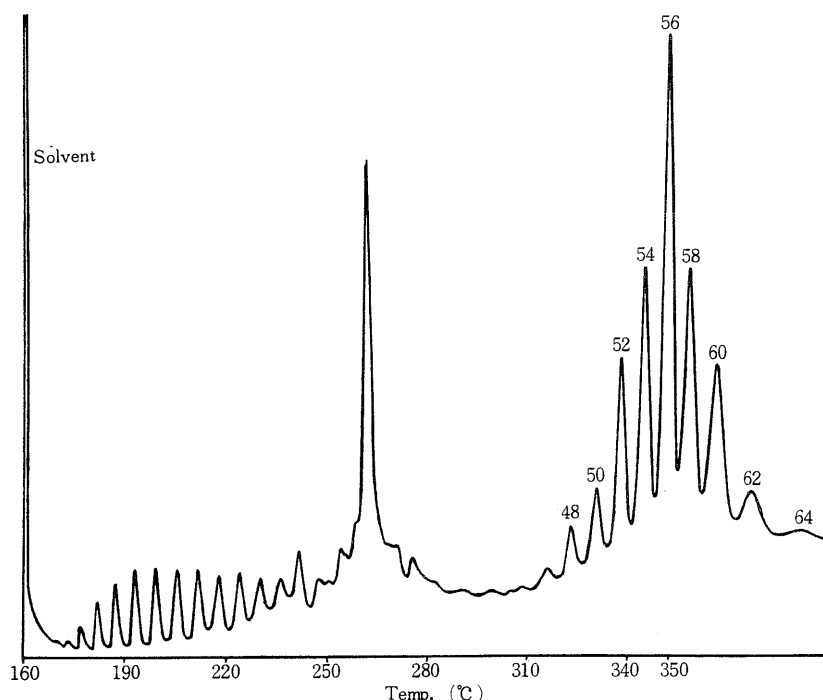


Fig. 6 Chromatogram of No.5 Beeswax(hardened and refined yellow)nontreated

の少い炭化水素とモノエステルピークを示している。このパターンも特徴的で定性のためには十分利用可能である。Fig.4 に No.3 の Bienen-wachs のパターンを示したが、このワックスがパラフィン系炭化水素と Beeswax が混合された調製物であることがわかる。Fig.5 に No.4, Fig.6 に No.5 の Beeswax と称するもののパターンを示したが、これらは Beeswax ではなく後述する Carnauba wax と Carnauba wax にパラフィンを加えたものと推定される (No.4, 5 は税関の分析室にガスクロマトグラフや赤外分光光度計がまだ整備されていない頃に輸入されたものである。)

3・2 Insect wax

Fig.7, 8 に Sample No.7 Crude Chinese insect wax をアセチル化したものと及び無処理のもののクロマトグラムを示し、Fig.9 に無処理の White wax のクロマトグラムを示す。ほとんどモノエステルだけで少量の炭化水素とアルコールが存在する。No.6 の Chinese insect wax も全く同じパターンを示した。

3・3 Carnauba wax

Fig.10, 11 にメチル化・アセチル化した Carnauba wax

と無処理のもののパターンを示す。Fig.10 の 30A から 34A の前に現れる小ピークは文献には記載がないが、位置から各々炭素数 30, 32, 34 の脂肪酸と推定した。アルコール成分は、アセチル化せずにガスクロマトグラフにかけたとき、ある量以上存在するとその一部が検出されるらしく、Carnauba wax においても 260 附近に 1 本かなり強いピークとして現れており、アセチル化すると位置が少し高温側にずれて現れる。

3・4 Candelilla wax

Fig.12, 13 に No.10 Refined Candelilla wax のクロマトグラムを、Fig.14, 15 に No.11 Candelilla wax のクロマトグラムを示す (No.12, 13 の Candelilla wax のクロマトグラムは No.11 のものと同じであった。)。Fig.12 ~ 15 を比較すると、Refined candelilla wax では奇数の炭化水素に加えて偶数の炭化水素のピークが強く現れており、180 前後に脂肪酸と思われるピークが存在する。これが加えられたものか、精製過程で生じたものが不明である。No.13 Candelilla wax のクロマトグラムを Fig.16 に示すが、このものは Carnauba wax とパラフィンを混合したものであることは明らかである。

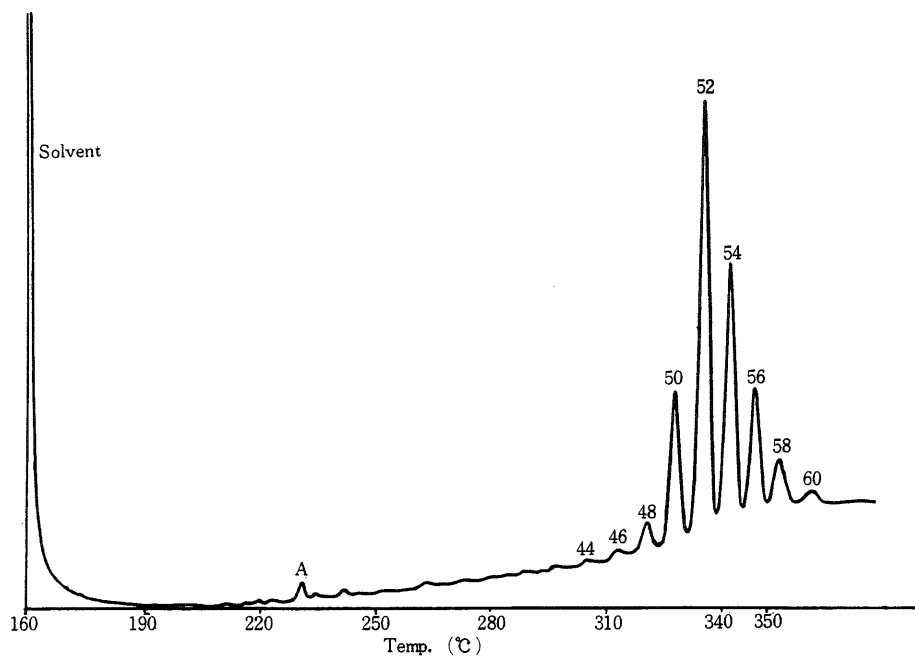


Fig.7 Chromatogram of acetylated No.7 Crude Chinese insect wax

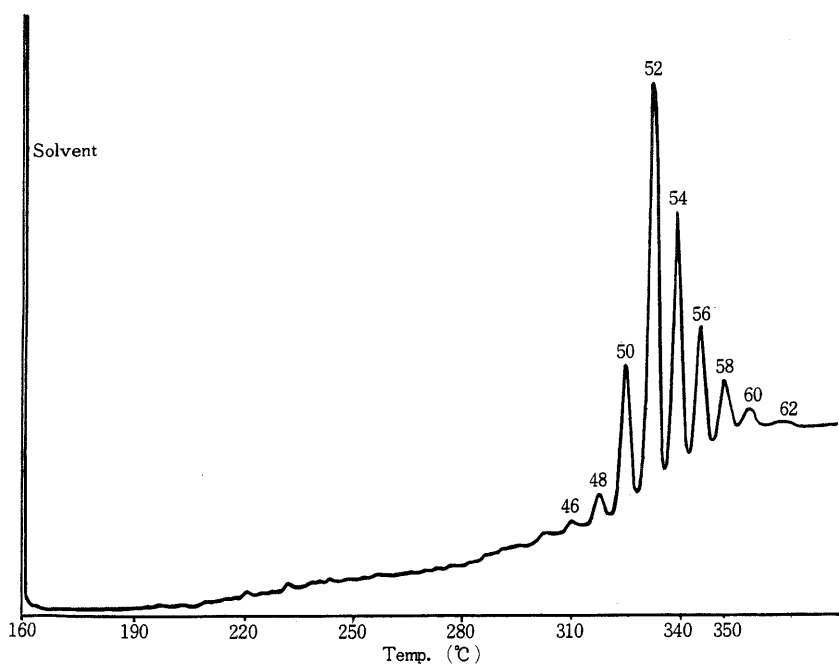


Fig. 8 Chromatogram of No.7 Crude Chinese insect wax nontreated

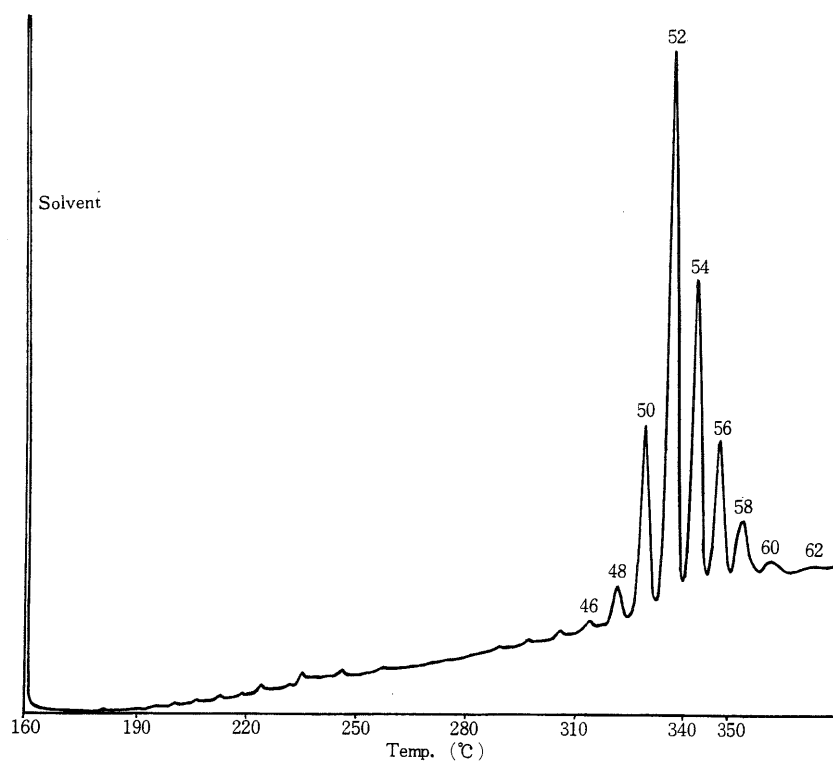


Fig. 9 Chromatogram of No.8 White wax nontreated

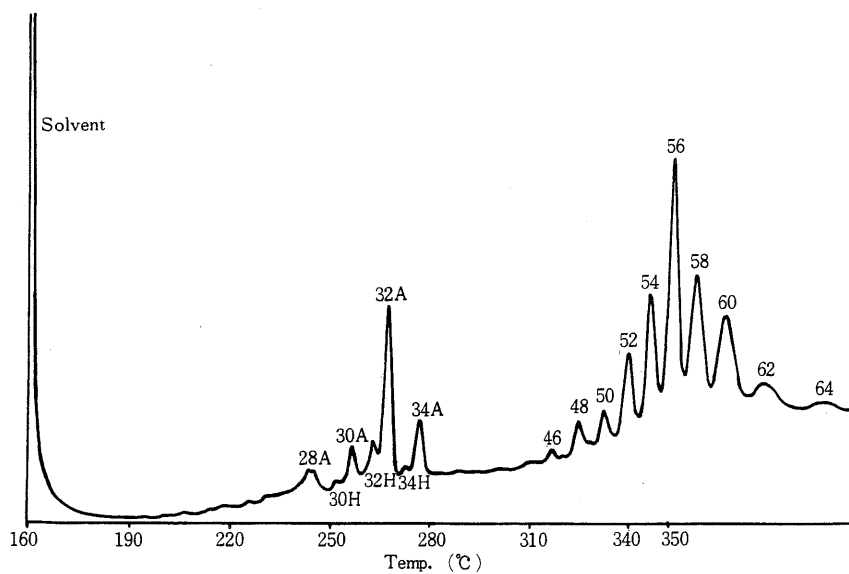


Fig. 10 Chromatogram of methyl acetylated No.9 Carnauba wax

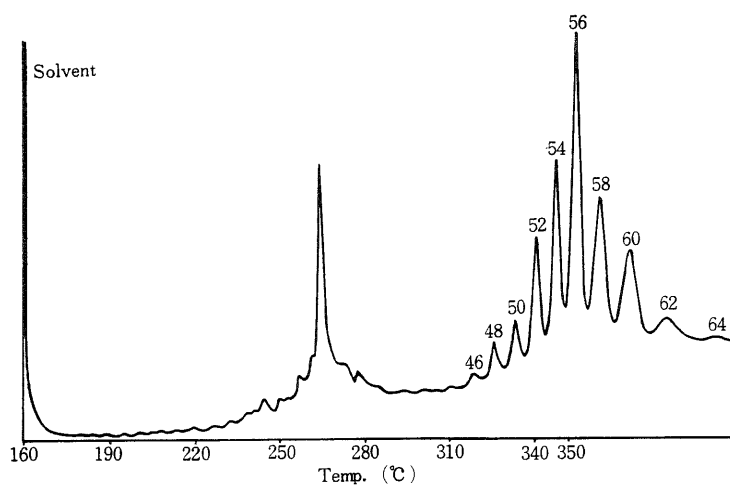


Fig. 11 Chromatogram of No.9 Carnauba wax nontreated

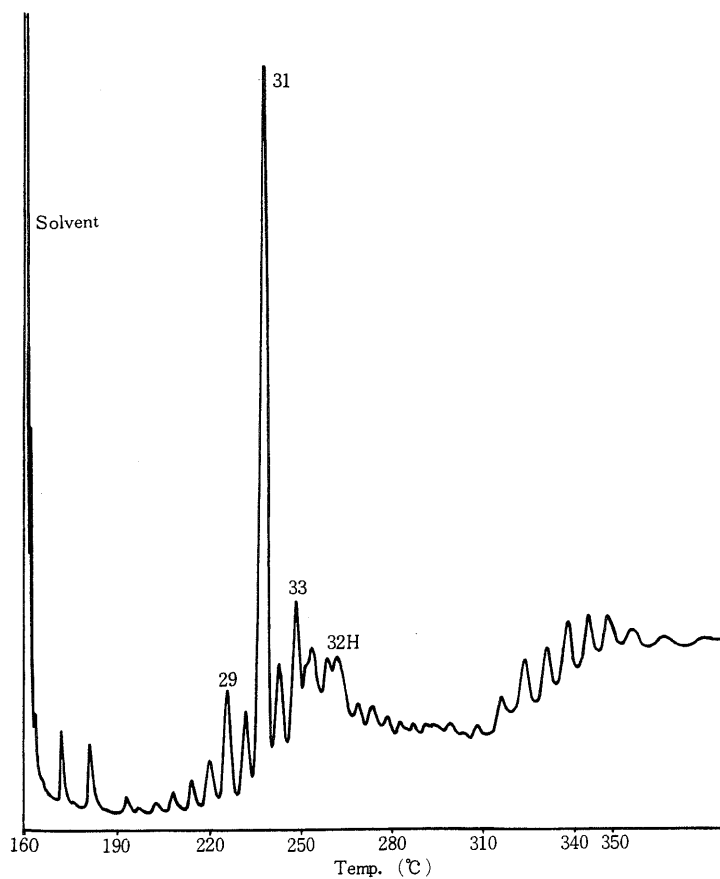


Fig. 12 Chromatogram of methyl-acetate No.10 Refined candelilla wax

報 文 ガスクロマトグラフィーによるワックスの分析 数種の動植物系ワックスについて

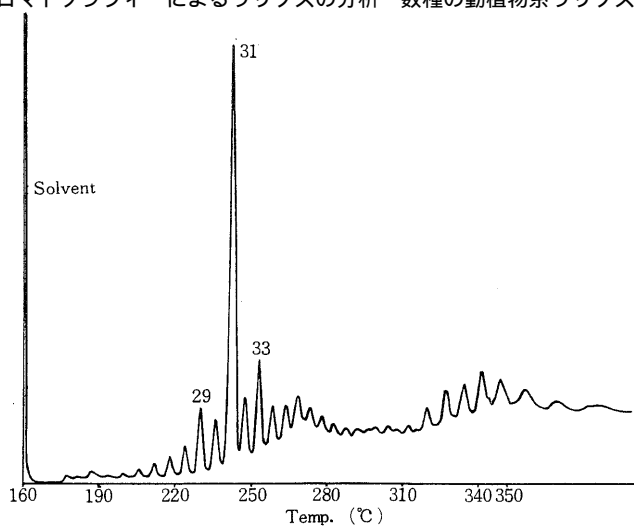


Fig. 13 Chromatogram of No.10 Refined candelilla wax nontreated

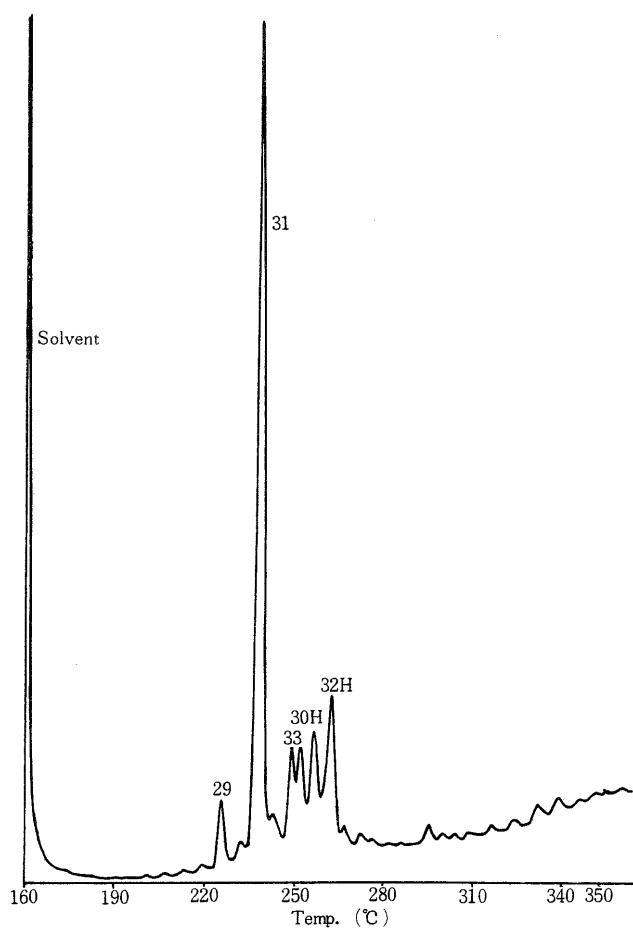


Fig. 14 Chromatogram of methyl-acetylated No.11 Candelilla wax

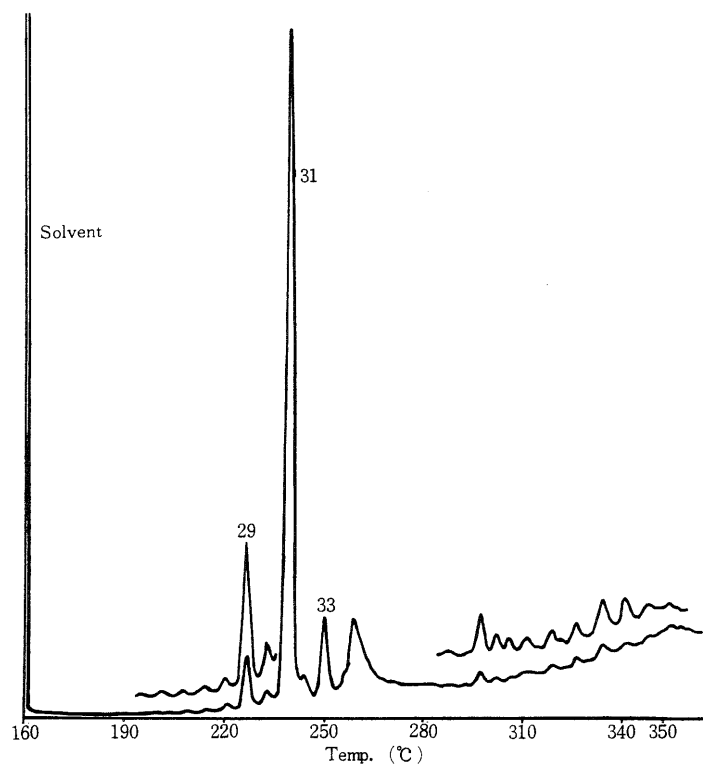


Fig. 15 Chromatogram of No.11 Candelilla wax nontreated

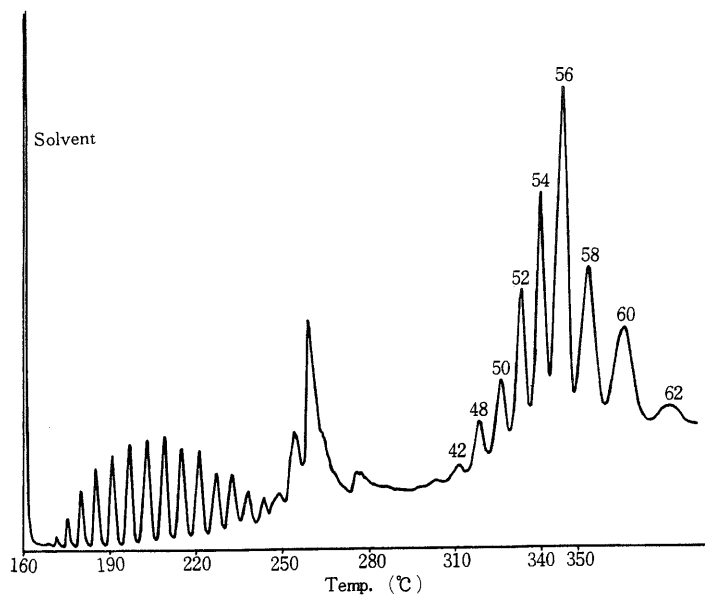


Fig. 16 Chromatogram of No.14 Candelilla wax nontreated

3・5 Sugar cane wax

Sugar cane wax のピークの同定については、それが炭化水素か、モノエステルか、脂肪酸か、アルコールかの区別しかつけられなかった。しかし2種のこのワックスのクロマトグラムパターンは相対強度に少し違いはあるが、ほぼ同じ組成であることを示しており、同定に利用

できると考える。Fig.17 に No.15 の Sugar cane wax を無処理で、Fig.18 にメチル化して、Fig.19 にメチル化・アセチル化して測定したクロマトグラムを示し、Fig.20 に No.16 の Sugar cane wax を無処理で測定したもののパターンを示す。

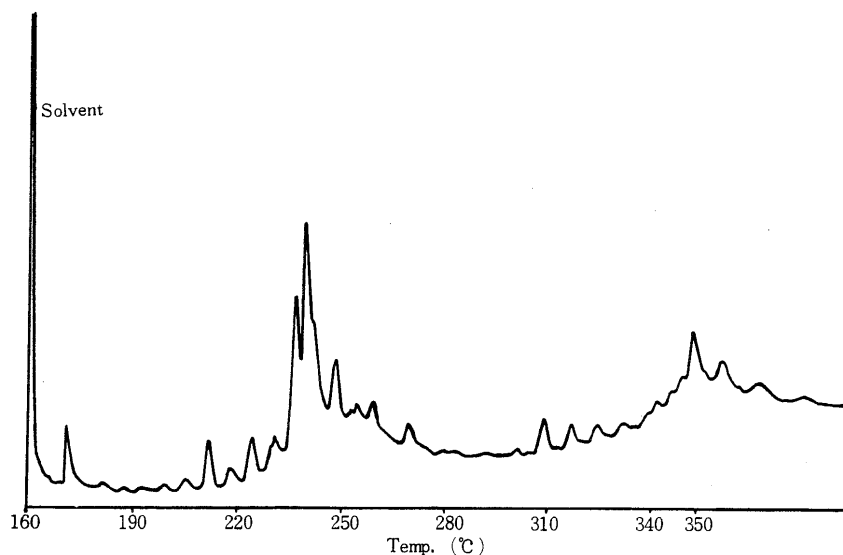


Fig. 17 Chromatogram of No.15 Sugar cane wax nontreated

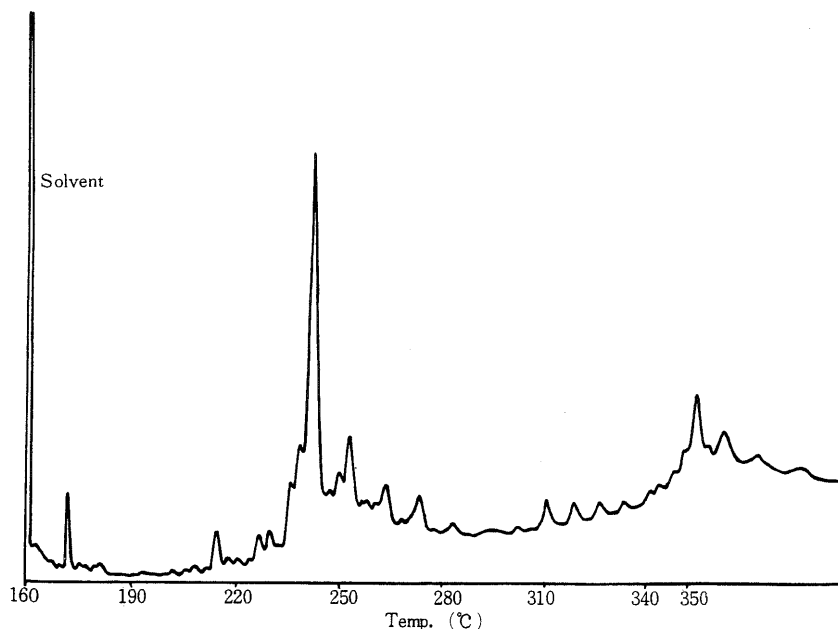


Fig. 18 Chromatogram of methylated No.15 Sugar cane wax

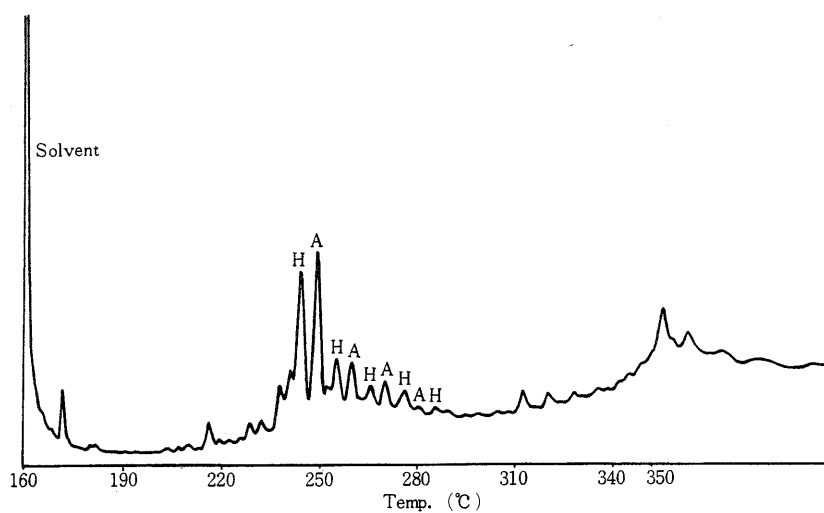


Fig. 19 Chromatogram of methyl-acetylated No.15 Sugar cane wax

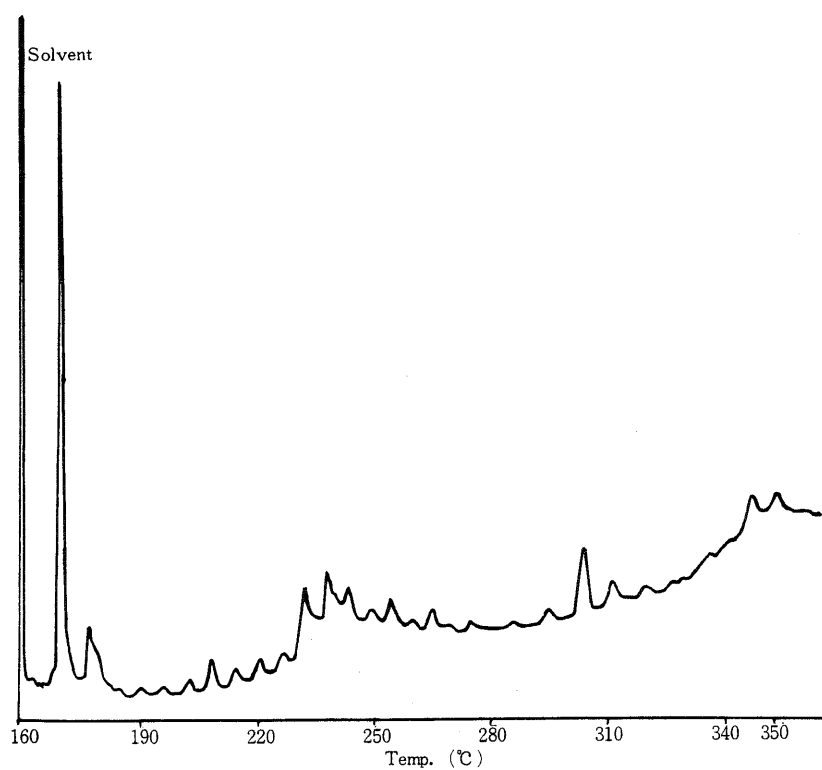


Fig. 20 Chromatogram of No.16 Sugar cane wax nontreated

4 おわりに

各種の動植物系ワックスの分析に、ガスクロマトグラフィーは非常に有効な手段である。メチル化、アセチル化などの前処理をせずに、そのまま炭化水素とエステルのパターンだけを測定しても定性には十分であり、迅速容易なことを考えると税関分析には適しているとも思える。試料そのままの測定では、酸やアルコールがカラム内に残留することを考えるといささか乱暴な方法のようでもあるが、前処理をしてもなおワックス中に不揮発成分がかなりあることを考慮するならどちらも大した相異

はないのではないかと。

さらに今回分析した試料中、Sample No.3 の Bienenwachs を始め数種のものに税番第 34・04 号調製ろうに分類されるべきものが存在したが、このように偽和の検出が容易なこともガスクロマトグラフィーの大きな利点である。

GC - Mass による不明ピークの同定、より多種類のワックスについての測定を今後の課題として、さらに研究を進展させたいと考えている。

本研究に対して寄せられた当関輸入部各位の御好意に対して感謝の意を表します。

文 献

- 1) 浅野成子, 達家清明, 門坂忠雄, 安部堯: 本誌, No.14, 111 (1973).
- 2) 門坂忠雄, 達家清明, 浅野成子, 加藤時信: *ibid.*, No.14, 119 (1973).
- 3) A. P. Tulloch: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **50**, 367 (1973).
- 4) A. P. Tulloch: *ibid.*, **49**, 609 (1973).
- 5) 達家清明, 浅野成子, 仲尾敦, 南浦漬: 本誌, No.12, 41 (1972).

Gas-Liquid Chromatographic Analysis of Waxes Several Insect and Vegetable Waxes

Shigeko ASANO*, Kiyooki TATSUKA**

* Osaka Customs Laboratory, 4-10-3, Chikko, Minato-ku, Osaka-shi, Japan

** Osaka Customs, Itami Airport Branch Customs, 3-555, Hotarugaikenishimachi, Toyonaka-shi, Osaka-fn, Japan

The possibility of identification of several insect and vegetable waxes by gas liquid chromatography were examined. A good separation of hydrocarbons, free fatty acids as methyl esters, free alcohols as acetates and monoesters were obtained by using Dexsil 300GC as liquid phase.

The chromatograms of the waxes nontreated, treated with diazomethane(esterification), and acetic anhydride(acetylation) were compared with each other. It was found that the identification became possible from the chromatogram of the nontreated wax, and the gas liquid chromatographic method was the most useful means for the identification and the determination of adulterants.

Received Sep.14, 1975