

ノート

ガスクロマトグラフィーによる漆ろう及び はぜろうの確認とその脂肪酸組成

川 口 利 宗, 浅 野 成 子, 達 家 清 明*

1 緒 言

税番 15.07-13 には漆ろう及びはぜろう(Urush wax and Haze wax)が特掲されている。これらは通称木ろう(Japan wax)と呼ばれているもので税率も他の号に該当する動植物油脂及びろうと異なるので、税表分類上その同定が必要である。

試料として 4 種のウルシ属の植物, ウルシ(*Rhus verniciflua* Stock), ハゼ(*Rhus succedanea* L.), ヤマウルシ(*Rhus trichocarpa* Miq.) 及びヤマハゼ(*Rhus sylvestris* S. et Z.)の完熟した果実から抽出したろうを用いた。トリグリセリドのガスクロマトグラフィーからウルシ属の植物の果実に存在するろうの同定が可能である。更にそれらのろうの構成脂肪酸中にはいずれも高級二塩基酸が存在しウルシ属に特徴的であり、従来報告されている C₂₀ 及び C₂₂ 以外に C₁₆ 及び C₂₄ のものが存在する。これらの二塩基酸の含有量はその種によって若干違いのあることも明らかとなったので報告する。

2 実 験 方 法

2・1 試料

ウルシ属の各種のろう等の試料及び標準として用いた二塩基酸を Table1 及び 2 に示す。

2・1・1 果実からのろうの抽出

ウルシ, ヤマウルシ, ハゼ及びヤマハゼの果実を乳鉢を用いて粉碎し, 核と称されるかたい種子をろうを含む中果皮及び内果皮から分離後石油エーテル抽出に

Table 1 Samples

Name of Sample	Source
Haze wax	Prepared from dry fruit (see text)
Yamahaze wax	
Urushi wax	
Yamaurushi wax	
Chinese tallow tree wax	Commercial (Japan)
Crude japan wax	
Breached japan wax	
Lacquer wax	Imported (China)
Hydrogenated soya bean oil	

Table 2 Standard dibasic acids

	Purity (%)	Source
1. 12-Dodecanedioic acid	95.9	Tokyo Kaseikogyo Co., Ltd. Okamura Seiyu Co., Ltd.
1. 16-Hexadecanedioic acid	89.2	
1. 20-Eicosanedioic acid	94.7	

よってろうを得た。ナンキンハゼ(*Sapium sebiferum Roxburgh*)は中果皮が種子に密着しているので、外果皮を破碎した後中果皮, 種子共に石油エーテル抽出した。

2・1・2 脂肪酸及び二塩基酸のメチルエステル化

ガスクロマトグラフ測定用のメチルエステルは, トリグリセリドのナトリウムメチラートによるエステル交換法及び常法により得た脂肪酸をジアゾメタンを用いてエステル化する方法によったが, いずれの方法によるも結果に有意な差は認められなかった。

* 大阪税関輸入部分析部門 552 大阪市港区築港 4-10-3

2・2 装置

ガスクロマトグラフの測定は柳本製作所製 GCG・550 形及び島津製作所製 GC-4BM 形を、定量分析には島津製作所製デジタルインテグレーター ICG-4AX 形を用いた。測定条件を Table3 に示す。

3 実験結果及び考察

3・1 木ろうのガスクロマトグラム

4 種のウルシ属の果実より得たろう、市販の木ろう及び漂ろうのガスクロマトグラフは Fig.1 に示した Haze wax と殆ど同じで相互に区別出来ないが、いずれも C₄₈ を最強とし、C₅₀、C₅₂ 及び C₅₄ と順次その量を減じる特徴的なクロマトグラムを示し、従来報告されている固体のトリグリセリドと容易に区別し得ることが判った。

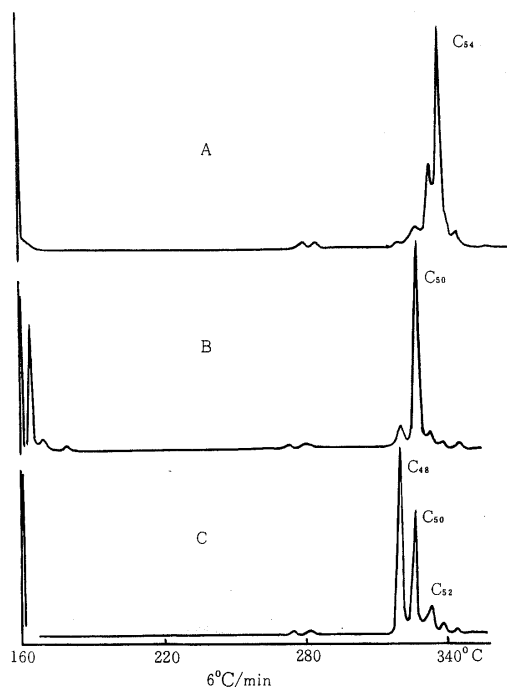


Fig.1 Chromatograms of Japan wax and vegetable fats

A : Hydrogenated soya bean oil, B : Chinese tallow tree wax and C : Haze wax.

3・2 木ろうに含まれる脂肪酸及び二塩基酸メチルエステルのガスクロマトグラム

標準として用いた C₁₂、C₁₆ 及び C₂₀ の二塩基酸メチルエステルの炭素数とその相対保持時間とは、Table3 の測定条件において直線関係となるので (Fig.2)、その外挿値から C₂₂ 及び C₂₄ の二塩基酸メチルエステルの存在を推定することができる。4 種のうるし属の

Table 3 Analytical conditions for GLC

	Triglyceride (Yanagimoto Model GCG- 550 FT)	Fatty acid methyl ester (Shimadzu Model GC-4 BM)
Column	Glass, 0.3m×3mm Dexsil 300GC5% Chromosorb W AW (80~100 mesh)	Glass, 1m×5mm SE-30 5% Chromosorb W AW (80~100 mesh)
Column temp.	160~350°C 6°C/min.	150~300°C 4°C/min.
Detector	FID	FID
Detector temp.	380°C	350°C
Carrier gas	He 25ml/min.	N ₂ 40ml/min.

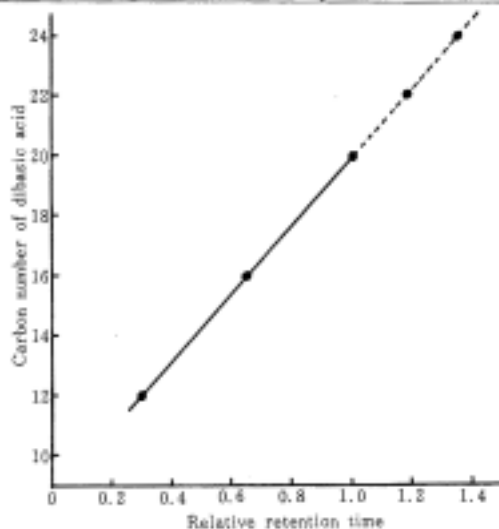


Fig.2 Relative Between carbon number of dibasic acid and relative retention time
Relative to C₂₀-dibasic acid methylester as 1.000. Measured and estimated value are C₁₂=0.299, C₁₆=0.650, C₂₂=1.175 and C₂₄=1.351

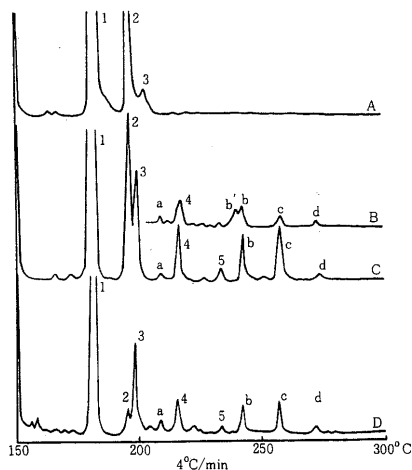


Fig.3 Chromatograms of fatty acid methyl-esters and dibasic acid methylesters

A : Chinese tallow wax, B : Yamaurushi wax, C : Haze, yamahaze and urushi wax, and D : Bleached Japan wax,

1, 2, 3, 4, and 5 are C_{16} , $C_{18:1}$, 1, C_{18} , C_{20} and C_{22} fatty acid methylester, respectively
a, b, c and d are C_{16} , C_{20} , C_{22} and C_{24} dibasic acid methylester, respectively, and b' is unknown.

ろう, 市販の木ろう及び漂ろうでは C_{16} , C_{20} , C_{22} 及び C_{24} の存在が認められる。しかし, ナンキンハゼろうなど他の植物脂にはその存在が知られていない。これらの二塩基酸の存在はうるし属のろうに極めて特徴的で, それらの同定上有力な情報を提供する。筆者らの知る限りでは, C_{16} 及び C_{24} の二塩基酸の存在は従来報告されていない。4 種のうるし属のうち, ヤマウルシには他のものと異なったピーク(Fig.3 B, b')がありその同定は興味あるところである。

次に脂肪酸については, 試験に供した 8 種のうち, 漂ろうのみがオレイン酸の含量が少ない。二塩基酸の相対量は他のものとそう違わないので, 他物の添加は考えられず, 漂過程での変化と推定される。

3・3 木ろうの脂肪酸組成

木ろう中に含まれる脂肪酸及び二塩基酸のメチルエステルのガスクロマトグラムのピーク面積パーセントを Table 4 に示した。二塩基酸の含有量はウルシ属 4 種について大差はない。輸入のラッカーワックスについては二塩基酸の量が明らかに少ないが理由は不明である。

Table 4 Peak area percent of GLC for fatty acid methylesters and dibasic acid methylesters

	Urushi wax	Haze wax	Yamahaze wax	Yamaurushi wax	Lacquer wax	Bleached Japan wax
fatty acid						
C_{12}	64.2	67.9	67.0	60.0	62.9	69.0
$C_{18:1}$	16.5	12.6	15.0	13.0	24.1	5.3
C_{18}	7.9	8.5	9.8	14.2	8.8	11.5
C_{20}	3.9	3.3	3.3	2.1	1.3	2.6
C_{22}	0.9	0.7	0.2	0.8	0.0	0.6
dibasic acid						
C_{16}	1.0	0.1	0.3	0.3	0.4	0.2
unknown	—	—	—	1.4	—	—
C_{20}	2.2	2.5	1.9	1.7	1.3	2.7
C_{22}	2.6	3.7	1.8	1.3	0.6	3.3
C_{24}	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
other peaks	0.6	0.5	0.6	5.1	0.5	4.7

*Analytical conditions : See Table 3

4 おわりに

本研究の直接のきっかけは、税番決定のための Lacquer wax と称する中国産のろうの分析である。この研究ではほぼその目的は果たされた。ただ二塩基酸の結合様式については未だ解明されていないようであり³⁾ 検討している。

本研究に際して、各種の果実及びろうを御提供いた

だいた青森県三戸町役場農林課長、梅田林平、福岡県八女市役所農林課長、桜木重芳、三和油脂(株)、奥野 正三、(株)加藤洋行、佐野正二及び岡村製油、西野の各氏に厚く御礼申し上げます。測定に御協力いただいた関税中央分析所 出来三男室長、果実の採集に御協力いただいた大阪税関 中村隆、部屋学及び阪上吉久の諸氏に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 田崎美智子：工化, **74**, 204 (1974).
- 2) 浅野成子, 達家清明：本誌, **No.15**, 27 (1975).
- 3) 外山修之, 平井弘：名古屋産業科学研究所報告, **7**, 46 (1954).

Identification of Urushi-wax and Haze-wax and Determination of Their Fatty Acids by Gas Chromatography

Toshimune KAWAGUCHI, Shigeko ASANO, Kiyooki TATSUKA*

*Osaka Customs Laboratory, 4-10-3, Chikko, Minato-ku, Osaka-shi, 552 Japan

—Received Oct. 7, 1977—