

氏 名	岡 村 浩 おか むら ひろし
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	農 博 第 1 8 号
学位授与の日付	昭 和 36 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科・専 攻	農 学 研 究 科 農 芸 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	植物タンニンに関する研究 特にその粒子組成および硬蛋白との結合機構について
論文調査委員	(主 査) 教 授 小野寺幸之進 教 授 満田 久輝 教 授 館 勇

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は植物タンニンの定量法、分子量および粒子の大きさの差による組成分布、ならびにコラーゲンとの結合機構について論述したもので2編からなっている。

(I) 植物タンニンの分子量

Acacia mollissima 樹皮タンニンを試料として精製法を検討し、数種の方法を組み合わせて精製して純度 97.25% のものを得た。つぎにこれを試料としてアセチル化物の氷点降下法による分子量測定の基礎的条件を検討した。無水酢酸—ピリジンによるタンニンのアセチル化は室温で14日間の反応でじゅうぶんであり、また分子量測定には夾雑するガム、糖などの影響が大きい。植物体からタンニンを抽出する際、高温の適用は、空気存在する場合、分子の重合を促進するが、窒素気流中では防止できる。

植物タンニンの基本的物質と考えられる各種のフェノールを皮粉カラムを用いて分別吸着し、吸着分布状態をしらべた結果、フェノール類の吸着はフェノール核の数、水酸基の数および位置、配糖体結合の有無によって著しく影響をうけることをみとめた。この知見に基づいて、皮粉カラムに *Acacia mollissima* 樹皮タンニンを吸着展開させ、五つの区画に分けた後、水—アセトン (1 : 1) で抽出し、それぞれの分子量を測定するとともに、抽出されたタンニン量を定量した。その結果、分子量の大きいものほど、コラーゲンにすみやかに吸着され、また結合力も大きい。さらに抽出温度は抽出液中の分子量に著しく影響し、高温抽出では高分子量のものが、一方、低温抽出では比較的分子量のものが抽出されることを明らかにした。

(II) 植物タンニンの粒子組成

スチレン系イオン交換樹脂にタンニンが吸着されるとき、樹脂のジビニルベンゼン (D. V. B. と略記) 含量すなわち架橋度の差によってそれぞれ吸着するタンニン粒子の大きさに差異があるので、分子篩として使用できることを証明した。つぎに D. V. B. 含量 8, 4 および 1% のスチレン樹脂による篩別分析法と遠心分離法とを併用して、*Acacia mollissima* 樹皮タンニンの 100°, 70°, 50° および 30° における水

抽出液の分散部について、それぞれ、特大粒子、大粒子、中粒子、および小粒子に分けて粒子組成を測定した。タンニンの抽出の際、温度が高いほど不溶性の部分および特大粒子ならびに大粒子の含量が多く、小粒子タンニンの含量が少ない。

各種植物タンニンについて粒子組成を測定した結果、タンニンはその種類によってそれぞれ特有の粒子組成をもち、ワットル、マングローブなどの縮合型タンニンは特大粒子の含量が多い。一方、チェストナット、ミロバランなどの加水分解型タンニンは小粒子の含量が比較的多いことを明らかにした。植物タンニンの粒子組成は異種タンニンとの混合あるいは pH の変化によっても変動するが、加水分解型タンニンでは pH の影響は大きくない。

マングローブタンニンは特大粒子および大粒子の含量が、他のタンニンに比較して多い。ゼラチン液によって特大粒子および大粒子を除去したマングローブ液で鞣製を行なうと、皮革の各層とも均一な鞣皮度をもつ製品が得られる。このようにしてタンニン液中の粒子の調整を行なって鞣皮性の改良ができ、また、タンニン抽出には粒子組成の見地から適当な温度を考慮すべきことを指摘している。

(Ⅲ) 植物タンニンの定量法

植物タンニンの定量法には多くの方法が提案されている。著者は研究の初期には、 $280\text{m}\mu$ における最大吸収を利用してワットルタンニンの定量を行なったが、この方法を他の植物タンニンに応用するには難点がある。著者は硫酸セリウムの酸化作用を利用する新しい植物タンニン定量法を考案した。この方法を用いてタンニン酸、ワットル、可溶性ケブラチョ、ミロバランおよびチェストナットタンニンを定量した結果は、誤差限界 2% 以下においてよく一致した値がえられる。また A. L. C. A. (アメリカ皮革化学者協会) 公定法との相関係数を求めると $0.95 \geq r \geq 0.66$ となり、この方法は既知の諸方法にくらべて精度も高く、簡易な方法として一般に使用できる。

(Ⅳ) 植物タンニンとコラーゲンとの結合機構

コラーゲンを $[\text{Cr III 錯}]^{+3}$, $[\text{Cr III 錯}]^{+1}$, $[\text{Cr III 錯}]^{-1}$, および $[\text{Cr III 錯}]^{-3}$ なる錯塩でそれぞれ処理して得られるクロム結合コラーゲンを、さらに、タンニン酸、ミロバラン、チェストナット、可溶性ケブラチョ、マングローブ、ワットル、およびバロニヤの溶液に浸漬し、結合されたタンニンの量を定量した。その結果によると、コラーゲンに結合するカチオンクロムの量が増加すると、いずれのタンニンも結合量が増加するが、アニオンクロムを結合したコラーゲンでは結合タンニンの増加はみられない。またクロム結合コラーゲンへの植物タンニンの結合は、クロム錯塩の配位子によっても影響をうける。

つぎに塩基性硫酸クロム液 ($[\text{Cr III 錯}]^{+3}$ 含量 92%) でコラーゲンを処理し、これをさらに、チェストナットおよびワットルでそれぞれ浸漬し、脱クロム量および脱硫酸量を測定した。この結果によって、脱クロム現象がおこるのは、主として植物タンニン液中に存在する非タンニン分が、またチェストナットではタンニン自体が、クロム核内に配位して新しい錯塩が形成されるのに基づく」と推論した。

植物タンニンとコラーゲンとの結合機構を解明するため modified collagen を用いた。まず蛋白分子中の遊離-NH₂ 基および-COOH 基を不活性化する方法について検討し、前者の場合の最良の方法として亜硝酸によって脱アミノ化コラーゲンを調製した。これと各種植物タンニンとの結合量を定量し、未処理コラーゲンの場合と比較した。脱アミノ化コラーゲンの場合には、いずれのタンニンにおいても結合量が著し

く減少し、その率は20～50%である。一方、塩酸-メタノールによるメチルエステル化コラーゲンでは結合タンニンのかえって増加する。

つぎに modified collagen をイオン価がそれぞれ +3, +1, -1 および -3 の錯塩で処理し、さらにワットル、チェストナット、およびタンニン酸の溶液に浸漬し、結合タンニンの量を定量した。脱アミノ化コラーゲンの場合には、クロム錯塩処理によっても結合タンニンの増加がみられなかった。これらの結果より植物タンニンとコラーゲンとの結合には ϵ -アミノ基が主要な因子として働くものと結論した。

論文審査の結果の要旨

鞣剤として用いられる植物タンニン液は近似した化学構造の、しかも種々の大きさの粒子として分散したポリフェノール化合物の混合したものである。鞣製上の立場からはタンニン粒子の大きさが問題となる。たとえば粒子の大きさとコラーゲン親和性との関係、あるいは大粒子タンニンでの鞣製は良質な製品を与えないことが経験的に知られていた。この論文は植物タンニンの粒子組成の問題をこの観点から解明したものである。まず *Acacia mollissima* 樹皮タンニンを試料としてタンニンの新定量法、精製法、分子量および粒子分布の測定法を確立し、さらに他の植物タンニンの粒子組成を明らかにしている。この結果に基づいて、植物タンニンの抽出温度の選択と、抽出液の粒子組成の調整とによって鞣皮性の改善ができることを指摘している。これらの知見は、従来経験的に知られていた事実に理論的な根拠を与えるものである。

植物タンニンとコラーゲンとの結合機構については、従来種々の説が提出されていたが、実験的証明がなかった。この論文では modified collagen と、イオン価の明確なクロム錯塩とを用いて植物タンニンとコラーゲンとの結合の状態をしらべて、両者の結合には ϵ -アミノ基が主要な因子として働くことを、はじめて証明している。このように、この研究は植物タンニンの化学に重要な知見を加えたもので、この分野の進展に寄与するところが大きい。

よって、この論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。

参考論文「品質管理のためのクロム鞣に関する基礎的研究」は主論文の研究結果の応用面について論述したもので、実用価値が大きい。

〔主論文公表誌〕

第 1 編

- 第 1 章 日本林学会誌 第41巻（昭. 34）第2号
日本林学会誌 第42巻（昭. 35）第1号
日本皮革技術協会誌 第3巻（昭. 32）第3号
- 第 2 章 日本林学会誌 第41巻（昭. 34）第3号
日本林学会誌 第41巻（昭. 34）第5号
第69回日本林学会大会講演集（昭. 34）

第 2 編

第 1 章 日本皮革技術協会誌 第 3 卷 (昭. 32) 第 1 号

分析化学会誌 第 3 卷 (昭. 30) 第 3 号

日本皮革技術協会誌 第 4 卷 (昭. 33) 第 3 号

第 2 章 日本皮革技術協会誌 第 5 卷 (昭. 34) 第 3 号

日本皮革技術協会誌 第 5 卷 (昭. 34) 第 4 号

〔参 考 論 文〕

1. 品質管理のためのクロム鞣に関する基礎的研究(1)

公表誌 日本皮革技術協会誌 第 3 卷 (昭. 32) 第 4 号

2. 品質管理のためのクロム鞣に関する基礎的研究(2)

公表誌 日本皮革技術協会誌 第 4 卷 (昭. 34) 第 2 号

日本皮革技術協会誌 第 5 卷 (昭. 35) 第 1 号