

ヌルデ・イスノキタンニンの紫外部吸収スペクトルについて

岸 本 潤 (鳥取大学農学部林産製造学研究室)

On the Ultraviolet-absorption Spectra of Tannins Contained in *Rhus javanica* L. and *Distylium racemosum* SIEB. et ZUCC.

Jun KISHIMOTO

(Laboratory of Forest-product, Faculty of Agriculture, Tottori University)

1961年2月28日受理

まえがき

木本植物中のタンニン類について、紫外部吸収スペクトルを測定しこれより吸収曲線を描いて比較すると、タンニン類の種類に応じて異同がみとめられる。

タンニン類は決して単純な構成から成るものでないから吸収曲線といえども、やはり多数のタンニン組成分の各吸収の加成されたものと考えらるべきである。この場合この吸収に関与する組成分が全部タンニンであることの立証はできない。

しかし筆者¹⁾の実験によると、タンニンエキス(含非タンニン質)を皮質吸着させてみた場合、その吸収スペクトルは吸着前に特有の傾向を示したものが、吸着後はその特有性を消失した。この事実により少なくとも、この特有吸収に関与している物質群はタンニングの能力のある物質(皮質に吸着する)であることが明らかである。タンニングマテリアルがすなわち、定義上一括されて所謂タンニンと称せられているのであるから、筆者はタンニンエキスの示す特有吸収曲線を一応該タンニンの特有吸収曲線とみなして考察を進めて大過はないものとする。

さて、タンニン類はいろいろな分類法があるが、化学構造に拠っているもので普通に用いられるものは、Perkin-Everestの分類法である。これはタンニン類を加水分解型と縮合型に分け、前者を更に二分してデブシツド型とエラグ型に分けるものである。勿論この分類法からはみ出すものもある。この3大別に拠つて、それらの中から比較的研究の進んでいるものであるヌルデ五倍子タンニン、カシワ樹皮タンニン、ワツトル樹皮タンニンをえらんで、吸収曲線を調べてみると、きわめて明確な傾向のちがいがみられる²⁾。すなわち化学構造の顕著に異なるタンニンは、吸収曲線型も顕著に異なるのである。加水分解性デブシツド型の代表的なタンニンであるヌルデ五倍子タンニンは、古くより多数の研究者により

研究され多くの知見があげられている³⁾。しかし、ヌルデ自体の各部位に含まれるタンニンについては、あまりつまびらかにされていない。さらにイスノキのタンニンについては、さらに不明である。

そもそもタンニン類については、樹種によりタンニンの性質は、相異なるのみならず、同一樹種でも各部位により、その性質を異にすることが指摘⁴⁾されている。筆者もワツトルについてその事例を認めている。

筆者⁵⁾はそれらの樹体各部位のタンニンを比較して、樹皮のタンニンがその樹種の特有吸収をもつともよくあらかず事実を認めたので、この部位について百数十種の樹種を集め、紫外部吸収をとつて比較してみた。その際、ヌルデ樹皮とイスノキ樹皮は、他のそれぞれ異なる傾向を示す多数樹皮試料中で、目立つて酷似する傾向を示した。植物分類学上同科に属するわけではなく、必ずしも類縁的といえないこの両樹種に認められるこの類似性は何を意味するものか強く関心をそそられたのである。しかも両樹は共に五倍子着生樹種である点も興味深い。

この間の事情について吸収スペクトル的に検討して、何らかの新しい知見が得られるものと期待して、ヌルデ、イスノキ両樹の各部位、及び各五倍子をとり比較してみた。その結果きわめて示唆にむ吸収スペクトルの傾向がみられたので報告する。

実験 供試材料は *Rhus javanica* L. (ヌルデ) 及び *Distylium racemosum* SIEB. et ZUCC. (イスノキ) の両樹種、それぞれ着生五倍子を含む。ヌルデは鳥大農学部構内試験用植栽樹(7年生)イスノキは鳥大農学部構内庭樹(推定30年生)である。おのおの葉、樹皮、材を採取しヌルデの五倍子は、鳥取市東町長田神社境内で採取した所謂ヌルデノミミフシである。イスノキ五倍子は津山市山北で採取したイチシク状の大形虫嬰である。(葉上につく直径5~10mmのものもあるがこれは使用しな

かつた。

以上合計5試料を供試材料とした。採取時期は9月~10月の候である。風乾保存した材料を粉碎し、蒸溜水で50°C に保ち一夜抽出し抽出液をCO₂ 気流中で減圧濃縮し、真空乾燥して測定用試料とした。測定溶媒にはpH2.0, 4.0, 10.0 の緩衝液を用い、0.001%の全固形物濃度に稀釈し220m μ ~320m μ の紫外域を測定した。

緩衝液組成

- pH2.0; N/10 塩酸 11.90cc+ 塩化カリ 44.05cc→水100cc
- pH4.0; N/10酢酸 : N/10酢酸ソーダ(8 : 2)
- pH10.0; (N/10苛性ソーダ43.90cc 硼酸6.184g+ 塩化カリ7.455g→水500cc の 25cc) →水100cc

測定は常法により、測定結果の記録は透過度T%で行った。これより吸収曲線の描写は、-log T 値を求め、

さらに-log T=K とおき log K 値を求め、この数値によつて描いた。

この数値による吸収曲線は、濃度の変化による変向がないのでタンニン類の如く、厳密な濃度を規定できぬ試料を比較するときは、好都合である。さらに吸収曲線の傾向を正しく把握し比較に便するためにとくに、第1表の如く7項目の数値、傾向をしらべて検討した。

結果および考察

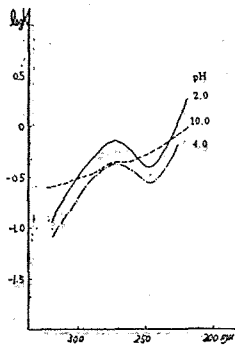
実験結果は、第1表の通りでこれを図示すれば第1図~第8図の如くなる。表及び各図によつて明らかなように、ヌルデ、イスノキ両樹およびそれぞれの五倍子の吸収曲線の傾向は、単に樹皮タンニンだけの類似性に止まらず、全面的に極めて酷似する傾向が認められた。

勿論まったく同様とはいえないが、これを他のタンニン類の傾向と比較すると両樹の類似性が一層はつきりする。

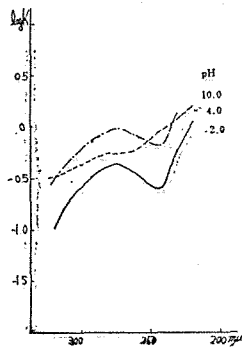
第1表 ヌルデ、イスノキの各部位および五倍子の吸収スペクトル

試料	吸収スペクトル	pH	極大点 m μ	極小点 m μ	吸収波長 長 m μ	$\Delta \log K_A$	$\Delta \log K_B$	$\Delta \log K_C$	極大点より長波長域の吸収曲線型
ヌルデ樹皮		2.0	274	248	26	1.22	0.67	0.24	上に凸
		4.0	273	249	24	0.94	0.36	0.19	上に凸
		10.0	—	—	—	0.58	—	—	—
ヌルデ材		2.0	274	243	31	1.03	0.66	0.24	上に凸
		4.0	274	243	31	0.71	0.36	0.18	上に凸
		10.0	—	—	—	0.72	—	—	—
ヌルデ葉		2.0	271	252	19	0.86	0.63	0.08	直線的
		4.0	271	252	19	0.54	0.30	0.05	直線的
		10.0	—	—	—	0.70	—	—	—
ヌルデ五倍子		2.0	277	243	34	1.02	0.64	0.46	上に凸
		4.0	277	243	34	0.78	0.32	0.42	上に凸
		10.0	305	256	49	0.42	0.70	0.37	上に凸
イスノキ樹皮		2.0	272	249	23	1.15	0.58	0.22	上に凸
		4.0	273	250	23	0.97	0.37	0.19	上に凸
		10.0	292	270	22	0.64	0.57	0.07	上に凸
イスノキ材		2.0	272	243	29	1.05	0.65	0.32	上に凸
		4.0	272	243	29	0.70	0.27	0.29	上に凸
		10.0	296	264	32	0.54	0.58	0.16	上に凸
イスノキ葉		2.0	270	247	23	1.00	0.51	0.13	上に凸
		4.0	270	247	23	0.62	0.28	0.12	上に凸
		10.0	—	—	—	0.58	—	—	—
イスノキ五倍子		2.0	272	240	32	1.12	0.61	0.35	上に凸
		4.0	272	240	32	0.71	0.18	0.23	上に凸
		10.0	275	255	20	0.56	0.39	0.09	上に凸

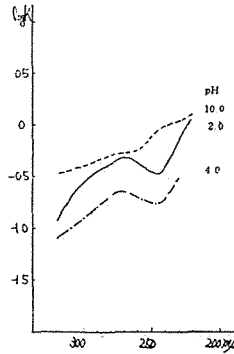
注 $\Delta \log K_A = \log K_{220m\mu} - \log K_{320m\mu}$
 $\Delta \log K_B = \log K_{220m\mu} - \log K_{min}$
 $\Delta \log K_C = \log K_{max} - \log K_{min}$



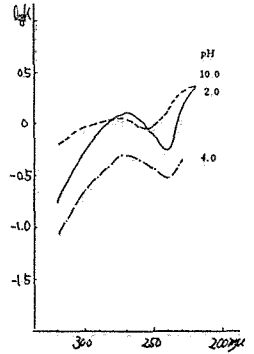
第1図 ヌルデ樹皮タンニンの吸収曲線



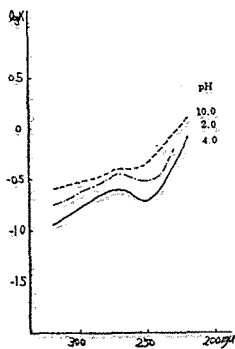
第2図 ヌルデ材タンニンの吸収曲線



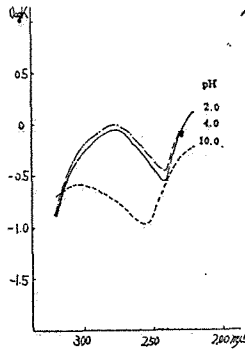
第7図 イヌノキ葉タンニンの吸収曲線



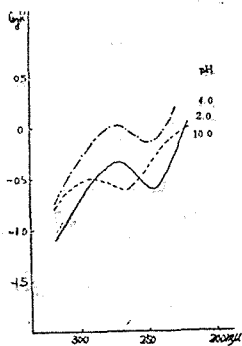
第8図 イヌノキ五倍子タンニンの吸収曲線



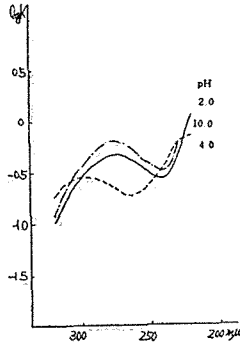
第3図 ヌルデ葉タンニンの吸収曲線



第4図 ヌルデ五倍子タンニンの吸収曲線



第5図 イヌノキ樹皮タンニンの吸収曲線



第6図 イヌノキ材タンニンの吸収曲線

とくに共通的な点をあげると、極小点がつよく浅色移動していること（これは多くのタンニンで観察した結果⁵⁾ではデブシド型タンニンの吸収曲線の傾向として目立つ性質である）。 $\Delta \log Kc$ ($\log K_{max.} - \log K_{min.}$) が大きい数値を示すこと、極大点より長波長域の曲線型が上に凸型を示すこと、等である。

pH 2.0 の吸収曲線について（タンニン類の吸収曲線は酸性側では、おおむね安定でありとくに低 pH 値の場合、特有吸収は強調される傾向がある。）8 試料それぞれの傾向を検討すると、樹皮は極大点、極小点両樹種ともほぼ一致した位置にあり、 $\Delta \log K_A$ ($\log K_{220m\mu} - \log K_{320m\mu}$) $\Delta \log K_B$ ($\log K_{220m\mu} - \log K_{min.}$) $\Delta \log K_C$ ($\log K_{max.} - \log K_{min.}$)、の値も大差がない。また極大点より長波長域の曲線型も上に凸である。材は極大点は樹皮に比しあまり変わらないが極小点は、両樹種ともに浅色移動し同じく 243m μ を示し、吸収波長巾は従って樹皮より広くなっている。

$\Delta \log K_A$ 、 $\Delta \log K_B$ は近似するが、 $\Delta \log K_C$ はヌルデ 0.24、イヌノキ 0.32 でイヌノキが少し大きい数値を示す。葉は両樹種とも極大点が樹皮より少し浅色移動し、極小点は深色移動する結果波長巾はせまくなる傾向を向もつが、とくにヌルデの場合は非常に狭くなり 19m μ を示す。ヌルデ五倍子の吸収波長巾の 35m μ に比べるときわめて狭い。

五倍子はヌルデの場合極大点の深色移動がみられるが、イヌノキの場合には、その傾向は認められない。これに対し極小点の方はヌルデは材の場合と同じ 243m μ を示している外、イヌノキは 240m μ へ浅色移動している。しかし両五倍子とも、他の部位に比し吸収波長巾は、大きくなる傾向をもつ点で同じ挙動を示すといえる。また $\Delta \log Kc$ の値も全試料中両五倍子の示

すものが、目立つて大きい。

このように両樹種の各試料の吸収スペクトルの傾向は一般的な特徴として類似する上に、おのおのの部位をとつて見ても、其の傾向の消長がよく似た挙動を示すことが認められたのである。従つてこれ等2樹種は、混在成分の質的、量的関係は多少の差はあつても主成分の性質、含有量はそれぞれきわめて近似していることがうかがわれる。

吸収スペクトルにあらわれた両樹種各部位のこの傾向は、その含有成分とくにタンニンゲマテリアルの消長に重要な関連があると考えられる。

またこれ等抽出物中に含まれる多数の組成成分中、紫外部に吸収をもつ主要な成分は、すくなくとも其の基本構造において、極めて近似な性格をもつことが推察される。

しかも両樹種に存在する近似性は、特定部位に限らず樹体全域にあるものの如く観察される。樹体の部位による差は一般に言われておるし、筆者もワツトルで、部位によつて極めて明確な差を認めたので、この傾向は、格別注目に値する傾向のように思われる。

WHITEとその共同研究者⁸⁾は、五倍子タンニンの2次元ペーパークロマトグラフィーで5個の成分を見出し、中林、波田⁹⁾もこれを認め、WHITE⁸⁾、KINGおよびWHITE⁹⁾は上記5個中3個すなわち、ガリツクアシッド、メタガリツクアシッド、ペンタガロイルグルコースを同定している。

上述のように吸収スペクトルの傾向から考えると、五倍子タンニンのみならず、ヌルデ樹体中のタンニンもこれ等の五倍子の研究によつて検討された組成成分が、其の構成に参加していることは充分考えられるところである。ガリツクアシッドの傾向がヌルデ五倍子およびイスノキ五倍子の傾向とくに近似していることは、この間の消息を推定する有力な拠点となるものである。

イスノキタンニンは、化学構造的究明はまったく行われていないが、このような吸収スペクトルの近似があることより、ヌルデ五倍子によつて明らかにされつつある加水分解性デブシド型タンニンの構造的知見が、その究明のために大いに役立つものと推定される。

両樹および両五倍子のこのような吸収スペクトルの知見から、更にここに興味ある推察を行なうことができる。

すなわち、ヌルデ、イスノキ両樹種にアブラムシ科の昆虫である所謂五倍子虫が着生しそれぞれ虫嚢を形成する現象も、両樹種に五倍子虫の着生に好適な条件の満足があるため起るものであること、そしてその条件は吸収スペクトル的に捕捉された上記組成成分に関係があること、しかも、その条件は両樹種ともに類似の内容をもつ条件

であるという点である。そして、五倍子虫は彼等の営みによつて、従来考えられているように樹体内の物質から全く別の新しい物質(虫嚢)を作り上げるものではないことが示唆できる。少くとも吸収スペクトル的には、きわめて類似な物質を虫嚢として単に集積しているにすぎないことが推察される。

五倍子虫はその世代交番に必要な栄養物質をこれら両樹に求め虫嚢として蓄積しているだけでそこに積極的な新物質の創造はなく、あれば貯蔵のための簡単な附加的变化があるものと思われる。タンニン物質に限定すると、これら虫嚢タンニンは明らかに五倍子虫によつて新しく作られた形跡はなく、すでに着生樹自身の本来保有していたタンニンの異常累積体としか考えられないのである。

む す び

紫外部吸収スペクトル的にヌルデ、イスノキタンニンを調査すると、両者の傾向はきわめてよく類似していることがわかつた。これは他の多くのタンニン類の中でとくに目立つ傾向である。これ等両樹種に着生する五倍子タンニンを比較するとやはりよく類似している。それぞれの樹種の各部位と五倍子のタンニンとの間にも、つよい近似性が認められたことは注目に値する。これによつて、五倍子虫の栄養生理的嗜好の共通性がうかがわれる。

以上の観察より、虫嚢タンニンは昆虫の刺傷による新しい創造物ではなく、本来着生樹体中に存在していたタンニンが昆虫の働きにより単に集積されたものであるという推定が成り立つ。

文 献

- 1). 岸本潤：日本林学会誌(投稿中)
- 2). 岸本潤：日本林学会関西支部大会講演集第7号 64頁(1957)
- 3). 大島康義：日本農芸化学会誌 **32**, A 80 (1958)
- 4). 山崎金五郎：植物タンニン材料及其の化学(1943)
- 5). 岸本潤：日本林学会関西支部大会講演集 第10号, 130頁(1960)
- 6). WHITE, T., KIRBY, K.S. and KNOWLES, E.: J. Soc. Leather Trades' Chemists, **36**, 148 (1952)
- 7). 中林敏郎, 波田典正：日本農芸化学会誌 **28**, 387 (1954)
- 8). WHITE, T.: The Chemistry and Technology of Leather Vol. 2 (1958)
- 9). KING, H. G. C. and WHITE, T.: J. Soc. Leather Trades' Chemists, **41**, 368 (1957)

Summary

It was shown that the tannins of *Rhus javanica* L. and *Distylium racemosum* SIEB. et ZUCC. had a similarity in ultraviolet-absorption spectra.

And their gall-tannins also resembled each other in spectra.

Furthermore spectra showed a similarity between the tannins of each part of the tree and its gall-tannin. It was suggested that the gall-insect required some common elements for their nutrition present in each tree.

I inferred from these facts that the gall-tannin was a mere accumulation rather than a product by insect damage to the leaf tissues.