

脫毛劑鑑別方法探討

謝潔怡 張俊雄 鄭維智 張美華 曾素香 高雅敏 闕麗卿 施養志

食品藥物管理局研究檢驗組

摘要

本研究建立以薄層層析法(thin-layer chromatography, TLC)及紅外線光譜分析法(infrared spectrophotometry, IR)以鑑別脫毛劑(松脂或石蠟)與瀝青的差異。TLC片上瀝青之極性相較於松脂和石蠟來的小，於薄層板上移動距離相對較遠， R_f 值相對較大；樹脂含羧酸片段，分子極性相對較大，因此在薄層板上的移動位置較近， R_f 值相對較小。IR圖譜中因松脂具有松脂酸，在 1700 cm^{-1} 有C=O官能基的強吸收，瀝青未具有明顯的C=O吸收，只約在 1630 cm^{-1} 左右有中等程度的C=C吸收。樣品(加熱後)分別在 $300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ 的指紋區與 1700 cm^{-1} 吸收與松脂無太大差異，瀝青則在此特殊指紋區具有不同強度的吸收峰型。綜合以上結果，可知送驗樣品與松脂相同，非為瀝青。故可利用薄膜層析法(TLC)、紅外線光譜儀(IR)進行鑑別試驗，辨別脫毛劑(松脂或石蠟)與瀝青。

關鍵詞：脫毛劑、松脂、瀝青、薄層層析法、紅外線光譜分析法

前言

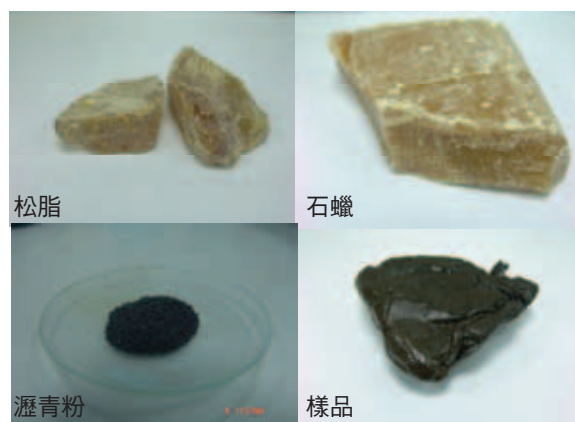
自95年因報載桃園縣賣鴨業者疑似使用瀝青為鴨隻脫毛劑，引發消費者恐慌及業者抗議等軒然大波。鴨隻屠宰使用之脫毛劑究竟為何物？就時常受到民眾關注，在安全上造成諸多疑慮。

由於民間使用之脫毛劑係為松脂及石蠟，未經使用前其顏色為透明琥珀色或黃色固體，可由肉眼與瀝青直接判別之。但是幾經加熱反應後，顏色漸深並呈現黑褐色，外觀極似瀝青，在外觀上難以與瀝青區分(圖一)。

瀝青為高黏度有機液體的一種，表面呈黑色，可溶於二硫化碳，多以柏油或焦油的形態存在；瀝青主要可分為煤焦瀝青、石油瀝青和天然瀝青三種⁽¹⁾。其中煤焦瀝青是煉焦的副產品，石油瀝青是原油蒸餾後的殘渣；天然瀝青則是儲藏在地下，形成礦層或在地殼表面堆積。瀝青多用於建築上，例如鋪設馬路。

松脂是一種淺黃色到紅棕色，透明，具熱塑

性的玻璃體物質，為多種成分的混合物，主要由多種樹脂酸組成，樹脂酸分子具有兩個化學反應中心，即雙鍵和羧基，由於樹脂酸的雙鍵反應和羧基反應，使松脂易於異構化⁽²⁾，並具有加成⁽³⁾、氧化⁽⁴⁾、聚合⁽⁵⁾、酯化⁽⁶⁾等反應。利用這些反應，將松脂加以改性，可提高松脂的使用價值。這些



圖一、松脂、石蠟及瀝青粉與樣品對照圖

改性產品，性質穩定，在食品加工之用途為可用於拔除鴨毛。

國內目前並無脫毛劑成份鑑定之檢驗方法，瀝青鴨事件係屬突發案件，且議題關乎民眾健康與業者權益，因此極需及時研擬一客觀有效之檢驗方法以鑑別之，防止此類事件再次發生。松脂、石蠟及瀝青⁽⁶⁾之主成份均為碳氫化合物，且三者皆難溶於水，因在極性方面及結構上具差異性，可利用薄層層析法(thin-layer chromatography, TLC)⁽⁷⁾及紅外線光譜分析法(infrared spectrophotometry, IR)^(8,9)進行鑑別試驗，辨別脫毛劑與瀝青。

材料與方法

一、樣品來源

各縣市衛生局送驗之使用過的鴨隻脫毛劑加熱後成品10件，以下均稱為樣品。

二、分析方法

(一)薄層層析法(TLC)

1. 藥品、藥品配製及裝置

(1)裝置：

展開槽、振盪器、烘箱及紫外光光源(具365 nm波長)。

(2)試藥：

甲醇、乙醇、正己烷、二氯甲烷、苯、氯仿、甲苯及硫酸均採用試藥特級，瀝青、松脂及石蠟對照物質均購自化工原料行。

(3)器具及材料：

毛細管、矽膠薄層板(10 cm × 10 cm，含螢光指示劑)。

(4)展開溶劑：

A：正己烷

B：甲苯

C：二氯甲烷：甲醇(70：30，v/v)

(5)發色液：

硫酸：乙醇(50：50，v/v)溶液。

(6)對照溶液之配製：

取瀝青、松脂及石蠟各約0.1 g，分別置於試管中，加入苯2 mL，振盪使其均勻混合，供作對照溶液。

(7)檢液之調製：

取樣品約0.1 g，置於試管中，加入苯2 mL，振盪使其均勻混合，供作檢液。

2. 鑑別方法

於矽膠薄層板下端2 cm處，以寬度1.5 cm以上之間隔，分別以毛細管點上直徑約0.5 cm圓點之檢液及對照溶液。風乾後，置入盛有A展開溶劑正己烷之展開槽內，展開溶媒需浸沒薄層板下端約1 cm處，密蓋後進行展開，俟展開溶劑上升至約8 cm處，取出風乾，再置入盛有B展開溶劑甲苯之展開槽內，展開溶媒需浸沒薄層板下端約1 cm處，密蓋後展開，俟展開溶劑上升至約5.6 cm處，取出風乾，最後置入盛有C展開溶劑二氯甲烷：甲醇(70：30，v/v)之展開槽內，展開溶媒需浸沒薄層板下端約1 cm處，密蓋後展開，俟展開溶劑上升至約3.2 cm處，取出風乾，以發色液噴霧，於120°C烘箱中加熱10分鐘使其呈色。冷卻後，於紫外燈下觀察，就檢液上升斑點顏色及位置與對照溶液比較鑑別之(圖二)。

(二)紅外線光譜儀(IR)

1. 標準品之製備

(1)取松脂及石蠟少許，以研鉢及杵研磨至粉狀，取約0.1 g供實驗使用。

(2)取瀝青(市售)一滴供實驗使用。

2. 檢體之製備

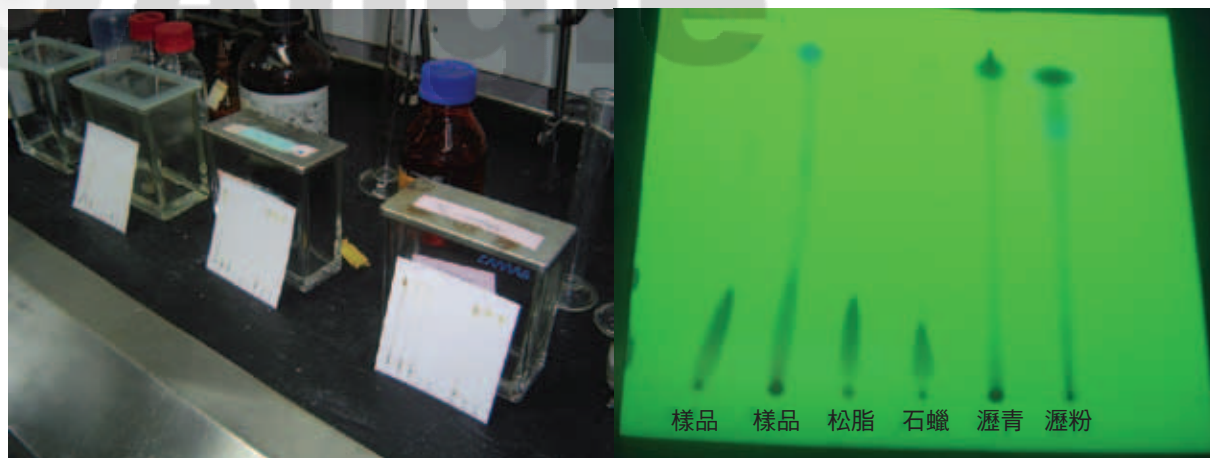
取樣品少許，以研鉢及杵研磨至粉狀，取約0.1 g待檢測。

3. 儀器

紅外線光譜分析儀(IdentifyIR™，美國Smiths Detection公司)

4. 鑑別試驗

將製備好的標準品與樣品，各取0.1 g以紅外線光譜儀測定，分別比較其所呈現的光譜圖，進行比較鑑別。



圖二、展開裝置及經展開後 TLC 片

結果與討論

一、薄層層析法(TLC)

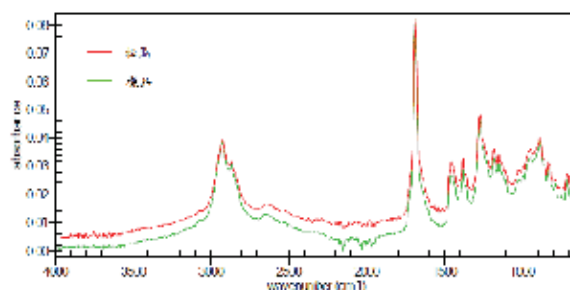
於紫外光波長365 nm觀察TLC板，實驗結果如圖二，瀝青為高碳數的烴類化合物，分子極性相對較小，於薄層板上移動距離相對較遠， R_f 值較大；而樹脂含羧酸片段，分子極性相對較大，因此在薄層板上的移動位置較近， R_f 值相對較小。樣品 R_f 值與松脂相同，非為瀝青。

二、紅外線光譜儀(IR)

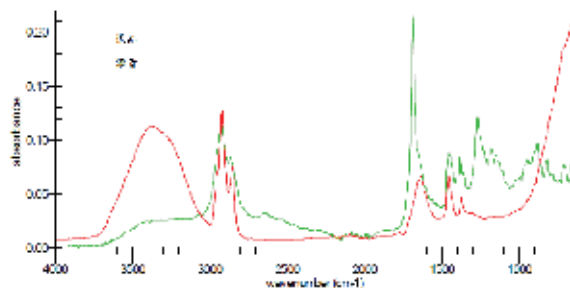
松脂與樣品在結構鑑別上 $300-1400\text{ cm}^{-1}$ 指紋區並沒有太大差別(圖三)，並且因松脂具有松脂酸，在約 1700 cm^{-1} 有 $\text{C}=\text{O}$ 官能基的強吸收。本計畫測試樣品與松脂在紅外線光譜圖上具有高度的相似性可視為同一物質。

圖四中樣品與瀝青兩者均具有高碳數的碳氫化合物，在 $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ 都有 $\text{C}-\text{H}$ 強吸收峰，但因為瀝青未具有明顯的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收，只約在 1630 cm^{-1} 左右有中等程度的 $\text{C}=\text{C}$ 吸收；更大的差別則是在指紋區，明顯觀測出瀝青與樣品在此範圍內並沒有相似的吸收峰，所以兩者在光譜上並不相同。根據以上幾點IR光譜之差異，利用紅外線光譜儀來鑑別測試樣品並非瀝青。

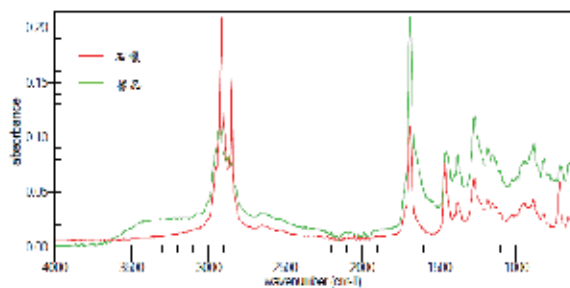
同時也比較樣品是否為石蠟，如圖五。光譜



圖三、未知樣品與松脂比較圖譜



圖四、未知樣品與瀝青比較圖譜



圖五、未知樣品與石蠟比較圖譜

圖中明顯觀測出兩者在指紋區相似度頗高，主要因為兩者皆為長鏈的碳氫化合物，但石蠟在 1700 cm^{-1} 左右有中程度的C=C吸收以及在 $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ 有C-H的強吸收，與樣品有吸收強度上的區別，但整體來說兩者無明顯吸收峰的差異。所以利用紅外線光譜儀來區分是否為石蠟或松脂，可能需要更多的證據來驗證。

結 論

本研究利用分子極性的差別，使用簡易的TLC方法來分辨瀝青與樹脂類化合物，再搭配IR鑑別結果可知樣品與松脂在 $300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ 的指紋區並無太大差異，且具高度相似性，因此確定樣品與松脂具相同結構。又因瀝青與樹脂類化合物皆為高碳數有機化合物，但由於主要官能基不同，在指紋區並無相似的吸收峰出現，且大部分官能基吸收峰也不盡相同，由此可知樣品中並未包含瀝青成分。

薄層層析法(TLC)及紅外線光譜法(IR)皆能快速且準確的鑑別樣品是否為瀝青，操作上迅速、簡便，不失為一客觀、快速及科學之鑑別方法。

參考文獻

1. 肖勁等。2010。煤瀝青的改性研究進展。炭素

技術，29(2): 31-37。

2. Stinson, J. S. and Lawrence, R. V. 1954. Thermal isomerization of gum rosin. *Ind. Eng. Chem.* 46(4): 784-787.
3. Mustata, F. R. and Tudorachi, N. 2010. Epoxy resins cross-linked with rosin adduct derivatives. Cross-linking and thermal behaviors. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49: 12414-12422.
4. Sanderson, J. M. 1934. Rosin derivatives in paint products. *Ind. Eng. Chem.* 26(7): 711-715.
5. Rohde, W. A. and Hedrick, G. W. 1971. Composition of oxonated rosin. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 10(4): 447-454.
6. Karlsson, R. and Isacson, U. 2003. Application of FTIR-ATR to characterization of bitumen rejuvenator diffusion. *J. Mater. Civ. Eng.* 15: 157-165.
7. Mohrig, J. R. 1998. *Experimental Organic Chemistry: A Balanced Approach, Macroscale and Microscale.* W. H. Freeman. New York, USA.
8. 賀孝雍譯。1989。有機化合物之光譜鑑別法。眾光文化事業有限公司，台北。
9. Silverstein, R. M., Webster, F. X. and Kiemle, D. J. 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed. Wiley. New York, USA.

Studies on the Methods of Depilatory Identification

CHIEH-YI HSIEH, CHUN-HSIUNG CHANG, WEI-CHIH CHENG,
MEI-HUA CHANG, SU-HSIANG TSENG, YA-MIN KAO,
LIH-CHING CHIUEH AND DANIEL YANG-CHIH SHIH

Division of Research and Analysis, FDA

ABSTRACT

In this study, thin-layer chromatography (TLC) and infrared spectrophotometry (IR), were used to distinguish asphalt and depilatories. The chromatography spectra of rosin, paraffin and asphalt were established to analyze the unknown samples. The results showed that the R_f value of asphalt compared to those of the rosin and paraffin on the TLC plate was relatively large, due to the polarity of asphalt. From IR spectrum, the unknown samples in the $300-1400\text{ cm}^{-1}$ fingerprint region were not much different from the rosin, but were different from those of asphalt. Based on the above results, the R_f value on the TLC and IR spectrum of the unknown samples could be used to distinguish whether the sample is belong to rosin or asphalt.

Key words: depilatories, rosin, asphalt, thin-layer chromatography, infrared spectrophotometry