

紫外線ケイ光による天然タンニンエキスの定性分析

前田 宏

1 緒 言

関税率表第3201号に掲げられたタンニンエキスは、主として原皮のなめし等に使用する植物性エキスをいい、普通、タンニン材料を温水で抽出したもので、タンニン以外に糖類、無機塩類、有機酸等を含有する。液状、ペースト状のほか、固形のものがある。

これらのタンニンエキスの鑑別法として、タンニン抽出液の紫外線照射により発するケイ光を比較する方法、カラムクロマトグラフィー、ペーパークロマトグラフィー、薄層クロマトグラフィー等が検討されている。これらの方法のうち、最も簡便なタンニン抽出液の紫外線照射により発するケイ光を比較する方法について若干の検討を加え、タンニン抽出および抽出液の紫外線照射により発するケイ光の比較を引き続き行なうには、種々のタンニン抽出用溶剤のうちで、どのようなものが適しているか検討した。また抽出したタンニンの紫外線吸収スペクトルを測定し、定性分析への応用の可能性を検討した。

2 実験方法および結果

2.1 タンニンエキス試料

タンニンエキス試料は、Table 1に掲げたものを使用した。なおタンニンエキスの他にタンニン酸(局方品)についても同時に検討した。

2.2 試 薬

- (1) 炭酸水素ナトリウム溶液：エタノール200ml、水250mlの混合溶液に炭酸水素ナトリウム15gを溶かす。
- (2) 50%メタノール：メタノールを同容量の水に溶かす。
- (3) 50%アセトン：アセトンを同容量の水に溶かす。その他、10%亜硫酸ナトリウム水溶液、酢酸エチル、エチルエーテル、n-ブタノール、アセトン、無水硫酸ナトリウム等いずれも特にことわらぬ場合は試薬1級品を使用した。

2.3 装 置

- (1) 紫外線ケイ光を観察するために、島津製作所製アクメ物質鑑識器を使用した。

Table 1. Samples of Tannin Extract

Tannin Extract	Name of Samples	Origin	Sample No.	Appearance of Samples		Remarks (received from)
				Colour	State	
Chesnut	Chesnut Extract Powder	Italy	1	Maroon	Powder	Yokohama Customs Lab.
	Chesnut Extract Dulcochrom	Italy	2	"	"	"
	Chesnut Extract Dulcotan	Italy	3	"	"	"
	Chesnut Extract Ritan	Italy	4	"	"	"
Gambier	Gambier Extract	Singapore	5	Dark Brown	Small Cubic Block	"
	Gambier Extract Powder	Singapore	6	Brown	Powder	"
Heamlock	Heamlock Extract Powder NDK	?	7	Reddish Brown	Powder	"
Mangrove	Mangrove Extract	New Guinea	8	Black	Glistening Amorphous Solid	"
	Mangrove Extract R. Brand	Borneo	9	"	"	"

Tannin Extract	Name of Samples	Origin	Sample No.	Appearance of Samples		Remarks (received from)
				Colour	State	
Myrobalan	Myrobalan Extract	India	10	Black Glistening Amorphous Solid		Yokohama Customs Lab.
	Myrobalan Nut (not Extract)	India	11	Yellowish Brown	"Nut"	
	Myrobalan Powder	U.K.	12	Yellowish Brown	Powder	
Quebracho	Quebracho Extract (Soluble) Crown Brand	Argentina	13	Dark Brown Glistening Amorphous Solid		"
	Quebracho Extract (Insoluble) C. F. del C. Brand	Argentina	14	Brown	"	
Sumac	Sumac Extract Powder	Italy	15	Yellowish Brown	Powder	"
Wattle (Mimosa)	Wattle (Mimosa) Bark (not Extract)	Africa	16	Light Brown	"Bark"	"
	Wattle (Mimosa) Extract Elephant Brand	South Africa	17	Black Glistening Amorphous Solid		
	Wattle (Mimosa) Extract Kenmosa Brand	East Africa	18	"	"	
	Wattle (Mimosa) Extract Rhomosa Brand	Rhodesia	19	"	"	
	Wattle (Mimosa) Extract	South Africa	20	"	"	
?	Hausruk Tannin	Holland	21	Black Glistening Amorphous Solid		Yokohama Customs Lab.
?	Myrtan	Australia	22	"	"	
-	Tannic Acid (Japan Pharmacopeia)	-	23	Yellowish Brown Amorphous Powder		-

(2) 紫外線吸収スペクトルを測定するために、日立自記分光度計 EPS - 3 型を使用した。1 cm 石英セルを用いた。

2.4 タンニンの抽出および抽出液の紫外線ケイ光
タンニンを抽出し、引き続き抽出液に紫外線を照射して発するケイ光の色により、もとのタンニンエキスを識別するにはどのような抽出法が適しているか検討するために、6種の試料について次の5種類の抽出法を試みた。抽出操作はいずれも内径 1.5 cm、長さ約 16 cm の試験管中で行なつた。

- (1) 試料タンニンエキス 0.5g を試験管にとり、炭酸水素ナトリウム溶液¹⁾ 20ml を加え、よく振り混ぜて溶かす。この溶液に酢酸エチル 5ml を加え、よく振り混ぜたのち静置し、分離浮上した酢酸エチル層を分取する。
- (2) 試料タンニンエキス 0.5g を試験管にとり、50% メタノール²⁾ 15ml を加え、よく振り混ぜて溶かしたのち静置し、不溶分を口別する。
- (3) 試料タンニンエキス 0.5g を試験管にとり、50% アセトン²⁾ 15ml を加え、よく振り混ぜて溶かしたのち静置し、不溶分を口別する。
- (4) 試料タンニンエキス 0.15g を試験管にとり、

10% 亜硫酸ナトリウム水溶液³⁾ 15ml を加え、よく振り混ぜて溶かす。この溶液にエチルエーテル 2ml を加え、試験管にふたをして数回おだやかに倒立させて混ぜ合わせる。次に 3ml の n-ブタノールを加え、同様の方法で混ぜ合わせる。最後に 3ml のアセトンを加え、同様にしておだやかに混ぜ合わせる。しばらく静置したのち、分離した上部混合溶剤層を分取する。

- (5) 試料タンニンエキス 0.5g を試験管にとり、10% 亜硫酸ナトリウム水溶液 15ml を加え、よく振り混ぜて溶かす。この溶液に酢酸エチル 15ml を加え、よく振り混ぜたのち静置し、分離浮上した酢酸エチル層を分取する。

各抽出液の色および紫外線ケイ光は Table 2 に示すとおりで、水の含有量の大きい 50% メタノールおよび 50% アセトンを用いた抽出液は着色が著しく、そのため紫外線ケイ光が見にくいばかりでなく、各種タンニン相互間の紫外線ケイ光の色調の差も明瞭に現われない。この傾向はタンニンエキスの水溶液の場合一層顕著である。

酢酸エチルを用いる 2 種の抽出液ならびにエチルエーテル、n-ブタノールおよびアセトンの混合溶剤による抽出液は、いずれも類似の紫外線ケイ光を与え、その色

Table 2. Appearance of Extract Solutions

Extraction Solvent	Tannin Extract	Sample No.	Colour of Extract Solution	Colour of Extract Solution under U.V.Light
Ethyl-acetate (from sodium bicarbonate solution)	Chesnut	1	Light yellowish brown	Lavender
	Gambier	5	Reddish brown	Bright yellow(slightly greenish)
	Mangrove	8	Light Orange	Rose-pink
	Myrobaran	10	Light brown	Dull yellow
	Quebracho	13	Red	Bright yellow
	Wattle	17	Red	Greenish yellow
50% Methanol	Chesnut	1	Dark brown	Pale yellowish green
	Gambier	5	Reddish brown	Pale yellowish green
	Mangrove	8	Dark reddish brown	Pale pink
	Myrobaran	10	Brown	Yellowish green
	Quebracho	13	Reddish brown	Yellowish green
	Wattle	17	Reddish brown	Pale yellowish green
50% Acetone	Chesnut	1	Dark brown	Pale yellowish green
	Gambier	5	Dark reddish brown	Pale yellowish green
	Mangrove	8	Dark reddish brown	Pale reddish orange
	Myrobaran	10	Dark brown	Yellowish green
	Quebracho	13	Dark reddish brown	Yellowish green
	Wattle	17	Reddish brown	Yellowish green
Ethyl-ether n-Butanol Aceton (2:3:3)	Chesnut	1	Pale yellow	Lavender
	Gambier	5	Yellow	Bright yellow(slightly greenish)
	Mangrove	8	Pale yellow	Rose-pink
	Myrobaran	10	Light yellow	Dull yellow
	Quebracho	13	Light reddish orange	Bright yellow
	Wattle	17	Light yellowish orange	Greenish yellow
Ethyl-acetate (from sodium sulfite solution)	Chesnut	1	Light yellowish brown	Lavender
	Gambier	5	Reddish brown	Bright yellow(slightly greenish)
	Mangrove	8	Light orange	Rose-pink
	Myrobaran	10	Light brown	Dull yellow
	Quebracho	13	Red	Bright yellow
	Wattle	17	Red	Greenish yellow

調がタンニンの種類によって相違するので、各種タンニンの識別に役立つものと考えられる。酢酸エチル抽出液の方が混合溶剤抽出液に比較して着色の度合が強いが、これは酢酸エチルが含水することにより水溶性着色物質が含まれてくるためと考えられる。しかし酢酸エチル抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水すると、液の色は混合溶剤抽出液と同様となり、紫外線ケイ光のうち同系色のものの比較がし易くなる。

ここで比較検討した抽出液のうち、エチルエーテル、n-ブタノールおよびアセトンを混合して用いる方法は、抽出液を直接ペーパークロマトグラフィーに用いるため

に考案されたものであり、単に抽出液の紫外線ケイ光の比較を行なう目的のみに供するためには操作が繁雑にすぎるくらいがある。そこで、酢酸エチルを用いる抽出法のうち、10%亜硫酸ナトリウム水溶液に試料タンニンエキスを溶解したのち抽出する方法（試薬の調製が炭酸水素ナトリウム溶液の場合より簡単であり、また、タンニン抽出に有効に作用すると言われている。）に少量の無水硫酸ナトリウムを抽出液に加えて振り混ぜ脱水する操作を加え、Table 1 に掲げた試料全部に適用し、Table 3 に示すような結果を得た。

Table 3. Appearance of Ethyl-acetate Solutions under Ultraviolet Light

Tannin Extract	Sample No.	Colour	Tannin Extract	Sample No.	Colour
Chesnut	1	Lavender	Quebracho	13	Bright yellow
	2	Lavender		14	Bright yellow
	3	Lavender	Sumac	15	Dull orange
	4	Lavender		16	Dull yellow
Gambier	5	Bright yellow(slightly greenish)		17	Greenish yellow
	6	Bright yellow		18	Light greenish yellow
Hamlock	7	Pale blue		19	Light greenish yellow
Mangrove	8	Rose-pink		20	Light greenish yellow
	9	Rose-pink~violet	(Hausruk Tan.)	21	Violet
Myrobalan	10	Dull yellow		22	Lavender
	11	Dull yellow(slightly greenish)		23	Pale violet
	12	Dull yellow(")	Tannic Acid		

Table 3 からわかるように、紫外線ケイ光が特異的で識別の容易なタンニンエキスもあるが、なかには類似の紫外線ケイ光を発するものもあるので、他の方法を併用するのがよいと考えられる。

2.5 タンニン抽出液の紫外吸収スペクトル

タンニン抽出液が紫外線ケイ光を発する場合に、当然

紫外線の吸収が起きていることが推測される。また、種々異なるケイ光が生ずる場合には異なる吸収が見られることが考えられる。そこでタンニン抽出液の紫外吸収スペクトルを測定し、タンニンエキスの識別に対する応用の可能性を検討した。

試料タンニンエキスを 10%亜硫酸ナトリウム水溶液に溶かし、酢酸エチルでタンニンを抽出したのち溶剤を

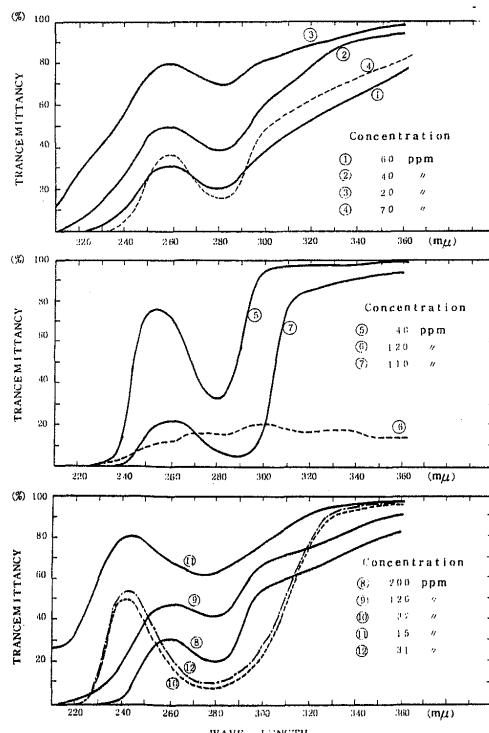


Fig.1 U.V.Absorption Spectra of Tannin (Water)

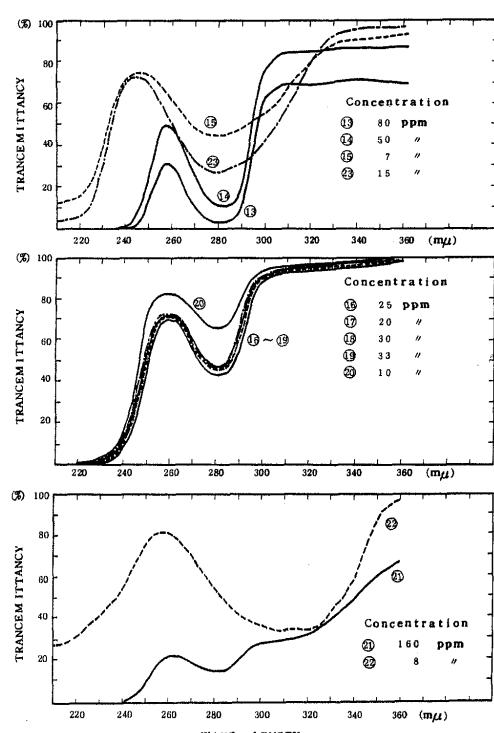


Fig.2 U.V.Absorption Spectra of Tannin (Water)

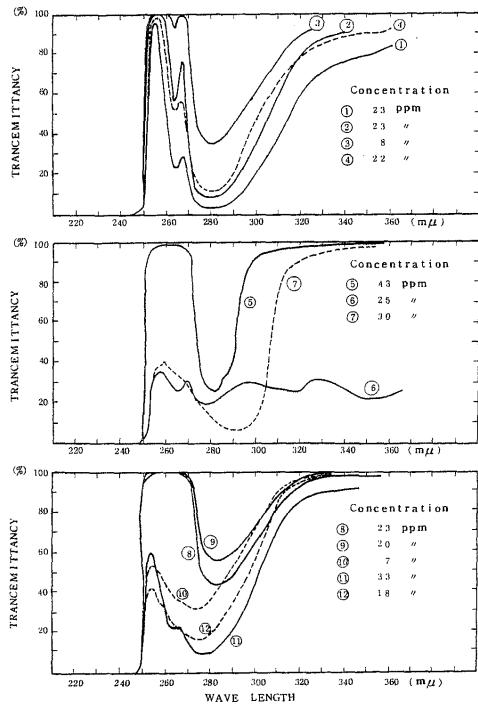


Fig.3 U.V.Absorption Spectra of Tannin (Ethyl - acetate)

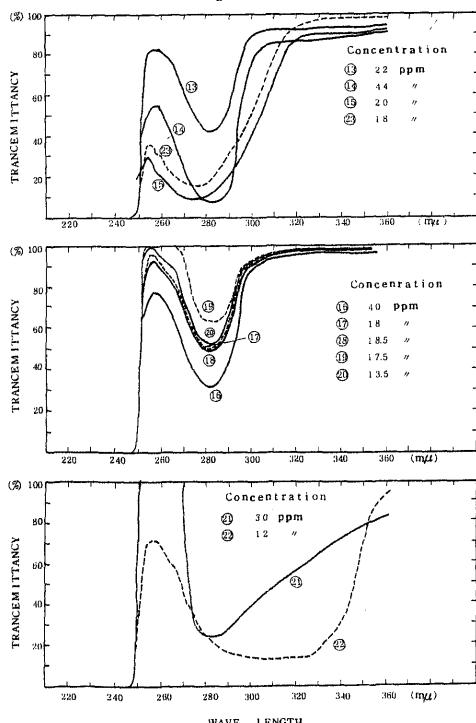


Fig 4 U.V.Absorption Spectra of Tannin (Ethyl - acetate)

除いたものを水および酢酸エチル(試薬特級)に溶解して測定した。水溶液について得た結果を Fig.1 および Fig.2 に、酢酸エチル溶液について得た結果を Fig.3 および Fig.4 に示した。タンニンはいずれもポリフェノール系化合物であり、また、多くの場合それらが混合物として存在するので、吸収スペクトルは類似したものであることが予測されたが、いずれも 280m μ 附近に主な吸収を有するスペクトルを与える。水溶液と酢酸エチル溶液の両方のスペクトルを比較すると、水溶液の場合の方がタンニン相互間の差違の現われ方が少なく、このことは酢酸エチルで抽出したタンニンを水溶液とした場合には、各タンニンの紫外線ケイ光の特異性が減少する事実とも関連あるものと考えられ、酢酸エチル溶液が水溶液よりも定性用紫外吸収スペクトルの測定に適しているといえる。

3 結 語

試料タンニンエキスを 10% 亜硫酸ナトリウム水溶液に溶かし、酢酸エチルでタンニンを抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水したのち、紫外線ケイ光を観察し紫外吸収スペクトルを測定すれば、タンニンエキスの識別に有益であった。

終わりに、タンニンエキス試料を提供され、本実験に便宜を与えられた東京税關および横浜税關分析室に感謝の意を表します。

(昭和 41 年 1 月、第 2 回税關分析研究発表会で発表した。)

文 献

- 1) 山口一孝，“植物成分分析法（上）”南江堂 (1963) p293.
- 2) Paul Stadler and Horst Endres, J.Chromatog., 17, 587 (1965).
- 3) Leonard W. Haddaway, Anal. Chem., 28, 1624 (1956).

Differentiation of Some Natural Tannin Extracts by Fluorescence Analysis in Ultra-violet Light

HIROSHI MAEDA

(Central Customs Laboratory, 3~2 Kasumi-gaseki, Chiyoda-Ku, Tokyo)

(Received, Feb. 15, 1966)