皮粉によるタンニンの吸着平衡に就て*

千 手 諒 一 (九州大学生産科学研究所)

昭和 30 年 6 月 8 日 受 理

On the Absorption Equilibrium between Tannin and Hide Powder.

By Ryoiti SENZU

(Research Institute of Science and Industry, Kyushu University, Fukuoka, Japan)

1) 緒 論

タンニンは皮粉に対して特に大きな親和力を持つている。この親和力が物理的なものであれ、化学的なものであれ、その吸着が濃度と如何なる関係にあるかを検討する事はタンニン鞣製の機構を研究する上に必要な事である。

タンニン鞣製の機構に就ては GUSTAVSON⁽¹⁾ 一派の広汎な研究によつてナフタリンスルホン酸及びリグニンスルホン酸 (L. S) はイオン性の結合で、タンニンはイオン性と非イオン性の結合で吸着する事が明らかにされている。これらの結果から考察すれば、スルホン基のような強い酸性基をもつタンニン剤は LANGMUIR の吸着等温式に、非イオン性の力が吸着の活性中心をなすものでは FREUNDLICH の式に従うであろう事は想像に難くない。LANGMUIR の式は飽和吸着 (単分子層の吸着) を仮定して誘導された理論式だからである。然しタンニン剤の中にはその活性中心が典型的なイオン性のものから典型的な非イオン性のものまで連続的に変化するものであつて、この両者を厳密に区別出来るものではなからう。吸着等温式もタンニンの種類によつてそれぞれ異なるべきである。筆者はパルプ廃液中のリグニンの鞣剤化を併せ考え、先づ各種植物タンニンの吸着等温式とリグニンのそれとを比較検討せんとした。

2) タンニンの定量法

皮粉によるタンニンの吸着現象の研究をするに当り先づ必要な事はタンニンの正確な定量法を確立する事である。現在最も広く採用されている方法は皮粉による吸着法であるが、多数の実験をするには時間がかかつて不便であり、又微量化する事が不可能で不便である。筆者は 1 N methyl-glycol-chitosan (M. G. Ch)** を利用するコロイド滴定によつてその目的を達する事が出来た。

コロイド滴定は寺山によつて発展せしめられたもので、その原理に就ては筆者⁽²⁾によつても度々紹介された所である。その精度をあげる為には出来るだけ重合度の M. G. Ch を使用するように心がけるべきである。

0.1~0.4 程度に稀釈したタンニン液の 5 cc に 1 N NH₄OH 1~2 cc を加えた後 N/200 M. G. Ch の 10~15 cc を加える。タンニン分子中の酸性基 (フェノール性 OH を主とする) は M. G. Ch の $\rightarrow N \equiv R_2$ 基と結合して沈澱する。其の結合は全く化学量論的である、過剰の M. G. Ch は N/400 PVSK (ポリヴィニルアルコール硫酸カリ) で逆滴定する。白試験との差はタンニンに相当する。アカシヤモリシマのタンニン (ワットル) のコロイド滴定曲線は Fig. 1 の如くである。

Fig. 1. Colloid-titration Curve of Tannin (*Acacia Mollissima*)

酸性側は酢酸、アルカリ性側はアンモニアで pH を調節した。pH は滴定終了後直ちに硝子電極で測定したものである。Fig. 1 から判るようにタンニンは酸性側では M. G. Ch を全く消費しない。

アルカリ性になると共にその消費量も急激に増加するが pH 10 以上では殆ど一定値になる。この点でタンニン分子中の酸性基の解離も完全になるものと思われる。従つてタンニンのコロイド滴定はアンモニアアルカリ性で行うがよい。

供試液のポリアミン消費量からタンニン量を求めるには、一規定の M. G. Ch 1000 cc で沈澱するタンニンの重

* 本報を [タンニン鞣製の物理化学的研究 第 1 報] とす。

** コロイド滴定試薬の一式 M. G. Ch, PVSK, トルイゲンブラウ等) は正晃化学薬品株式会社 (福岡市箱崎昭和町 3172) の市販品を使用した。

量を知る必要がある。この量はタンニン分子中の一酸性基当りの重量であるから、当量分子量と呼ぶ事にする。この当量分子量はタンニンと M. G. Ch の沈澱物を濾過、乾燥、秤量し、その重量から M. G. Ch の量を差引いて求める事が出来る。又皮粉法によつてタンニンを定量すると同時にその定量前後のタンニン液について M. G. Ch の消費量を測定することによつても求める事が出来る。Table 1 はその結果を示す。

Table 1. Equivalent Weight of Various Tannins by Colloid-Titration.

	Equivalent Weight of Tannin	
	pptn. method by M. G. Ch.	absorption method by hide powder
Qebracho (SO ₂ treat)	160	—
Chestnut	151	153
Acacia Mollissima	170	150
Mangrove	220	172
Gambier	214	250
Cutch	292	—

の沈澱が完全になる。皮粉法でタンニンを定量した残液中には尚 M. G. Ch で沈澱するタンニン分が残存している事からも M. G. Ch の性能が充分認められる。M. G. Ch による沈澱法の当量分子量が皮粉法によるそれより若干大きく出るのはこの為である。然しその差は大きくはない。強いて両者の定量法を一致せしめたいときには、M. G. Ch の消費量からタンニン量を計算する際に沈澱法による当量分子量（ワットル 170）の代りに、皮粉法によるそれ（ワットル 150）を使用すればよいわけである。コロイド滴定法は従来の皮粉法に比べ次の諸点において優れている。

1) 容量分析であるから極めて迅速（2～3 分）に出来る。2) M. G. Ch とタンニンの相互沈澱反応は極めて鋭敏（80 γ/10 cc）であるから微量分析法として利用出来る。3) 高価な皮粉を使用せずにすむ。4) タンニンの化学的性状の差異をも同時に研究出来る。

3) タンニンの吸着に及ぼす pH の影響

タンニン液の水素イオン濃度は吸着量に大なる影響をもっているから吸着量を測定するにはその最適 pH で行う必要がある。従来の研究によれば pH 2～3 附近が最適であるが、pH 7～8 附近にも更にもう一つの吸着の山があるとされている。この辺の事情を明らかにする為に先ず吸着量に及ぼす pH の影響を試験した。

0.100 g の皮粉（メルク社製皮粉を篩分けして出来るだけ繊維状のものだけを集める）を予め各種の pH の水 2 cc で充分浸漬しておく。これにそれぞれの pH にコントロールした（コントロールには NH₄OH と HCl を

使用した）濃度既知のタンニン液 10cc を加え、室温で 72 時間吸着せしめた後、濾液について pH の測定及びタンニンの定量を行う。pH の測定はガラス電極を使用した。吸着前後のタンニン濃度の変化から 0.100 g の皮粉によつて吸着されたタンニン量が分る。Fig. 2 は pH と吸着量との関係を示したものである。

Fig. 2 から分るようにタンニン吸着の最適 pH は 2～3 でそれ以外では急激に減少し他に吸着の山は見られない。

4) タンニンの吸着量と濃度との関係

一般に吸着量と濃度との関係を示す式としては FREUNDLICH の式 (1) と LANGMUIR の式 (3) とがある。

$$x = kC^{1/n} \dots\dots\dots (1)$$

$$\log x = \log k + 1/n \log C \dots\dots\dots (2)$$

x は吸着量, C は平衡濃度, k , n は定数である。

$$x = \frac{abC}{1 + bC} \dots\dots\dots (3)$$

Fig. 2. Influence of pH on the Absorption of Tanning Materials by Hide Powder.

変形すれば

$$C/x = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a}C \dots\dots\dots (4)$$

x は吸着量, C は平衡濃度, a, b は恒数である.

$\log x$ と $\log C$ をプロットして一直線上にあれば FREUNDLICH の式に, C/x と C をプロットして直線が得られれば LANGMUIR の吸着等温式に適合する事が分る.

FREUNDLICH の式の k は吸着能 (濃度が 1 の時の吸着量), n は飽和に進む傾向の尺度と考える事が出来る. LANGMUIR の式では $C \rightarrow 0$ とすれば $x = abC$ となり, 吸着量 x が濃度 C に比例する事になる. 即ち FREUNDLICH の k と同じ内容を有すると考えられる. $x=1$ とすれば $\frac{1}{ab} = C$ となるから $\frac{1}{ab}$ という係数は $x=1$ の時の平衡濃度という事が出来る. 従つて FREUNDLICH の k 又は LANGMUIR の ab の大小でそのタンニンの吸着能を検討する事が出来る. 又 LANGMUIR の式中の b は, 式の誘導された仮定からも判るように, 吸着と脱着の比例恒数の比であるから, b はその吸着力を表すという事が出来る. 各種のタンニンの吸着量と濃度との関係を求め, その吸着係数を比較検討せんとした.

皮粉 0.100 g を $N/10$ 酢酸 2.0 cc でよく膨潤せしめておく. これは $N/10$ 酢酸酸性の種種濃度のタンニン液 15 cc を加え $25^\circ \pm 0.1^\circ$ で 72 時間吸着せしめる. この間時々よく振盪する. 濾液に就てタンニンを定量し, 吸着前後の濃度差から吸着されたタンニン量を算出する. 吸着量は 1 g の皮粉によつて吸着されたタンニンの g 数で, 濃度 (C) は g/l である. 使用したタンニン剤は新田ベルト寄贈品をそのまま使用した. リグニンスルホン酸 (L. S) は製紙工場の赤松蒸解廃液を硫酸ソーダで脱石灰したものを使用した. 塩化リグニンスルホン酸 (Cl. L. S) は木粉 (赤松) を塩素化した後 Na_2SO_3 水で抽出したものを使用した. 得られた結果をまとめれば Fig. 3~10 の如くである.

Fig. 3~10 から判るように植物タンニンの中でも比較的吸着力の弱いもの (マングローブ, ワットル, ガンビヤ) は FREUNDLICH の式に, 吸着力の強いもの (チエスナット, ミロバラン, ケブラコ (sulf.)) は LANGMUIR の式によく一致する. 同じケブラコでも亜硫酸処理をしたものは LANGMUIR に, 未処理のものは FREUNDLICH に従うのも興味がある. これは亜硫酸処理によつて分子中に $-\text{HSO}_3$ 基が生成し, イオンの結合が強くなつた為であろう. L. S 及び Cl. L. S はいずれも LANGMUIR によく一致する.

LANGMUIR の式は一分子層の飽和吸着を仮定して誘導された式であつて, 一定の飽和吸着量に達すれば, それ以上濃度を増しても吸着量は余り増加しない. 即ち或る活性中心によつて吸着がおこる事を示すものである. L. S, Cl. L. S の吸着が $-\text{HSO}_3$ 基を中心として行われる事もこれで想像が出来る. その吸着量を $N/400$ PVSK の cc 数, 即ち $-\text{HSO}_3$ 基の数で表すと, 両者とも 42 cc/100 mg 皮粉で全く等しい. 低分子量の β -L. S と高分子量の α -L. S の吸着量も重量単位では違つても (α -L. S の方が吸着量が多い) $-\text{HSO}_3$ 基当りでは全く同じ

Fig. 3. Qebracho (insoluble)

Fig. 4. Myrobalan

Fig. 5. Mangrove

Fig. 6. Chestnut

Fig. 7. Cambier

Fig. 8. Acacia Mollissima

Fig. 9. Lignosulfonic acid (L.S.)

Fig. 10. Qebracho (SO₂ treat)

である。前田⁽³⁾も L.S は皮粉コラーゲン中の遊離の NH_2 基に化学量論的に結合すると述べている。

Cl.L.S は L.S と異り分子中に多数のフェノール性 OH を有するにも拘らず、その吸着量は増加しない。ケブラコ (Sulf.) の吸着がイオン性を加味している事は $-\text{HSO}_3$ 基の存在から考えて別に不思議はないが、チェストナット、ミロパランの吸着にもイオン性の部分があると考えねばならぬ事実は興味がある。

各種のタンニン剤の吸着等温式から FREUNDLICH の k, n , LANGMUIR の $1/ab, 1/a, b$ を算出すれば Table 2 の如くである。チェストナット、ケブラコの $1/ab$ が最も小さく、 b, k, n の恒数は大きい。その大小を比較すれば興味が深い。

Table 2. Data of Absorption Isotherm of Vegetable Tannins.

Kind of Tannins	LANGMUIR			FREUNDLICH			総 括
	$1/ab$	$1/a$	b	k	$1/n$	n	
L. S	0.51	2.11	4.22				コロイド滴定によるタンニンの新しい定量法を応用して、皮粉とタンニンの吸着平衡を FREUNDLICH と LANGMUIR の吸着等温式によつて検討した。 1) L.S 及び Cl.L.S の吸着は LANGMUIR の式によく適合する。これはリグニ
Qebracho (SO_2 treat)	0.55	0.65	1.18	0.89	0.26	3.8	
Chestnut	0.15	0.84	5.60	0.83	0.10	10.0	
Myrobalan	1.00	0.82	1.82	0.64	0.25	4.0	
Acacia Mollissima	1.30	0.45	0.34	0.42	0.41	2.4	
Gembier	1.30	1.02	0.70	0.39	1.06	0.9	
Mangrove				0.29	0.80	1.2	

ンの $-\text{HSO}_3$ 基とコラーゲンの $-\text{NH}_2$ 基とのイオンの結合力が吸着の中心をなすものと思われる。

2) マングローブ、アカシヤモリシマの如く鞣皮力の比較的弱いタンニンの吸着は FREUNDLICH の式によつてよく説明される。非イオ的な吸着を主とする事に原因すると思われる。

3) ケブラコ (SO_2 処理)、チェストナット、ミロパランの如く鞣皮力の比較的強いタンニンの吸着は L.S のそれによく類似し LANGMUIR の式によく一致する。その吸着にイオ的な部分が相当存在する為であろう。

4) タンニンをイオン性吸着の強いものの順に配列すれば大体次の如くである。

L.S, ケブコラ (SO_2 処理), チェストナット, ミロパラン, ワットル, ガンビヤ, アカシヤモリシマ, マングローブ。

5) 鞣皮力の強いタンニンの当量分子量 [酸性基当りの重量 (150~160)] は弱いもののそれ (200 以上) に比べ小さい。

植物タンニンは多価フェノールであると考えられているが、フェノール性 OH の多いもの程吸着力が強い事が判る。

附記 タンニン試料を恵与して頂いた大島教授並びに新田ベルト製造所の成田弘氏に深謝する。

- (1) K. H. GUSTAVSON : C. A., 36, 291 (1936); 38, 5427 (1944); 41, 7792, 7149 (1947); 42, 5701 (1948).
 (2) 千手諒一 紙パルプ技協誌, 7, 166, 170, 244 (1953).
 (3) 前田弘那 : 工化, 45, 271 (1942).

Summary

Using a new determination method of tannin by means of colloid-titration with methy-glycol-chitosan, the reactions between various tannins and hide powder were investigated from the viewpoint of absorption isotherm. The absorption mechanism of tannins such as qebracho (SO_2 treatment), chestnut, myrobalan, and liginosulfonic acid can be represented by LANGMUIR's equation, but in the case of tannins such as mangrove and *Acacia Mollissima* it may rather follow FREUNDLICH's equation. Or the basis of various data of absorption isotherm, it seems reasonable to assume that absorption of the tannins of the former group can be partly ionic, whereas that of the later group non-ionic.

植物タンニンとリグニンスルホン酸の皮粉による選択吸着*

千 手 諒 一 (九州大学生産科学研究所)

昭和 30 年 6 月 8 日 受 理

Selective Absorption of Lignosulfonic Acid and Vegetable Tannin by Hide Powder.

By Ryoiti SENZYU

(Research Institute of Science and Industry, Kyushu University, Fukuoka, Japan)

* 本報を「タンニン鞣製の物理化学的研究 第 2 報」とす