

# クリ樹皮タンニンの紫外部吸収スペクトル と円形クロマトグラムについて

岸 本 潤\*

On the Ultraviolet-Absorption Spectra and Circular  
Paper Chromatogram of Bark Tannin of *Castanea  
crenata* SIEB. et ZUCC.

Jun KISHIMOTO\*

## まえがき

タンニンとは動物生皮と結合して皮革に変化させる物質の総括名であり、多くの異なる性質のものを包含している。たゞ単に多種類のタンニンが考えられるだけでなく、個々のタンニンをとつてみてもその組成分は多くの近似成分から成り立つものである。

これら多種類のタンニンを区別して認識するための定性試験法、分類法にはいろいろあるが筆者は新しい検索手段として紫外部の吸収スペクトル法を用いて分類することを企図した。

これに関しては BANDOW<sup>1)</sup> が各種フェノール類およびその配糖体が波長 2500 ~ 2800 Å の間に極大吸収を有しており、それぞれ吸収極大の部位を異にした極大吸収の強度も異なると報告した。BRADFIELD, PENNEY および WRIGHT<sup>2)</sup> や BRADFIELD および PENNEY<sup>3)</sup> 等はタンニン溶液の紫外部、可視部の吸収スペクトルを測定し、茶葉の浸出液における catechins, gallocatechins, および相当する gallates の同定にきわめて重要であることを見出した。

また SOHN<sup>4)</sup> は quebracho, wattle, spruce, valonea, oak wood, chestnut, および myrobalan の抽出物の紫外部吸収スペクトルを研究し、極大吸収が 280 m $\mu$  にあり極小吸収が 260 m $\mu$  にある縮合型タンニンと、極大吸収をもたない加水分解型タンニンに分けた。BUCHANAN, LEWIS および WEBER<sup>5)</sup> は多数のタンニン抽出物の紫外部吸収曲線を与え、それらの特有の極大吸収は 2800 Å 付近にあると指摘した。MARANVILLE および GOLDSCHMID<sup>7)</sup> は酸性とアルカリ性によつて植物中のタンニン様抽出物の紫外部吸収に差異がみられることに着目してその差を

とり、(1) 330 m $\mu$  付近、(2) 290 m $\mu$  付近、(3) 330 m $\mu$ 、290 m $\mu$  付近と植物の種類にしたがつて極大吸収の位置に 3 個の型が存在することを報告した。

筆者<sup>8)</sup> はこの方法について詳細な検討をこゝろみたる結果、タンニンの定性検索手段としてきわめて興味ある手法であることを確認した。すなわちタンニンの大別的な分類のみならずその組成分の微妙な相異点についてもこの方法によつて追跡できることが判明した。

この実験ではクリ樹皮タンニンの組成変移の傾向と吸収型との関係についてしらべた。

またペーパークロマトグラフィーは混合物の分離、同定にすぐれた性能を示すものであるがタンニンについては有効な溶媒がなかなか見出されなかつた。筆者はタンニンの分類を目的に各種の溶媒、展開法等を検討し、さきに水展開円形クロマトグラムが良好な分離能を示すことをたしかめた<sup>10)</sup>。

これを吸収スペクトル法と併用してクリ樹皮タンニンの組成変移の傾向検索に用いた。その結果 2・3 の興味ある知見が得られた。

## 材料および実験

供試材料は岡山県真庭郡川上村に所在する鳥取大学農学部蒜山演習林に自生する *Castanea crenata* SIEB. et ZUCC. シバグリより 5 月中旬採取して風乾貯蔵中の樹皮を蒸溜水にて温度 50°C にたもつて抽出し、抽出物を試料 A とした。

同上抽出液に食塩を飽和させて出てくる塩析沈殿を飽和食塩水でよく洗い、真空乾燥後その粉末をアセトンで抽出し、アセトン可溶部をとつてアセトンを溜去し小量

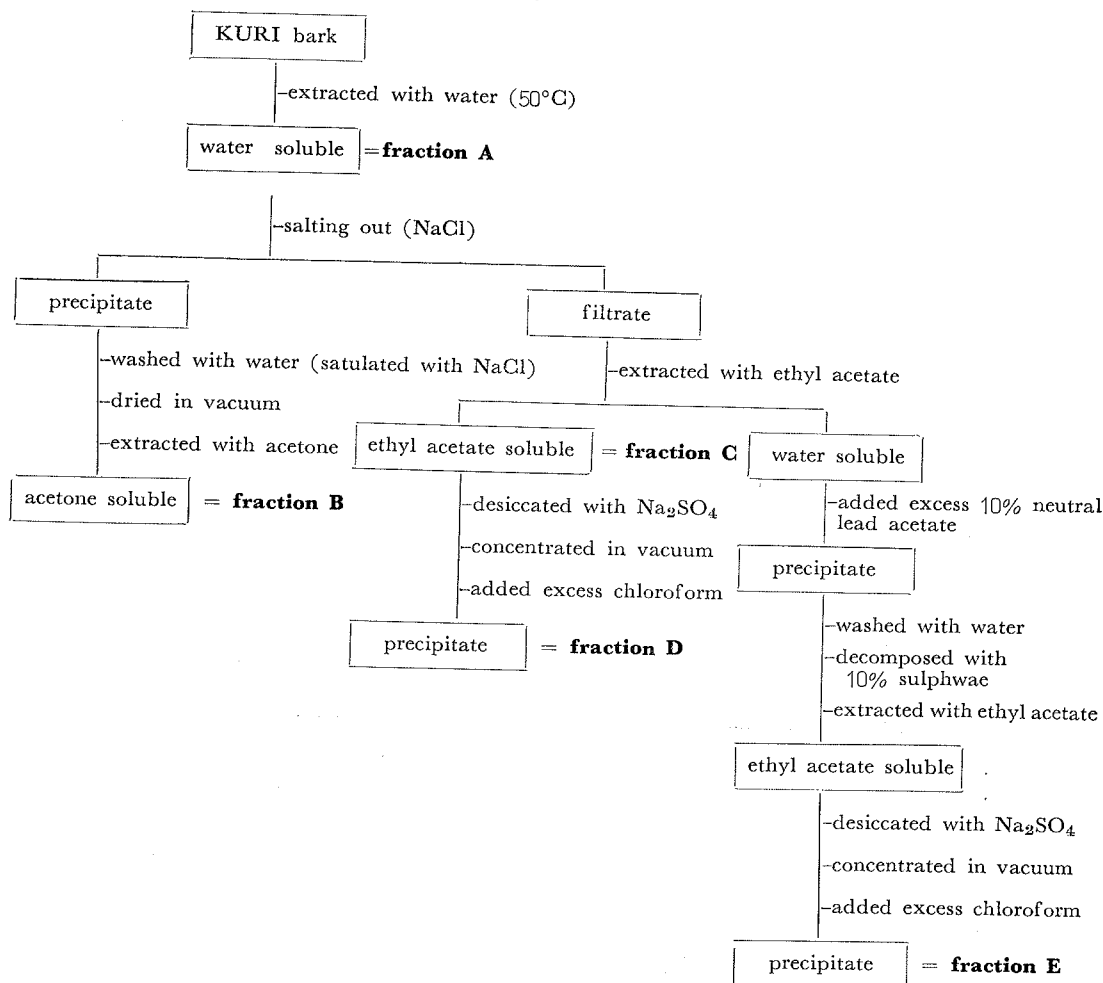
の蒸留水を加えてふたたび真空乾燥したものを試料Bとした。

一方塩析時の濾液の方を酢酸エチルで振つて転溶し、酢酸エチル可溶物を試料Cとした。つぎに酢酸エチル可溶物を無水硫酸ソーダで脱水濃縮後クロロホルムを添加して沈殿させ、沈殿をさらにクロロホルムで洗い真空乾燥したものを試料Dとした。

つぎに食塩飽和濾液を酢酸エチルで振つた水層をとりこれに10%酢酸鉛液を加え、生起する沈殿を集めよく水洗したのち、10%硫酸で分解し硫酸鉛を除去した濾液を酢酸エチルで振り酢酸エチル層を集め、無水硫酸ソーダで脱水濃縮しクロロホルムを添加して沈殿させクロロホルムで洗滌したのち真空乾燥したものを試料Eとした。

(Table 1 参照)

Table. 1 Purification of KURI bark tannin.



これらA, B, C, D, Eの各試料を蒸留水にてうすめて0.001%の濃度の溶液とし、自然のpHのものおよびN/10 HClでより酸性にしたもの(試料液150 ccにN/10 HCl 2 ccを加える), N/10 NaOHでアルカリ性にしたもの(試料液150 ccにN/10 NaOH 8 ccを加える)の3種類の試料を作成し、それぞれについて常法により紫外外部吸収スペクトルを測定した。測定結果の計算および曲線型の傾向表示法は、植物タンニンの紫外外部吸収スペクトルに関する研究(I)において記載したものと同様である。

のと同様である。

次に円形クロマトグラムは各試料について東洋濾紙No. 50の20×20cm<sup>2</sup>の大きさのものをを用いpH 5.8の蒸留水で円形展開したのち、風乾し1%塩化第二鉄エタノール溶液を噴霧して発色させてクロマトグラムを得た。

### 実験結果

実験結果はTable 2およびFig. 1~5ならびにPhot. 1~5(文末に掲載)に示す通りである。

Table 2 Ultraviolet-absorption spectra of KURI bark tannin.

tannin \ spectra	pH	Max.p	Min.p	interval from Max. to Min. $m\mu$	$\Delta\log K_A$	$\Delta\log K_B$	$\Delta\log K_C$	type of curves in longer wave-length region
		$m\mu$	$m\mu$					
fraction A	2.7	268	254	14	1.16	0.48	0.03	straight
	4.2	268	254	14	1.02	0.44	0.02	straight
	9.9	—	—	—	0.54	—	—	—
fraction B	2.6	265	260	5	1.15	0.40	0.01	straight
	4.5	—	—	—	0.90	—	—	—
	10.5	—	—	—	0.59	—	—	—
fraction C	2.7	273	249	24	1.51	0.62	0.16	convex to upper
	3.8	267	252	15	1.32	0.49	0.04	straight
	10.0	—	—	—	0.52	—	—	—
fraction D	2.2	274	252	22	1.46	0.68	0.20	convex to upper
	3.8	270	251	19	1.42	0.61	0.09	straight
	10.1	—	—	—	0.53	—	—	—
fraction E	2.2	273	246	27	1.19	0.52	0.17	convex to upper
	3.6	269	246	23	1.01	0.46	0.10	convex to upper
	9.9	—	—	—	0.44	—	—	—

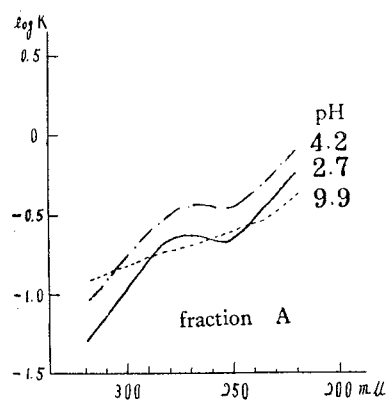


Fig. 1 Ultraviolet-absorption spectra of KURI bark tannin.

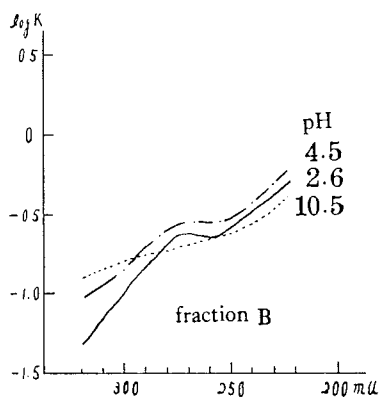


Fig. 2 Ultraviolet-absorption spectra of KURI bark tannin.

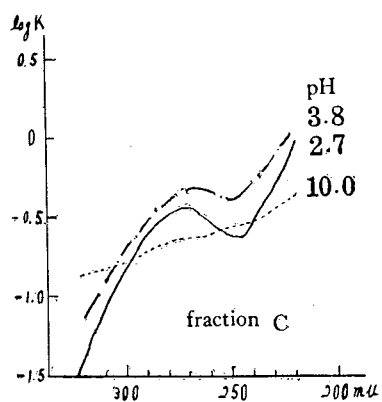


Fig. 3 Ultraviolet-absorption spectra of KURI bark tannin.

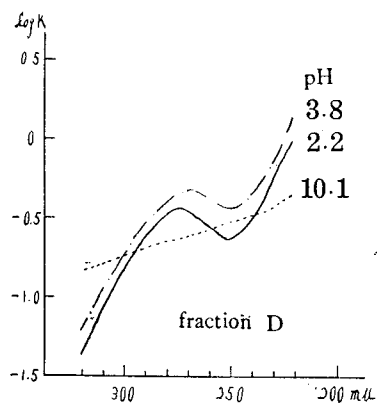


Fig. 4 Ultraviolet-absorption spectra of KURI bark tannin.

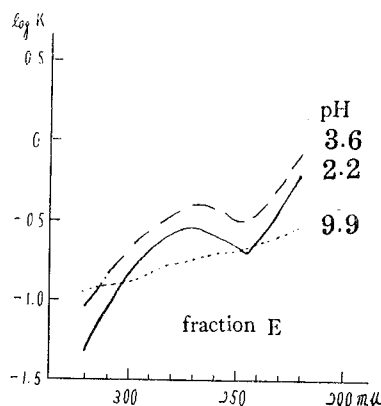


Fig. 5 Ultraviolet-absorption spectra of KURI bark tannin.

考 察

混合系のタンニンの典型として採用したクリ樹皮タンニンは以上のような精製処理によつてあきらかな吸収スペクトルの変移をもつところの各フラクションとなることが知られた。クロマトグラムについては多くのタンニン類について観察した場合に精製によつてはつきりと組成の変化することが認められていたのであるが、吸収型についてはこのクリ樹皮タンニンのように明白な変移は認められなかつた。

したがつて従來の定性試験法その他の考察にもとづいてこのタンニンが混合系タンニンであるとされていた点は吸収スペクトルの傾向についても一応裏書きできたことになる。

しかし混合系タンニンといつてもいわゆる加水分解型のタンニンと縮合型のタンニンが共存するということがいえるかどうか簡単にあてはめることはできない。たゞ典型的タンニン類(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)では吸収スペクトルの変移が精製のときほとんど認められなかつたのに対し, クリ樹皮タンニンでは変移が認められたという程度の意味である。

*Castanea vesca* の材より得たタンニンについて FREUDENBERG, WALPUSKI<sup>11)</sup> は酸により加水分解を試みた結果, エラール酸, 没食子酸, ケルセチン, 糖などを得ているので *Castanea crenata* の樹皮タンニンにもこれに近似の組成を考えることは無理ではないと思われる。

試料Aはクリ樹皮抽出物であつて, クリ特有の吸収型およびクロマトグラムをもっている。ところが試料BはTable 2およびFig. 2に示すようにおよそその吸収型の特徴を保存しているが, 詳細に検討すると極大点が 265 mμ

と浅色移動する一方, 極小点は260 mμとなり大きく深色移動してその結果吸収波長巾はきわめて狭くなり 5 mμとなる。そして $\Delta \log K_A$ ,  $\Delta \log K_B$  はそれほど変らないが $\Delta \log K_C$ は0.01となつてしまう。この傾向はpH 2.6のものであるがpH 4.5では極大点, 極小点は認められなくなり, たゞそれらの付近に変曲点をもつた類似の曲線をもつに至るものである。

この試料Bは Phot. 2に示すようなクロマトグラムをもつもので R<sub>r</sub> の低いフラクションから成り立つことが認められる。

A, B両試料の傾向はクロマトグラムで見ればはなはだしく異なるのであるが吸収スペクトル的には大局的には類似型とすることができる。したがつてA試料中においては吸収スペクトルの要素としてB試料の占める比重は比較的大きいものと思われる。

試料Cの傾向はきわめて明らかな変移を示し, 試料Bの場合とはその構造または組成がかなり大きく相異してきていることを推察させる。このことは Phot. 3のクロマトグラムにもよくあらわれている。すなわち R<sub>r</sub> の比較的高いフラクションが認められ全域に分散しているものである。

試料Bは食塩による塩析によつて沈殿して来るフラクションであり, 試料Cは塩析によつて沈殿しないで溶存するフラクションである。したがつて基本的構造の相違は当然考えられる。すくなくともクロマトグラムの挙動および吸収スペクトルの傾向としては明白なちがいが認められた。

試料Cの特徴は pH 2.7で極大点の深色移動がおこるとともに, 極小点は浅色移動するため吸収波長巾はきわめて広くなり 24 mμにおよぶ。これはあたかも試料Bの極大点, 極小点の移動の方向と逆であり対照的であることは注目に値する。

さらに $\Delta \log K_A$ ,  $\Delta \log K_B$ ,  $\Delta \log K_C$  はそれぞれ増大するがことに $\Delta \log K_C$ は0.16という値を示し, 試料B( $\Delta \log K_C=0.01$ )の傾向とは決定的な相異点を現出する。それから吸収曲線型はpH 2.7において上に凸型を示す傾向もかなり強調されてくる。おゝむねクリ樹皮タンニンの吸収曲線型は一応直線的とみなしたが細かく分ければ, やゝ凸型の傾向をもつた直線であつた。この傾向が試料Cではつよく強調されたので組成成分の中に没食子酸のごとき構造のものが多く含まれていることが推定される。

試料Dは吸収スペクトル, クロマトグラムともに試料Cとほぼ同傾向を示すが極大点, 極小点がともに深色移動している点, および $\Delta \log K_C$ の値が0.20と大きくな

る点で趣が異なる。試料Eは吸収スペクトル的には試料CあるいはDの傾向にほぼ類似しているがクロマトグラムは Phot. 5 に示すように Rr の高いフラクションが消失している。

試料Eの吸収スペクトルが前2者と異なるところは極小点がとくに強く浅色移動していることである。

$\Delta \log K_A$ ,  $\Delta \log K_B$  いずれも前2者より小さくなるため吸収曲線のタイプとしては試料Aの傾向と比べると大いに異なる。

典型的タンニンではクロマトグラムの変化があつても吸収スペクトルは変化しなかつた。しかしクリ樹皮タンニンでは以上のように煎析沈殿部分と沈殿しない部分によつてそれぞれ吸収スペクトルの傾向が変化した。すなわちクリ樹皮タンニンの固定的な吸収曲線型(皮質吸着によりその特徴を消失する)はすくなくともこれら2つのタイプの組成成分の吸収の加成曲線であると考えられる。

クリ樹皮タンニンの紫外外部吸収スペクトルについては SOHN<sup>4) 5)</sup> や、岡村<sup>12)</sup> の記載があるがいずれも極小点を示さないものであるとしている。上述のように筆者の行った実験では極大点、極小点を示した。

同じ *Castanea* であつても種類によつて傾向の異なることは当然あり得ることであり、筆者が多数の種属について試みたところでもこのことは実証されたので、クリ樹皮タンニンについても供試材料によつて異なる知見が得られたものと思われる。

たゞ上述のように  $\Delta \log K_C$  の値のとくに小さい傾向をもつことはブナ科の多くの樹皮タンニン(カシワ、クヌギなど)に共通的にみとめられた。これはどちらかといえば極大点のあまり明白でないグループとして一括することができるものである。

SOHN のいわゆる加水分解型タンニングループの特徴は極大点の認められないもののグループとのみするよりも、これにさらに筆者の設定した  $\Delta \log K_C$  の小さいものをも含めた方がより妥当なのではないかと考えるものである。

### む す び

クリ樹皮タンニンは紫外外部吸収スペクトルにおいて極大点を示さないときされているが、この点についてはさらに検討する必要があると思われる。筆者は供試材料に *Castanea crenata* Sieb. et Zucc. (シバグリ) を用いて実験して極大点が存在することを見出した。

クリ樹皮タンニンを精製段階によつて分別したフラクションを調べると、吸収スペクトル的に2つのタイプに

わかれることがわかる。すなわち  $\Delta \log K_C$  についてみるとフラクションBはフラクションAより小さく、フラクションC, DおよびEはフラクションAより大きい。したがつてフラクションBの傾向とフラクションC, DおよびEの傾向は対照的である。クリ樹皮タンニンの吸収スペクトルはこれらの2傾向の吸収の加成吸収であることが推定される。

円形ペーパークロマトグラフィによつてクリ樹皮タンニンは多数のフラクションから成ることが認められた。またこれらのフラクションは吸収スペクトルの場合と同様に2つのタイプに大別することができた。

これらの知見はクリ樹皮タンニンの組成について考察する場合に役立つものである。とくに *Castanea* の中で極大点を示すものと示さないものがあるという事実は、それらの組成の変移と関連してきわめて興味深いところである。

(1961.3.31受理)

### 文 献

- 1) BANDOW : Biochem. Zeitschr., 296, 112 (1938)
- 2) A. E. BRADFIELD, M. PENNEY, W. B. WRIGHT : J. Chem. Soc., 32 (1947)
- 3) A. E. BRADFIELD, M. PENNEY : J. Chem. Soc., 2249 (1948)
- 4) A. W. SOHN : Angew Chem., 60, 539 (1950)
- 5) A. W. SOHN : Leder, 2, 4 (1951)
- 6) M. A. BUCHANAN, H. F. LEWIS, B. W. WEBER : J. Am. Leather Chemist's Assoc., 45, 513 (1950)
- 7) L. F. MARANVILLE, O. GOLDSCHMID : Anal. Chem., 26, 1423 (1954)
- 8) 岸本 潤 : 日本林学会関西支部大会講演集 No. 7 64 (1957)
- 9) 岸本 潤 : 日林誌 43 212 (1961)
- 10) " : 65回日本林学会大会講演集 338 (1956)
- 11) K. FREUDENBERG, WALPUSKI : Ber., 54, 1695 (1921)
- 12) 岡村 浩 : 日林誌 42 309 (1960)

### Summary

Generally, investigators have admitted that KURI bark tannin has not a maximum point in ultraviolet-absorption spectra, but more data are needed on this point.

I found the fact that KURI bark tannin has a maximum point in ultraviolet-absorption spectra.

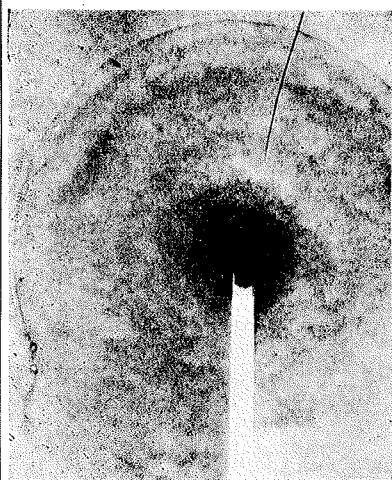
In this study, I used *Castanea crenata* SIEB. et ZUCC. (SHIBAGURI). There are two types of the tendency of ultraviolet-absorption spectra in five fractions of KURI bark tannin.

$\Delta \log K_c (= \log K_{\max.p} - \log K_{\min.p})$  of B fraction is smaller than  $\Delta \log K_c$  of A fraction and  $\Delta \log K_c$  of C, D and E fraction is larger than  $\Delta \log K_c$  of A fraction.

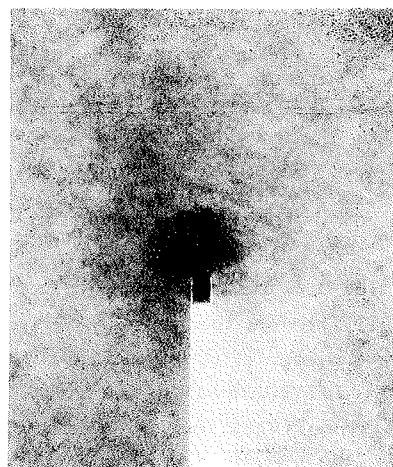
Therefore, this tendency of ultraviolet-absorption spectra of B fraction forms a marked contrast to those of spectra of C, D and E fractions.

It is estimated that ultraviolet-absorption spectra of KURI bark tannin is a composite spectra of two types in these fractions spectra.

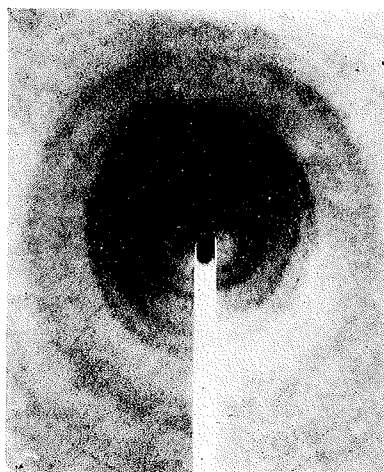
By circular paper chromatography, it was shown that KURI bark tannin consisted of numerous fractions and they were broadly divisible into two types as in spectra.



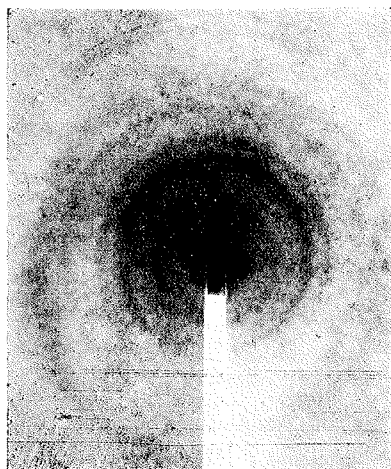
fraction A  
Phot. 1 Circular chromatogram  
of KURI bark tannin.



fraction B  
Phot. 2 Circular chromatogram  
of KURI bark tannin.



fraction C  
Phot. 3 Circular chromatogram  
of KURI bark tannin.



fraction D  
Phot. 4 Circular chromatogram  
of KURI bark tannin.



fraction E  
Phot. 5 Circular chromatogram  
of KURI bark tannin.