

## 臺灣産植物タンニンの化學的研究 (第6報)

## 相思樹々皮よりタンニンエキスの製造に關する研究 其二

農學博士 大島康義，白木善三郎，馮全裕

(臺北帝國大學理農學部)

昭和15年6月8日受理

## 緒言

相思樹々皮中のタンニンは50%酒精による時は甚だ抽出容易にして特に乾樹皮に於ては水にて抽出されず50%酒精を以て抽出し得る状態のもの存在することを知りたり<sup>(1)</sup>。本報に於てはアルカリ及び酸を使用し抽出の研究をなし其の結果を報告せんとす。アルカリ性溶液に於ては却て水より抽出悪く、酸性溶液特に亞硫酸水を以てする時は甚だ良好なる結果を得たり。之等の方法によりエキスを試製し鞣劑としての諸性質を検討せり。

## 實驗の部

試料は幹の太さ約20cm位の樹皮を剥取後直に細斷しアドソールを以て乾燥せるものにして水分9.74%，可溶性固形分21.66%，非タンニン10.49%，タンニン11.19%（國際公定法）なり。

## アルカリ性溶液に依る抽出

試料20gに抽出液200cc宛加へ3時間60°にて抽出し、各3回繰返し行へり。抽出液としては0.1%の苛性曹達液、炭酸曹達液及びアムモニア水を用ひたり。各抽出液につき Lovibond tintometerにより色調を Lowenthal 法によりタンニンを定量せり。其の結果は第1表に示す如し。

第1表 アリカリ性溶液による抽出 60°，3時間，水量10倍

抽出液	抽出回数	色相		抽出液のpH	試料100g中より抽出されたタンニン量(g)	抽出されるタンニンに對する割合%	樹皮中全タンニンに對する抽出量の割合%
		赤	黄				
水道水	1	1.2	2.7	4.4	4.89	57.75	75.16
	2	0.9	1.7	4.6	2.28	26.95	
	3	0.7	1.2	4.8	1.29	15.30	
	1-3計				8.46	100.00	
0.1% NaOH	1	7.2	12.8	6.4	3.58	42.35	75.16
	2	12.0	9.9	7.2	2.77	32.69	
	3	5.3	5.0	6.9	2.11	24.96	
	1-3計				8.46	100.00	
0.1% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	4.3	7.3	6.4	3.56	48.96	64.97
	2	5.6	5.7	7.1	2.18	29.98	
	3	7.3	7.3	6.6	1.53	21.06	
	1-3計				7.27	100.00	
0.1% NH <sub>4</sub> OH	1	0.6	16.4	10.7	2.95	47.16	55.94
	2	9.7	9.7	8.5	2.62	41.89	
	3	9.0	20.0	8.1	0.69	10.95	
	1-3計				6.26	100.00	

この結果によればアルカリ性溶液による抽出液は色相極めて濃く、水に比しタンニンの抽出も劣る。

### 酸性溶液に依る抽出

實驗方法は前記アルカリ性溶液に同じ、使用せし液は鹽酸、硫酸、醋酸、乳酸の 0.1% 溶液なり、この結果は第2表に示す如し。

第2表 酸性溶液による抽出 60°, 3時間, 水量 10倍

抽出液	抽出回数	色相		抽出液の pH	試料 100 g 中より抽出されたタンニン量 (g)	抽出されるタンニンに對する割合 %	樹皮中全タンニンに對する抽出量の割合 %
		赤	黄				
0.1% HCl	1	1.4	4.0	2.4	6.90	57.50	107.24
	2	1.2	3.8	2.7	3.80	31.63	
	3	1.1	2.5	2.7	1.20	10.87	
	1-3計				11.90	100.00	
0.1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	1.0	3.3	2.6	5.81	64.52	80.61
	2	0.9	1.8	2.3	1.74	19.39	
	3	0.9	2.0	2.5	1.47	16.09	
	1-3計				9.02	100.00	
0.1% 醋酸	1	1.0	2.3	3.6	3.50	60.77	52.73
	2	0.6	0.9	3.1	1.10	18.56	
	3	0.5	0.5	3.3	1.31	20.67	
	1-3計				5.91	100.00	
0.1% 乳酸	1	1.1	2.3	3.6	4.53	62.40	65.51
	2	0.5	1.0	3.4	1.45	19.16	
	3	0.6	1.0	2.9	1.35	18.44	
	1-3計				7.33	100.00	

抽出液の色相は水と大差なきか或はやゝ濃き程度なり、抽出タンニン量は鹽酸、硫酸に於て水より多く乳酸、醋酸は少し。

酸性溶液による抽出は水より効果多き場合あるを知りたればなほ濃度、抽出温度時間を變更して試みたり。即ち鹽酸、硫酸 0.1% 及び 0.01% 溶液を用ひ 60° 及 80° に 2 時間宛 3 回抽出全部合し分析せり。他の實驗條件は前記のものと同様なり。其の結果は第3表に示すが如し。

第3表

抽出液	抽出温度 °C	色相		抽出液の pH	試料 100 g 中より抽出されたタンニン量 (g)	樹皮中全タンニンに對する抽出量の割合 %
		赤	黄			
水	60	0.5	1.2	5.0	6.60	59.16
	80	0.8	1.5	4.6	8.54	76.32
0.1% HCl	60	1.0	2.2	2.4	9.72	86.86
	80	1.1	3.1	2.2	10.09	90.17
0.01% HCl	60	0.9	1.7	2.5	8.80	78.64
	80	0.5	0.6	3.8	8.28	73.99
0.1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	0.9	2.1	2.0	9.03	80.70
	80	0.9	2.2	2.1	10.16	90.80

0.01% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60	0.3	0.9	3.7	8.49	75.87
	80	0.8	1.4	3.7	8.58	76.68

この結果抽出は一般に 60° より 80° に於いて効果よく, 抽出液量の色相 80° の方濃色なり。0.01% 溶液は 0.1% 溶液より抽出劣るも水よりもなほ抽出量多し。

之等の結果酸性溶液に於ける抽出は水より効果よきものなることを知りたれども, 一方抽出液の色調濃く, 抽出液の pH 高くして之を中和して pH 4~5 とす時は何れも沈澱を生ず, この性質はエキス製造に對しては好ましからざる點にしてこの缺點を除去せんとして次に亞硫酸水を以て抽出を試みたり。

#### 亞硫酸水による抽出

亞硫酸 0.1%, 0.01% 溶液を用ひ 60°, 80° に抽出を行へり。抽出時間 2 時間 3 宛回繰返し抽出液を合し分析せり。其の結果は第 4 表に示すが如し。

第 4 表 亞硫酸水による抽出

抽出液	溫度 °C	色相		抽出液の pH	試料 100 g 中より抽出されたタンニン量 (g)	樹皮中全タンニンに對する抽出量の割合 %
		赤	黄			
0.1% SO <sub>2</sub>	60	0.4	1.0	4.3	11.32	100.16
	80	0.3	1.0	4.3	12.30	109.92
0.01% SO <sub>2</sub>	60	0.4	0.8	4.5	9.47	84.63
	80	0.5	1.1	4.5	10.05	89.81

この結果をみるに色相極めて淡くしかもタンニンの抽出極めてよし, 抽出液は放置するも沈澱を生ぜず又 pH を變化せしめても沈澱を生ぜず, 抽出量の全タンニンに對し 100% 以上に昇るは先に酒精抽出の際述べたる如く, 水により抽出し得ず亞硫酸により抽出し得るが如き形態に存在するタンニンの爲なるべし。此場合に於ては 0.1%, 溫度 80° のもの最もよし, 抽出液中の SO<sub>2</sub> 含量は Monier-Williams<sup>(2)</sup> の方法によりて定量せるに 0.1% SO<sub>2</sub> の抽出液は 0.001% SO<sub>2</sub>, 0.01% SO<sub>2</sub> 抽出液は痕跡を認めたるに過ぎず。

亞硫酸水により抽出可能にして水にて抽出し得ざる形態のタンニン存在するとせば樹皮中のタンニン含量の分析につき吟味を要する點なり。仍て定量の場合抽出液として 0.1% 及び 0.01% 亞硫酸を用ひ, 抽出液は酸性となし炭酸ガスを通じつつ減壓下に加温して亞硫酸を除きて, 後常法によりて定量をなせり。其の結果次の如し。

	水分	可溶性成分	非タンニン	タンニン	タンニンの差	pH	色相	
							赤	黄
抽出水	9.74	21.66	10.49	11.19		5.3	1.0	2.0
0.1% SO <sub>2</sub>	9.74	40.51	20.74	19.77	+ 8.58	3.2	0.3	0.7
0.01% SO <sub>2</sub>	9.74	32.52	15.05	17.47	+ 6.28	3.4	0.2	0.7

樹皮中には水を以てしては抽出し得ず亞硫酸水を以て抽出し得るが如き形態のもの相當に存することを知る。亞硫酸水の濃度により其の差が異り又タンニン對非タンニンの割合も異なる。

#### エキスの試製

前記材料 2 kg に對し抽出液第 1 回目 10 L 第 2,3 回目 5 L 宛にて 3 時間宛 80° にて抽出せり。

抽出液は減壓下に濃縮し固形エキスとなせり。其の結果次の如し。

	實驗 I	II	III	IV
抽出液	水道水	0.01% 亞硫酸水	0.1% 亞硫酸水	50% 酒精
エキス收量 (乾樹皮に對し) %	9.1	14.2	10.3	17.0
エキス水分	6.02	4.42	5.26	8.85
" 可溶性固形分	88.72	88.64	94.04	85.68
" 非タンニン	51.45	35.29	43.19	33.66
" タンニン	37.27	53.35	50.85	52.02
色相(1% 5 mm)	赤	1.3	1.4	1.6
	黄	3.0	2.7	3.3

エキスの試製にあたり 20°~25° Bé 迄は減壓下に容易に濃縮し得るも濃厚となるに従ひ困難となる故固形エキスとなす迄には濃縮に數時間を要したり。タンニンの如く熱に對して安定ならざるものを處理するには可及的短時間に加熱を止むること必要なり。仍て次には噴霧乾燥法を行ひたり。即試料(乾樹皮及び生樹皮に用ふ) 5 kg 宛に抽出後 20 L 宛 80° にて 3 時間 3 回抽出し、減壓の下に濃縮し 20° Bé 前後となし之を噴霧乾燥法にて粉末エキスとなせり。其の分析結果次の如し。

		A	B	C	D
原料		生樹皮	生樹皮	乾樹皮	乾樹皮
抽出液		1% 亞硫酸水	水	1% 亞硫酸水	水
エキス收量 %		12.9	5.4	15.9	11.0
エキス中	水分 %	6.6	6.3	6.9	4.6
	可溶性固形分 %	94.2	93.9	92.3	90.5
	非タンニン %	38.9	40.2	42.9	41.6
	タンニン %	55.3	53.7	49.4	48.9
色相(1% 5 mm)	赤	1.6	2.0	2.0	2.3
	黄	2.1	2.6	3.6	3.4
	pH	4.6	4.9	4.6	4.9

亞硫酸を用ふるときはエキスの收量よく又タンニン含量も高し、色相淡色にして不溶解物少し、之等亞硫酸を用ひたる固形エキス中の SO<sub>2</sub> を定量せるに痕跡を認めるにすぎず。亞硫酸水を用ふる本法は抽出上甚だ利點あるものとす。

### 亞硫酸抽出エキスの性質

#### [I] ゼラチンゲル中への滲透速度

抽出に亞硫酸を用ふることにより、製せるタンニンエキスの滲透速度に影響あるや否やを検せんとし、前報<sup>(3)</sup>の方法に準據してゼラチンゲル中への滲透せる距離を測定せり。即製せるタンニンエキスをタンニン含量 1% になる如く溶解し、この中に鐵明礬を含めるゼラチンを硝子管中に入れ固化せしめたるもの(ゼラチン 7%, 鐵明礬 1%, 硝子管 4 mm × 10 cm) を浸し室温に放置し一定時間後に滲透による着色の距離を測定せり。タンニン液の pH は苛性曹達或は乳酸を加へ調整せり。其の結果次の如し。

	pH	24時間後 mm	48時間後 mm	72時間後 mm	96時間後 mm
水抽出エキス	2.4	11.0	14.0	18.0	21.5
	4.0	10.0	16.0	18.0	23.0
	6.0	8.0	15.5	17.5	21.5
0.1% 亞硫酸水エキス	2.4	9.0	15.0	18.0	21.5
	4.0	10.0	17.0	20.0	23.5
	6.0	7.0	13.0	16.0	20.0
0.01% 亞硫酸水エキス	2.4	11.0	14.0	20.0	21.0
	4.0	10.0	16.0	20.0	21.0
	6.0	7.0	14.0	18.5	21.0

抽出に亞硫酸を用ひても，製せるタンニンエキスの滲透速度には何等の影響なし，水を用ひたる場合と等しく pH により多少の差あり。

なほ Mezey<sup>(4)</sup>の方法により豚生皮への滲透速度を測定せるに，0.1% 亞硫酸のものや，速き傾向あれども何れも大差なし。

#### [II] 一定量皮粉に吸着されるタンニンの量

前報<sup>(3)</sup>に準じ，製せるキエスをタンニン1%なる如く溶解し，之に分析用皮粉を加へ（液10ccに0.1g）25°に24時間保ち濾過水洗す。濾過液水洗液を合し過マンガン酸加里液（1cc = 12.55 mg 蔞酸）にて滴定せり。右表には皮粉により吸着されて減少せる滴定數を表示す。

0.1% 亞硫酸水エキスは皮粉による吸着量大なり。而して一般に何れも酸性強き程吸着大なり。

	pH 2.4 cc	pH 4.0 cc	pH 6.0 cc
水抽出エキス	16	13	11
0.1% 亞硫酸水エキス	25	18	16
0.01% 亞硫酸水エキス	20	11	11

### 結 論

臺灣産相思樹々皮よりタンニンを抽出を行ふにあたり，稀薄なるアルカリ及び酸を用ひたり。アルカリは抽出悪く，酸は良好なることを認めたり。酸の種類濃度も大に關係し，鹽酸，硫酸，亞硫酸の0.7溶液最も抽出量大なり。

之等の内最も實用的と考へたる亞硫酸抽出によるエキスを試製せり。エキス中には亞硫酸殆んど残留せずして，タンニン含量高きエキスを好收量を以て得られた。

亞硫酸抽出によるタンニンエキスは滲透速度，皮粉による吸着量等を水抽出エキスに比較するに劣る點なし，吸着量に於ては稍大なるものあり。

本研究にあたり教授山本亮博士の終始御懇篤なる御指導を仰ぎ又臺灣總督府殖産局山林課の御支援を得たり。猶費用の一部を日本學術振興會の援助に仰ぎたり。茲に深甚なる感謝の意を表す。

### 文 獻

- (1) 大島，石井，馮：農化 16, 288 (1940).
- (2) Treadwell: Analytical Chemistry, Vol. II, 692.
- (3) 大島，金子：農化, 15, 253 (1939).
- (4) Mezey: Chem. Abstracts, 32, 2383 (1938).