

研究速報

漆中の擬和物の簡易試験法

見 城 敏 子

漆に増量剤として、油や山芋等を入れて、市販されている事があるので、簡単に漆と擬和物を分離し、擬和物の判定を行なう方法を試みた。

漆液は長鎖炭化水素置換基をもつカテコールを主成分とし、水分、含窒素物、ゴム質、油分を含んでおり、主成分の置換カテコールには産地によりウルシオール（日本、中国など）ラッコール（ベトナム）、チチオール（カンボジア、タイ、ビルマ）の別があり、また産地により、あるいは同一産地でも採取時期により、漆液の構成成分の比率が著しく異なる。

従って漆工を行なう場合は、原料漆液の組成を適確に知り、この組成に最適な漆工法を行なう必要がある。

漆液の分析法は現在 JIS で定められているが蒸発、秤量、溶剤抽出、滴定などの操作を必要とし、かなり複雑で時間がかかる上に漆が濃色であり、しかも空気との接触によりさらに濃色となり樹脂化する傾向があるため、この分析にはかなり熟練を要する。

著者は漆工者が迅速に漆液の大体の品位を知り、且つ漆液にしばしば擬和されるアマニ油などの油や山芋などの天然物増量剤の有無、多少を判定できる方法について検討した結果、薄層クロマトグラフィー（以下 TLC と略称）によると比較的容易に漆液の主成分組成および擬和物の判定が可能であることを見出したので、2, 3 の結果と共に報告する。

TLC ではガラスプレートに吸着剤（シリカ粉末等）を一定の厚さ（0.25 mm）の薄層に塗布し、乾燥活性化させたものに試料をスポットし、このガラスプレートを展開剤中に一定の高さまで浸漬し、展開を行なうと試料中の成分は多数のスポットに分かれて上昇する。一定時間後プレートを取出して乾燥した後、発色剤を噴霧して発色させ、発色した色および R_f （展開剤の原点からの移動距離に対するスポットの移動距離の比）により成分を判定し、スポットの大きさ、発色の濃度からその存在量の概略を知ることができる。

なお、各スポットを切り取り適当な溶剤で抽出した後赤外線吸収スペクトルまたは可視、紫外線吸収スペクトルを測定すれば、成分を確認することもできる。

今回は TLC による漆液の擬和物判定に重点を置き、生漆にアマニ油、生地呂に山芋を混ぜた場合の分離試験の結果を報告する。

吸着剤固定相としてはシリカ粉末を用い、展開剤としてクロロホルム—酢酸エチル混合液を用いた。

よく知られているように漆液は空气中に暴露しておく数時間のうちに固化してしまうため、漆液をそのままプレートに塗布したのでは展開を行なうことができない。そこで窒素中で漆液 0.5 g にアセトン 2 ml を加え、よく振った後、静置して不溶物を沈降させた後、上澄液をプレートにスポットしこれを展開剤中に浸漬する。

展開剤としてクロロホルム：酢酸エチル 15：85, 85：15, 95：5 の3種類を用い生地呂について予備試験を行なった結果を図—1 に示す。

発色剤としては塩化第二鉄溶液を用いた。生地呂は生漆からある程度水分を取り、酸化させたものであるため、アセトン可溶物にはウルシオールのほかに共役トリエン二量体、ジフェニール二量体¹⁾が存在する筈である。

これはいずれも塩化第二鉄で暗紫色に発色する。

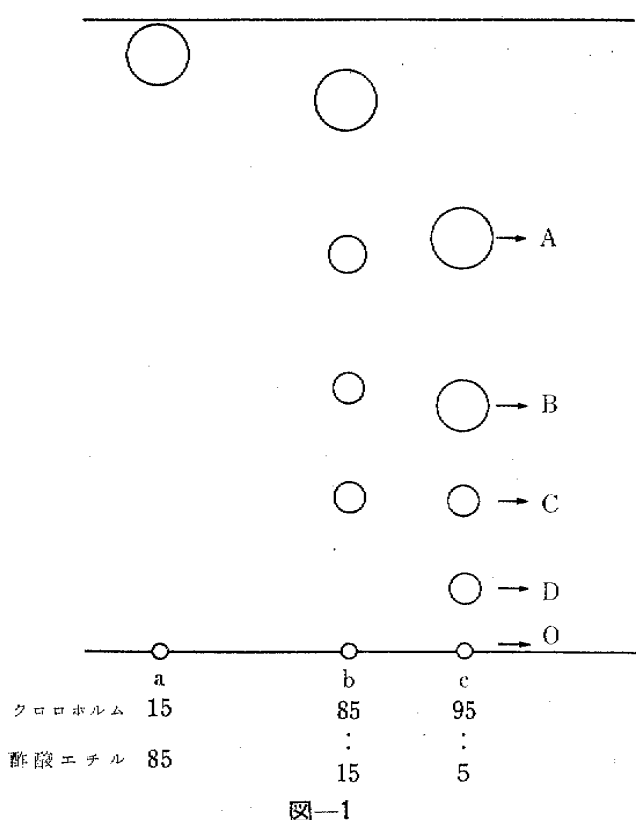


図-1 から明らかなように酢酸エチルが多い場合 (a) には成分分離が起らず、全部が溶剤先端に集まるがクロロホルム量が増すにつれて、 R_f が下がると共に各スポットの分離がよくなる。図中Oは原点、Aはウルシオール、B、Cはウルシオール二量体である。

以上の予備試験の結果、生地呂のアセトン可溶物は少なくとも4成分からなることがわかった。

次にクロロホルム酢酸エチル (95:5) を用いて、生漆、生地呂、アマニ油、生地呂にアマニ油を混ぜたものの TLC を行なった (図-2)。

生漆 (図-2, a) では明らかにウルシオールのみしか存在せず未だ重合していないことがわかり、アマニ油 (図-2, c) は溶剤先端付近に唯1点として示される。アマニ油は分子中に塩化第二鉄で発色す

るフェノール OH 性がないため、塩化第二鉄で発色しないので硫酸 (1:1) で発色させると茶褐色のスポットを得た。(漆 A, B, C, D スポットは硫酸で黒色となる)。

図-2, d からわかるように擬和されたアマニ油は明らかに判定できる。(塩化第二鉄で無色、硫酸では茶褐色となり、A, B, C, D スポットと完全に判別出来る)。

次に山芋 (大分産) をオロシ金でオロした後、生地呂に混合し前と同様にして TLC を行なうと、図-3 のようにAスポットの上に生地呂中にはない3つのスポットが現われ、これらのスポットは塩化第二鉄では発色せず、硫酸で茶褐色を呈する。山芋の場合もAより R_f の大きい、少なくとも3成分がアセトンで抽出されたことがわかる。

アマニ油と山芋のアセトン抽出物とは TLC 挙動が似ているがこれらのスポットを切り取り、赤外または紫外の吸収スペクトルを測定することにより、その構造を確認し、識別することができる。

以上の結果から TLC 法によれば、漆液が生漆か精製漆かの判定ができ、また漆液中に擬和されたアマニ油や山芋などの判定が可能であり、しかも短時間で簡単に行なえる利点がある。

従来の JIS 法ではウルシオールとウルシオール重合体との区別ができなかったのに対し、本 TLC 法は極めてすぐれた分析法 (定性的) であるともいえる。

勿論吸着剤の選択、展開剤の種類、割合については今後さらに検討すべきであろう。

また今回はアセトン抽出物の分離のみを行なったのであるが、漆液の重要な一成分である酵素はアセトンに不溶であり、むしろ水に溶解するので、水抽出物に関しても TLC 法を適用すれば、漆液についてさらに多くの知見が得られると期待される。

文 献

- 1) K. Kato, Dissertation "Studies of Japanese Lacquer: Mechanism of the oxidative Polymerization of Urushiol," Faculty of Science, the University of Tokyo (1969)

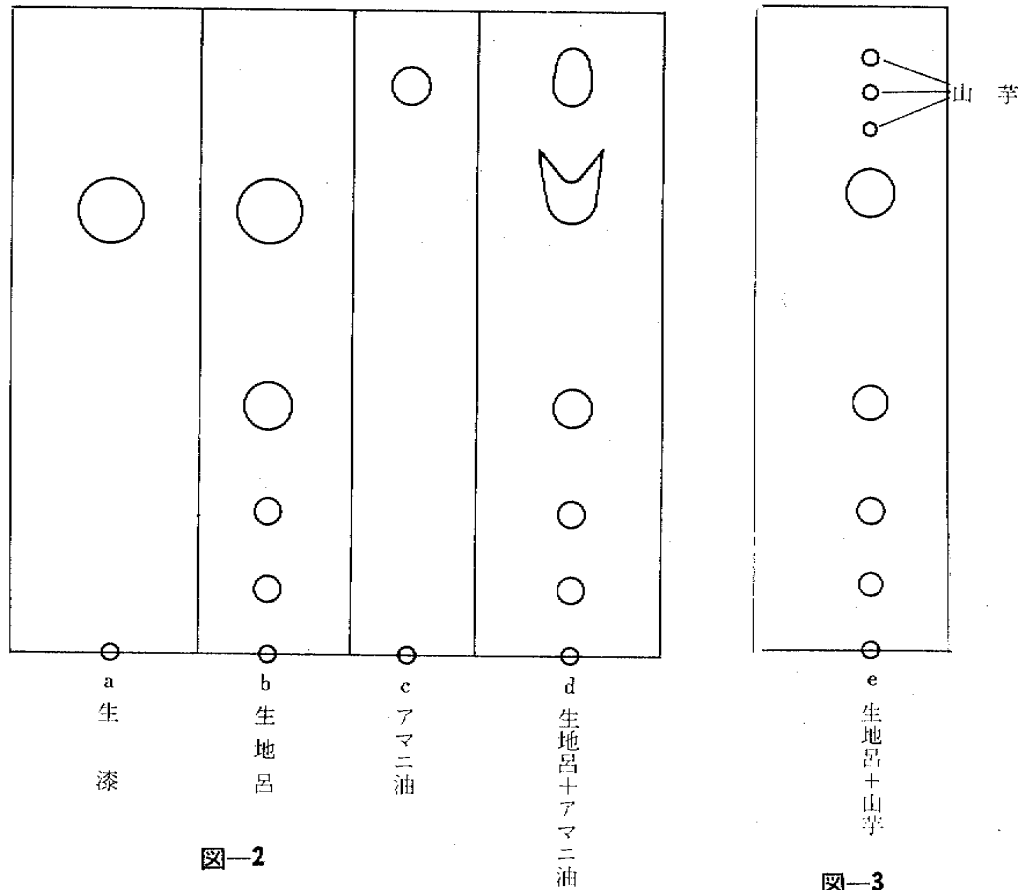


図-2

図-3

Résumé

Toshiko KENJO: A Simple Method for Detection of Materials Incorporated in Japanese Lacquer

The author has looked for a method which would enable one to know the approximate quality of a sample of Japanese lacquer and to detect the presence or not and estimate the amount, if present, of natural extenders such as linseed oil, yams, etc. which are often incorporated into Japanese lacquer. It has been found possible to know the composition of the main ingredients of the sample and to identify the incorporated material by using the thin layer chromatographic technique.