熱分解ガスクロマトグラフィーによる天然樹脂の分析 (第 2 報¹⁾)
パイログラムによる天然樹脂の同定²⁾

滝浦 潔, 山路 昭, 由岐英剛
大阪大学薬学部³⁾

Analysis of Natural Resins by Pyrolysis Gas Chromatography. II.¹⁾
Identification of Natural Resins by Pyrograms²⁾

KIYOSHI TAKIURA, AKIRA YAMAJI and HIDETAKA YUKI
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Osaka University³⁾

(Received October 21, 1972)

Pyrolysis gas chromatography at 450° was investigated for the identification of natural resins. Each natural resin tested gave different pyrogram, and the characteristic peaks were identified as follows: From Copal, *m*- and *p*-xylene, and limonene, acetone from Rosins, C₉H₁₄ and isoprene from Gamboge, ethyl acetate from Guaiacum, methanol from Dragon's Blood, toluene and styrene from Storax and Peru Balsam, and monoterpene compounds from Elemi and Canada Balsam. Consequently, it was concluded that natural resins can be identified by their characteristic pyrogram at 450°.

著者らは前報¹⁾において天然樹脂の高温 (800°) における熱分解ガスクロマトグラフィー (以下 PGC と略記) について報告した。高温の PGC より、すべての樹脂から benzene, toluene などの芳香族化合物および炭酸ガスなどの低沸点ガスの生成が認められ、それらの生成量を基準として、天然樹脂、植物ゴムなどを分類できたが、個々の樹脂の同定に役立つ特徴的な pyrolysis gas chromatogram (パイログラム) は得られなかった。¹⁾ そこで低温熱分解条件における PGC より、各樹脂を同定しうるパイログラムを得ることを期待して本研究を行った。

熱分解装置は前報¹⁾と同じく、島津 PYR-1A 型 (加熱炉型) を使用し、ガスクロマトグラフ (GC) に直結した。熱分解温度 (300°—550°) ならびに熱分解時間を種々に変えて検討した結果、450° で 15 秒間熱分解するとき最適のパイログラムを示した。この熱分解温度では各樹脂の特徴的な生成物が多く認められた。なお熱分解時間はできるだけ短い方が二次的ないし三次的分解を受けにくい、極端に短い時間ではシャープなパイログラムが得られなかった。

Copal (Manila) の PGC

Copal (Manila) を細かく粉碎し 450° で 15 秒間熱分解させ、生成物を 25% PEG 6000 カラムで分離した。その結果、Fig. 1 のパイログラムが得られた。パイログラムのピークは保持時間より同定した。ピーク 6 については保持時間ならびに GC 分取成分の赤外線吸収 (IR) スペクトル、マススペクトルより limonene と同定した。Copal (Manila) の 800° のパイログラムでは benzene, toluene, xylene が顕著に認められたが、¹⁾ 450° の PGC ではそれらの生成量は非常に低く、新たに limonene が確認された。

そこで各ピークの熱分解温度による影響を検討した。Fig. 2 に示すごとく、limonene のピークは 475° で最高値を示し、その後減少し、570° 以上の熱分解温度では認められなかった。また limonene のピークの減少につれて benzene, *m*-, *p*-xylene の量が増加している。この事より、一次的に得られた limonene は 500° 以上の温度では二次分解を受けて、benzene などを生成すると考えられる。これは limonene の同条件下の PGC により確認できた。

1) 第 1 報: 滝浦 潔, 山路 昭, 由岐英剛, 薬誌, 93, 769 (1973).

2) 日本薬学会第 21 回近畿支部総会で発表, 大阪, 1971 年 11 月.

3) Location: Toneyama, Toyonaka, Osaka.

Fig. 1. Pyrogram of Copal (Manila) at 450° (15 sec)

conditions: sample amount 2.55 mg, column 25% PEG6000 (125°), 2.6 m×3 mm, nitrogen flow rate 60 ml/min, F.I.D. (10×0.2).

peak 1: light gases, 2: acetone, 3: benzene, 4: toluene, 5: *m*- and *p*-xylene, 6: limonene.

Fig. 2. Effects of Pyrolysis Temperature on the Products from Copal (Manila)

●—●: benzene, ○—○: *m*- and *p*-xylene, ×—×: limonene. GC conditions are same as in Fig. 1.

他の Copal 類 (Kauri 産, Celebes 産) のパイログラムからも limonene が顕著に認められた。Dammar, Amber などの他の樹脂からは認められないので、この limonene 生成は Copal 類の特徴を示すものと考えられる。

松脂, ロジン類の PGC

松脂 (Resina Pini) の 450° のパイログラムを Fig. 3 に示す。主成分ピーク 1 はその保持時間ならびに GC 分取成分の IR, マススペクトルにより acetone と同定された。他のロジン類も松脂と同様のパイログラムを示した。またそれらの主成分である樹脂酸の標品として abietic acid を用い、PGC を行なったところ、やはり、acetone の生成が認められ、acetone の生成は樹脂酸によるものと推察される。そこで各ロジンの樹脂酸の組成と acetone 生成量の関係について検討した。

Fig. 3. Pyrogram of Resina Pini at 450° (15 sec)

sample amount 2.28 mg, GC conditions are same as in Fig. 1. peak 1: acetone

Fig. 4. Gas Chromatograms of Methyl Esters of Resina Pini (A) and Disproportionated Rosin (B)

sample amounts : (A) 0.10 mg in ether 1 μ l, (B) 0.10 mg in ether 1 μ l.

GC conditions: column 5% Versamide 900 on Chromosorb W, column temp. 205°, inj. temp. 265°, F.I.D. (10²×0.2), nitrogen flow rate 85 ml/min.

peak 1: pimarate
2: levopimarate, palustrate
3: dehydroabietate
4: abietate
5: neoabietate
6: dihydroabietate

TABLE I. Compositions of Rosins

	Pimarate	Levo- pimarate Palustrate	Dihydro- abietate	Iso- pimarate	Dehydro- abietate	Abietate	Neo- abietate
Resina Pini	10.5	17.5	0	0	4.2	41.1	6.8
Gum Rosin (U.S.A.)	10.7	19.1	0	0	2.2	41.5	11.2
Wood Rosin (U.S.A.)	5.6	4.9	0	9.2	6.2	31.1	2.3
Tall oil Rosin (U.S.A.)	2.9	7.6	0	7.5	21.5	46.9	0
Hydrogenated Rosin	23.1	0	110.9	0	22.5	0	0
Disproportionated Rosin	6.8	0	18.8	0	70.2	0	0
Polymerized Rosin	1.0	0.8	0	1.7	16.1	4.2	0

The values are peak area measured as peak weight per sample amount (mg/0.1 mg). GC conditions are same as in Fig. 4.

まず diazomethane で樹脂酸をメチルエステルにかえ、GC で分析してロジンの樹脂酸組成を調べた。樹脂酸メチルエステルの GC に関しては、すでに Hudy⁴⁾をはじめとして、多くの報告がある。分離カラムには DEGS,⁵⁾ Versamide 900⁶⁾ などの報告があるが、著者らも両カラムを検討し、5% Versamide 900 によりほぼ良好な分離を得た。Fig. 4 に Resina Pini, Disproportionated Rosin のメチルエステル体のガスクロマトグラムを示した。標品より abietate を同定し、また Disproportionated Rosin のメチルエステル体の GC 分取成分のマスペクトルより dehydroabietate を同定した。他の樹脂酸メチルエステル体は abietate に対する相対保持時間から同定された。

Table I はメチルエステル体のガスクロマトグラムより、各ロジンの樹脂酸組成を分析した結果である。数値は試料量あたりの各ピーク面積を示している。その結果、著者らが入手した天然ロジン類、すなわち Resina Pini, Gum Rosin, Wood Rosin, Tall oil Rosin では abietic acid, pimaric acid, levopimaric acid および neoabietic acid が主成分である。またロジンの安定性を増すため種々の方法で加工化された加工ロジン類 (Hydrogenated Rosin など) ではそれらの樹脂酸は少く、例えば Hydrogenated Rosin では dihydroabietic acid が、また Disproportionated Rosin では dehydroabietic acid が主成分となっていることが判明した。

Table I のように樹脂酸組成の異なる天然ロジン類と加工ロジン類の低温熱分解による acetone 生成量を比較したところ、Table II の結果を得た。天然ロジン類 (Resina Pini, Gum Rosin, Wood Rosin, Tall oil Rosin) では acetone 生成量が高いのに比べて、加工ロジン類 (Hydrogenated Rosin, Disproportionated Rosin, Polymerized Rosin) では acetone 生成量が非常に低くなっている。この事より、天然ロジンと加工ロジンの識別が可能である事を認めた。また abietic acid, levopimaric acid などの樹脂酸を主体とするロジンからは熱分解により多量の

TABLE II. The Amounts of Acetone Produced from Rosins

	Acetone (μ g) ^{a)}
Resina Pini	5.1
Gum Rosin (U.S.A.)	5.1
Wood Rosin (U.S.A.)	3.9
Tall oil Rosin (U.S.A.)	5.4
Hydrogenated Rosin	0.7
Disproportionated Rosin	0.8
Polymerized Rosin	0.9

a) The values show the amounts of acetone produced from one milligram sample.
conditions: pyro. temp. 450° (15 sec).
GC conditions are same as in Fig. 1.

4) J.A. Hudy, *Anal. Chem.*, **31**, 1754 (1959).

5) F.H. Nestler, D.F. Zinkel, *Anal. Chem.*, **35**, 1747 (1963); *idem*, *Anal. Chem.*, **39**, 1118 (1967).

6) T.W. Brooks, G.S. Fisher, N.M. Joye, Jr., *Anal. Chem.*, **37**, 1063 (1965).

acetone が生じるのに対して, dihydro 体, dehydro 体, dimer 体 (Polymerized Rosin) の樹脂酸を主体とするロジンでは acetone 生成量が少いことを知った。

なお他のすべての樹脂を diazomethane 処理後, GC にて検索したところ, Sandarac から sandaracopimaric acid が, また Copal から agathic acid がそれぞれ確認されたが他の樹脂からは樹脂酸メチルエステル体は認められなかった。

各樹脂の特徴的なパイログラム

Fig. 5 は Gamboge の 450° におけるパイログラムを示している。低沸点ガスが多く, マススペクトルより isoprene, acetaldehyde が確認された。ピーク 3 は GC 分取成分の IR, マススペクトルより, olefine (C_9H_{14}) と推定されるが, これは Gamboge のパイログラムにのみ存在する特徴的ピークである。Auterhoff ら⁷⁾ は Gamboge の主成分として β -guttillactone を単離し, 構造研究している。 β -Guttillactone の側鎖の熱開裂による olefine (C_9H_{14}) の生成, さらに isoprene の生成が示唆されるが, その詳細に関しては明らかでない。

その他の天然樹脂類の 450° のパイログラムを Fig. 6, Fig. 7 に示した。Amber ではほとんどピークは認められず, Dammar では少量の acetone が生成される。Siam Benzoin, Sumatra Benzoin では 800° のパイログラム¹⁾ と同様に, それぞれ benzene, styrene が多く, 特徴的なパイログラムを示している。Elemi からは α, β -phellandrene, limonene が認められるが, これらは Elemi 中の精油成分に基因するものと考えられる。また Sandarac は Copal 類の小型のパイログラムを示し, limonene, *m*-, *p*-xylene が認められた。Copal と Sandarac ではそれらの量が異り, 両者の識別は可能であった。

Fig. 5. Pyrogram of Gamboge at 450° (15 sec)

sample amount 2.55 mg, conditions are same as in Fig. 1.

peak 1: light gases (isoprene, acetaldehyde);
2: acetone,
3: olefine (C_9H_{14})

Fig. 6. Pyrograms of Amber, Dammar, Siam Benzoin, Sumatra Benzoin, Elemi and Sandarac at 450° (15sec)

Conditions are same as in Fig. 1.

peak 1: acetone 2: benzene
3: styrene 4: α -phellandrene
5: limonene 6: β -phellandrene
7: *m*- and *p*-xylene

The abscissa in each figure is the time (min).

Fig. 7. Pyrograms of Guaiacum, Dragon's-Blood, Storax, Canada Balsam, Peru Balsam and Copaiba Balsam at 450° (15 sec)

Conditions are same as in Fig. 1.

peak 1: ethyl acetate 2: unidentified compound
3: methyl alcohol 4: toluene
5: styrene 6: α -pinene
7: camphene 8: β -pinene
9: limonene 10: β -phellandrene

7) H. Auterhoff, H. Frauendorf, W. Liesenklas, Chr. Schwandt, *Arch. Pharm.*, **295**, 833 (1962).

Guaiacum のパイログラムも他の樹脂と異なる特徴を示した。すなわち IR, マススペクトルより ethyl acetate が確認された。Dragon's-Blood では methyl alcohol の生成が特徴的であり, Storax からは cinnamic acid による styrene の生成が多い。さらにバルサム類のパイログラムでは Canada Balsam から精油成分に基因する monoterpene 化合物が認められ, Peru Balsam では Storax と同じく, cinnamic acid による styrene, toluene の生成が多い。また Copaiba Balsam ではほとんどピークは認められない。

また Olibanum, Asa foetida, Myrrh, Ammoniacum などのゴム樹脂からはゴム質に基因する生成物として, acetaldehyde, furfural, methyl furfural が認められたが, この事は後に報告する。

なお低温 (450°) の PGC での再現性を検討するため, すべての樹脂で数回測定し, 再現性のあるパイログラムを得ている。

以上の結果, 450° の熱分解条件による PGC から, 各樹脂の特徴を示すパイログラムが得られ, パイログラムによる天然樹脂の同定が可能であることを認めた。このことは前報¹⁾の 800° のパイログラムによる樹脂の分類とともに, 熱分解ガスクロマトグラフィー法は天然樹脂の迅速かつ容易な定性分析法として有用であると考えられる。

実験の部

IR スペクトルは日立赤外分光光度計 EPI-2 型を使用し, 溶液法 (CCl₄) で測定した。マススペクトルは日立質量分析計 RMU-6D 型を用い, 気化法で測定した。

試料 天然樹脂の試料は前報¹⁾と同じものを使用した。

熱分解ガスクロマトグラフィー 熱分解装置には島津 PYR-1A 型を用い, 島津 GC-1C 型ガスクロマトグラフに接続した。反応管内の空気を予めキャリアーガスで追出し, 流路切換バルブを作動し, キャリヤーガスを短絡させる。試料の入った白金ポートを所定温度 (450°) の加熱部に挿入し, 15 秒間キャリアーガス中で熱分解後, バルブを開き, 生成物をキャリアーガスにより GC カラムに移行させた。なお GC への導管は生成物の凝縮を防ぐため約 200° に保温した。GC の分離カラムにはステンレス製長さ 2.6 m, 内径 3 mm のものを使用し, 固定相には PEG 6000, DNP, DEGS, silicon DC-550, SE-30 を比較検討したが, 25% PEG 6000 on chromosorb W (60—80 mesh) が最適のパイログラムを示した。ディテクターには F.I.D. および T.C.D. を用い, キャリヤーガスには N₂ および H₂ ガスをそれぞれ使用した。

パイログラムのピークの同定 前報と同じ方法でピークの成分を GC 出口で分取し, IR, マススペクトルを測定した。ピークの同定には標品の保持時間およびスペクトルデータを用いた。

ピーク 6 (Fig. 1)

IR (CCl₄) cm⁻¹: 2910, 1640, 1440, 1380, 890. Mass Spectrum *m/e*: 136 (M⁺), 121 (M⁺—CH₃), 119, 93, 68.

ピーク 1 (Fig. 3)

IR (CCl₄) cm⁻¹: 2950, 1720, 1430, 1360, 1210. Mass Spectrum *m/e*: 58 (M⁺), 43.

ピーク 2 (Fig. 5)

IR (CCl₄) cm⁻¹: 2950, 1720, 1440, 1370, 1210.

ピーク 3 (Fig. 5)

IR (CCl₄) cm⁻¹: 2950, 1650, 1460, 1380, 1365, 950, 925, 890. Mass Spectrum *m/e*: 122 (M⁺), 107 (M⁺—CH₃), 71.

ピーク 1 (Fig. 7)

IR (CCl₄) cm⁻¹: 2970, 1740, 1375, 1230, 1055. Mass Spectrum *m/e*: 88 (M⁺), 73 (M⁺—CH₃), 61.

ピーク 3 (Fig. 7)

Mass Spectrum *m/e*: 32 (M⁺), 31.

ピーク 5 (Fig. 7)

Mass Spectrum *m/e*: 104 (M⁺), 91, 77.

ロジンのメチルエステル化 試料粉末約 20 mg を精秤し, ether 0.1 ml に溶解させた。常法で精製した diazomethane の ether 溶液を発泡がなくなるまで滴加し, 樹脂酸をメチル化した。生成液を一旦, 完全に濃縮乾固させ, 正確に ether 0.2 ml を加えて溶かし, その 1 μl を GC に注入した。GC のカラムには酸, シラン処理した chromosorb W (60—80 mesh) に 5% Versamide 900 をコーティングしたものを使用した。

樹脂酸メチルエステルの同定には abietate (標品) に対する相対保持時間を使用した。⁶⁾ また Disproportionated Rosin のメチルエステル体の GC 分取成分より dehydroabietate を同定した。

ピーク 3 (Fig. 4 (B))

Mass Spectrum m/e : 314 (M^+), 299 ($M^+ - CH_3$), 239.

各ピークの面積測定にはピーク重量法を用いた。すなわちクロマトグラムを均質紙にうつし、そのピークを切り取り秤量した。

謝辞 本研究にあたり大阪大学薬学部 故高橋真太郎博士，富山大学 難波恒雄博士，大阪税関 多田一郎氏および荒川林産株式会社が樹脂の試料を提供され，種々の御助言を賜わった。また本研究の一部は武田科学振興財団研究助成金によった。厚く謝意を表します。