第 4 図 *P. fluor. liq.* の resting cell による O_2 -uptake と age との関係

cell suspension 0.5 cc N/5 phosphate buffer (pH 7.0) 1.0 cc
 基質 (250 μ M) 1.0 cc 総量 3.0 cc
 質 (1) グルコース, (2) gluconate, (3) 2-ketogluconate

総括

P. ovalis 40 F 及び *P. fluor. liq.* を用い、グルコースを基質として培養した場合、鉄欠乏培地に於ては gluco-cose dehydrogenase が活性化され、gluconic dehydrogenase が阻害される事を認めた。

終りに臨み、御指導を賜った朝井教授、御助言を賜った相田、室岡両氏に深謝する。

- (1) H. J. Koepsell : *J. Biol. Chem.*, 186, 743 (1950).
- (2) J. MacGee, M. Doudoroff : *J. Biol. Chem.*, 210, 617~626 (1954).
- (3) T. Asai, K. Aida, Z. Sugisaki and, N. Yakeishi : *J. Gen. Appl. Microb.*, 1, 308 (1955).
- (4) H. Katagiri, T. Tochikura : *Bull. Agr. Chem. Japan*, 21, 351 (1957).
- (5) 小林達吉, 田淵武士 : 本誌, 28, 171 (1954).
- (6) J. J. Stubb, L. B. Lockwood, E. T. Roe, B. Tabeukin, G. E. Ward : *Ind. Eng. Chem.*, 32, 1626 (1940).
- (7) 朝井勇宜, 室岡治義 : 本誌, 30, 1 (1956).
- (8) 八木国夫, 三橋 進, 小島保彦 : 生化学, 25, 442 (1953).
- (9) 八木国夫, 奥田 潤 : 酵素化学シンポジウム, 10, 219 (1954).
- (10) 須田正己 : 阪大医誌, 2, 15 (1950).
- (11) W. A. Wood, R. F. Schwerdt : *J. Biol. Chem.*, 201, 501 (1953).
- (12) T. Ramakrishnan, J. J. R. Campbell : *Bioch. et Bioph. Acta*, 17, 122 (1955).

動物皮の鞣性に関する化学的研究 (第 6 報)* 皮コラーゲンに対するタンニン酸の吸着性について

佐 藤 泰** (東京大学農学部農芸化学科)

昭和 33 年 4 月 10 日 受理

I. 緒 言

皮コラーゲンとタンニン酸との結合に皮コラーゲンの遊離アミノ基が関与することは Thomas 等⁽¹⁾ 及び Bowes 等⁽²⁾ によって実験的に示された。Galloy⁽³⁾ によれば精製タンニン酸溶液の濃度と吸着量の関係は Freundlich の吸着式に適合するというが、これは限定された濃度範囲に過ぎない。Lloyd⁽⁴⁾ 及び Wilson⁽⁵⁾ は皮粉とすべての

* Chemical Studies on the Tanning Properties of Animal Skin. Part VI. On the Adsorption of Tannic Acid to Skin Collagen. By Yasushi SATO (Department of Agricultural Chemistry, Faculty of Agriculture, University of Tokyo)

** 現在名古屋大学農学部農芸化学科

天然タンニンの結合には、皮粉の非解離部分も関与するであろうことを暗示し、Gustavson⁽⁶⁾はこれに対し実験的例証をあげた。これらの研究がなされているにもかかわらず、皮コラーゲンとタンニン酸の結合については未だ不明の点が多い。

著者は第1報⁽⁷⁾において皮コラーゲンの解離基の関与について実験し、第2報から第4報^(8,9,10)までにタンニンの基本的反応基と思われる反応基をもつ簡単な化合物と皮コラーゲンとの反応について実験報告し、第5報⁽¹¹⁾においてはゼラチンとタンニン酸との反応にはゼラチンのペプチドが関与することを明らかにした。

よって本報においては代表的なガロタンニンとしてタンニン酸をとりあげ、皮コラーゲンに対するタンニン酸の吸着性について実験し、これまでに報告した実験結果を基礎として考察を行ったので、次に報告する。

II. 実験の方法及び結果

1. 実験方法

a) 試料の調製：〔皮コラーゲン試料〕家兎乾皮より第1報⁽⁷⁾に記載した方法により調製し、粉砕した後にもう一度 pH 4.8 の HCl 溶液及び水で洗滌したものを皮コラーゲン試料 1 とした。また別に粉砕せず 5×40 mm に細切し同じく酸及び水で洗滌したものを皮コラーゲン試料 2 とした。これらの試料の分析結果は等しく第1表

第1表 皮コラーゲン試料の分析

水分 (%)	乾物中 (%)	
	灰 分	窒 素
16.45	0.17	17.48

第2表 タンニン酸の分析

分析項目	乾燥無水物中			2g/100 溶液の pH
	水分 (%)	タンニン (%)	非タンニン (%)	
試料				
局方タンニン	10.18	88.3	11.7	3.5
精製タンニン酸	5.60	97.5	2.5	4.0

の通りである。

〔ガロタンニン試料〕局方タンニン酸をそのまま、或いは木村等の方法に準じて⁽¹¹⁾精製して用いた。局法タンニン酸及び精製タンニン酸の分析結果は第2表の通りである。タンニン酸の分析は A. L. C. A 法によって行った。

b) タンニン酸吸着実験：局方タンニン酸および精製タンニン酸について行った。皮コラーゲン試料 1 を 0.4 g (無水物として) とし、これに水 20 cc を加えてチモールで防腐し 40 時間おき、これに所定濃度のタンニン酸溶液 20 cc (必要に応じて HCl 又は NaOH を添加したもの) を加え、25° に 60 時間おき、初濃度及び反応後の濃度の差をタンニン酸吸着量とし、皮コラーゲン無水物 1 g に対する吸着量を g 数で表わした。タンニン酸の定量は Löwenthal 法に準じて行った。詳細は別報⁽¹²⁾に記載した通りである。

c) pH の測定：ガラス電極直読式 pH 計を用いた。

d) 結合酸の定量：Clark 指示薬を用いて N/50 或いは N/100 NaOH 溶液で滴定し、初めの溶液の滴定値と反応後の溶液の滴定値との差から酸結合量を算出し、皮コラーゲン無水物 1 g に対して結合する酸を m. M で表わす。

e) 結合水の定量：〔塩化コバルト法〕皮コラーゲン試料 1 を用い、適宜にタンニン酸を吸着せしめ、その後 Hatschek の方法に準じ、別報⁽¹³⁾記載の通りにして結合水を定量する。但しこの場合は Co を定量せず全窒素を定量し、これに 5.62 を乗じて得られるコラーゲン無水物量を 1 としたときの結合水の比をもってあらわす。

〔圧搾法〕試料 2 を用い、適宜にタンニン酸を吸着させた後、第4報⁽¹⁰⁾記載の通りにして圧搾し、圧搾後の試料の重量と 100° 乾燥後の重量の差を結合水とする。表示法は塩化コバルト法の場合と同じである。

f) 電気伝導度測定法：種々の濃度の局方タンニン酸溶液について極面積 1.5 cm²、極間 1.0 mm、室温の条件下で測定した。測定容器の抵抗容量は測定せず、測定抵抗の逆数をもって電気伝導度を表示した。

g) 表面張力測定法：種々の濃度の局方タンニン酸溶液につき、Du Nouy の表面張力計によつて室温で測定した。数値は dyne/cm² で表示した。

2. 実験結果

a) タンニン酸吸着量に及ぼす酸或いはアルカリの影響：局法タンニン酸について 25° で加えた酸或いはアルカリの量、その場合の吸着量、及び反応後の溶液の pH は第3表の通りである。精製タンニン酸について加えた酸或いはアルカリの量、その場合の吸着量、及び反応前後の溶液の pH は第4表の通りである。

b) タンニン酸吸着に伴う無機酸の結合：0.15 mM/100 cc の HCl 溶液 40 cc に皮コラーゲン 1 g を加えた時、精製タンニン酸を加えた時、及び両者を加えた時の pH 変化或いは HCl 結合量の変化をまとめて示した。

第 3 表 局方タンニン酸吸着量に及ぼす酸・

アルカリの影響

酸・アルカリの種類 (吸着温度)	酸またはアルカリの濃度 (mM/100cc)	終りの pH	タンニン酸吸着量 (g/g)
HCl (25°)	0	3.9	0.892
	0.50	2.7	1.047
	1.0	2.4	1.079
	2.0	2.0	1.100
	4.0	1.5	1.097
NaOH (25°)	8.0	1.2	1.061
	0	3.9	0.892
	0.25	4.5	0.835
	0.50	4.9	0.880
	0.65	5.2	0.912
	0.80	5.4	0.953
	1.0	5.9	0.922
	1.5	6.4	0.877
	5.0	7.7	0.399
	7.0	8.2	0.207

のが第 5 表である。

また 2g/100 cc のタンニン酸溶液に加える HCl の量を種々にかえたときのタンニン酸吸着量と HCl 結合量、また第 1 報⁽⁷⁾に示したタンニン酸が存在しない

場合に加えられた HCl 量と HCl 結合量及びタンニンを吸着したコラーゲンをアルカリで数回洗って中和水洗したものを種々の HCl 濃度の溶液にいったときの HCl 結合量をまとめて示したのが第 6 表である。

第 5 表 無機酸の結合 (1)

測定項目	pH 変化		HCl 結合量 (mM/ g)	タンニン酸吸着量 (g/g)
	対 照	皮コラーゲン投入		
実験				
タンニン酸投入前	3.10	3.50	—	—
タンニン酸 0.4g 投入後	3.10	3.32	—	—
タンニン酸投入前	3.02	3.50	0.08	0
タンニン酸 0.04g/20 投入後	3.03	3.47	0.08	0.183
" 0.2g/20 "	"	3.35	0.07	0.863
" 0.4g/20 "	"	3.32	0.06	1.248
" 1.0g/20 "	"	3.29	0.05	1.717

第 4 表 精製タンニン酸吸着量に及ぼす酸・

アルカリの影響

酸・アルカリの種類 (吸着温度)	酸またはアルカリの濃度 (mM/100cc)	初めの pH	終りの pH	タンニン酸吸着量 (g/g)
HCl (25°)	0	4.05	4.10	0.975
	0.19	2.80	3.07	1.141
	0.38	2.54	2.79	1.236
	0.98	2.13	2.35	1.317
	1.96	1.85	2.00	1.349
	3.92	1.40	1.69	1.462
	7.90	1.10	1.32	1.421
	15.8	0.82	1.02	1.361
NaOH (0~3°)	19.8	0.76	0.92	1.366
	0	4.05	4.12	0.828
	0.03	4.56	4.66	0.828
	0.06	4.76	4.90	0.828
	0.10	5.03	5.08	0.828
	0.20	5.40	5.50	0.804
	0.40	5.71	5.93	0.804
	0.60	6.12	6.31	0.744
	1.0	6.50	6.67	0.744
	2.0	6.95	7.12	0.607
NaOH (25°)	3.0	7.08	7.42	0.453
	0	4.05	4.10	0.975
	0.10	5.50	5.36	0.942

第 6 表 無機酸の結合 (2)

タンニン酸を加えたとき (2g/100cc)			タンニン酸を加えぬとき			洗滌したタンニン酸吸着コラーゲン	
タンニン酸吸着量 (g/g)	添加酸 (mM/ 100cc)	結 合 HCl (mM/ g)	添加酸 (mM/ 100cc)	結 合 HCl (mM/ g)	添加酸 (mM/ 100cc)	結 合 HCl (mM/ g)	結 合 HCl (mM/ g)
1.317	0.98	0.21	0.97	0.56	0.99	0.43	
1.349	1.96	0.54	1.08	0.52	4.97	0.90	
1.462	3.92	0.72	1.62	0.73	9.94	0.82	
1.421	7.90	0.71	—	—	—	—	
1.366	19.8	0.59	—	—	—	—	

c) 吸着タンニン酸の洗滌： 試料 1 を用い、その 1g (無水物) を 2g/100 cc のタンニン酸溶液中でタンニン酸を吸着させ、これを第 2 報⁽⁸⁾に記載した方法に従って水で洗滌した。その実験結果は第 1 図に示した通り

である。

d) 有機溶媒中における吸着： 試料 1 を用い、溶媒を 95% アルコール、50% アセトン水或いは水とし、タンニン酸濃度を 2g/100 cc として吸着量を求めた。その実験結果は第 7 表に示す通りである。

第 7 表 有機溶媒中における吸着

溶 媒	95% アルコール	50% アセトン	水
タンニン酸吸着量 (g/g)	0.03	0.05	0.98

e) タンニン酸吸着量に及ぼす濃度の影響： 試料 1 を用い、局方タンニン酸及び精製タンニン酸について行った。局方タンニン酸についての実験結果は第 8 表に、精製タンニン酸についての実験結果は第 9 表に

第 1 図 吸着タンニン酸の洗滌による脱着

第 8 表 タンニン酸溶液と吸着量との関係
(局方タンニン酸)

初 濃 度 (g/100 cc)	平衡濃度 (c) (g/100 cc)	吸着量 (x) (g/g)	n
0.050	0.0298	0.0202	0.8
0.150	0.0291	0.1209	
0.300	0.0557	0.2443	
0.402	0.0769	0.3251	
0.498	0.1011	0.3969	
0.500	0.0976	0.4024	0.1
1.00	0.3218	0.6782	
2.00	1.2156	0.7844	
4.00	3.1219	0.8781	0.4
8.00	6.8941	1.1059	
12.0	10.6294	1.3706	
15.3	14.2400	1.1036	

第 9 表 タンニン酸溶液濃度と吸着量との関係 (精製タンニン酸)

初 濃 度 (g/100 cc)	平衡濃度 (c) (g/100 cc)	平衡溶液 の pH	タンニン 酸吸着量 (x) (g/g)	n
0.282	0.0196	4.40	0.2624	0.6
0.376	0.0290	4.31	0.3470	
0.470	0.0453	4.32	0.4247	
0.564	0.0480	4.25	0.5160	
0.752	0.0913	4.20	0.6607	
0.940	0.1778	4.20	0.7622	0.1
1.41	0.5292	4.12	0.8808	
1.88	0.9508	4.05	0.9292	
3.76	2.6813	3.96	1.079	0.4
7.52	6.1040	3.80	1.424	
11.28	9.6170	3.72	1.673	
14.10	12.654	3.70	1.446	
18.80	16.826	3.66	1.974	

示す通りである。精製タンニン酸については溶液 pH の変化, 吸着平衡濃度と吸着量との対数値を Freundlich の吸着式にあてはめた場合に計算される恒数 n ($\log x = K + n \log C$) の値を併記した。またこれらの対数値の相互関係は第 2 図に示した通りである。

第 2 図 吸着平衡濃度 (C) と吸着量 (x)
○—○ 精製タンニン酸 ●—● 局方タンニン酸 第 3 図 電気伝導度及び表面張力の変化
と吸着量の変化

III. 考 察

1. タンニン酸吸着に対する無機酸或いはアルカリ添加の影響

添加酸の影響は局方タンニン酸についても精製タンニン酸についても実験結果は大凡同じである。即ち添加した HCl の量が多くなるに従ってタンニン酸吸着量は増加するが, HCl 量が 2~4 mM/100 cc になると吸着量は最高となり, それ以上 HCl がふえると吸着量は減少す

f) タンニン酸溶液の濃度による電気伝導度及び表面張力の変化, 局方タンニン酸について実験した結果は第 3 図に示す通りである。

g) タンニン酸吸着による結合水の変化: 試料 1 を用いてタンニン酸を吸着させ, 塩化コバルト法で結合水を定量し, 吸着量と結合水量の関係を示したのが第 10 表である。また試料 2 を用い, その 0.4g を 0.6 g/30 cc 濃度の精製タンニン酸溶液にいれ, 所定時間にとり出して定量したタンニン酸吸着量と結合水量 (圧搾法) との関係を示したのが第 11 表である。

第 10 表 タンニン酸吸着による結合水
の変化 (塩化コバルト法)

タンニン酸吸着量 (g/g)	結 合 水
0	0.207
0.26	0.168
0.88	0.157
1.42	0.122

第 11 表 タンニン酸吸着による結合水
の変化 (圧搾法)

乾燥時間	タンニン酸 吸着量 (g/g)	結 合 水
0	0	0.660
0.6	0.136	0.660
2.5	0.282	0.685
5.5	0.399	0.633
9.0	0.461	0.654
25	0.752	0.651
50	0.914	0.649
80	0.986	0.612
124	0.990	0.571

る。これは Thomas 等⁽¹⁾及び Bowes 等⁽²⁾の報告に一致する。

またタンニン酸溶液に HCl が含まれていると、皮コラーゲンにタンニン酸が吸着されると同時に HCl も結合する。第 5 表に見られる如く HCl 溶液にタンニン酸が加えられても溶液の pH は変化しないが、皮コラーゲンをいれると溶液中にタンニン酸がある場合とない場合では溶液の pH の変化が異なる。この事は第 6 表の三つの場合を比較しても明らかである。しかも HCl 量を一定にしてタンニン酸量を変化した場合にはタンニン酸吸着量が多くなる程、HCl 結合量は少くなり、タンニン酸量を一定にして HCl 量を変化した場合にはタンニン酸吸着量が多くなる程、HCl 結合量も多くなるが、その量はタンニン酸が存在しない時より少ない。これは HCl が結合しうるコラーゲンの解離基にタンニン酸も結合することを示している。

アルカリの添加によってタンニン酸吸着量は凡そ減少する。但し局方タンニン酸を用いて 25° で実験すると、NaOH を約 0.5 mM まで増加する間は吸着量が減少するが、それ以上の NaOH の添加によって再び吸着量が増加し、0.8~1.0 mM の添加によって吸着量は極大となり、それ以上の NaOH を加えると急に減少する。Thomas 等⁽¹⁾ 及び Bowes 等⁽²⁾ も同様な結果を報告しているが、これらの報告も本実験の局方タンニン酸についての結果も室温ないしは 25° で実験した結果である。しかし NaOH を加えたタンニン酸溶液は 20~25° では酸素を吸収し易く、加水分解が起り易い条件をもつと考えられる。従って分解の起り難い条件、例えば本実験の如く精製タンニン酸を用いて 0~3° で実験を行えば、NaOH を 0.1 mM/100 cc まで加えても吸着量は変化せず、それ以上の NaOH を加えると減少する。この変化は第 2 報⁽⁸⁾に記載したフェノールの場合によく一致する。従ってタンニン酸吸着にはその構造に存在する OH 基が関与するものと考えられる。

またアルカリを加えたタンニン酸溶液の pH は、皮コラーゲンによってタンニン酸が吸着された後に高くなり、NaOH が増加した如く見られる。これは NaOH の存在によって中和平衡を保っていたタンニン酸が、吸着されて少なくなり、始めにタンニン酸の中和に用いられていた NaOH が遊離し、遊離した NaOH の増加量がコラーゲンの NaOH 結合量以上となり、かえって溶液中の H⁺ を減少させる結果であると考えられる。精製タンニン酸に NaOH を加えて 25° で実験すれば、タンニン酸が吸着された後に溶液の pH は低くなって来るが、これは温度が高いために吸着と同時に未吸着タンニン酸のエステル結合が加水分解し、吸着平衡時のタンニン酸残液中には加水分解の結果生成した酸性化合物が存在し、その中和に NaOH が用いられるので、溶液中の H⁺ が始めより増加するためと解される。

酸やアルカリを添加した場合、吸着反応後の溶液 pH と吸着量との関係を図示すると第 4 図の通りになる。皮コラーゲンの酸やアルカリの結合からみると pH4~7 の間は皮コラーゲンの等電域で、存在する酸或いはアルカリと結合して溶液の pH があまり変化しない範囲である⁽⁷⁾。しかるにタンニン酸溶液にコラーゲンをいれると pH

は変化するがタンニン酸吸着量は変化せず皮コラーゲンの双性イオンによる緩衝作用にタンニン酸は関与しないものと考えられるから、タンニン酸と皮コラーゲンの反応を無機酸と皮コラーゲンとの反応と同じに考えることはできない。

2. 吸着タンニン酸の脱着と有機溶媒中における吸着

吸着したタンニン酸を水で洗滌溶出するのは困難である。前報^(8,9,10)までに記載した化合物は 10 回の洗滌によって 50% 以上溶出されるが、タンニン酸では約 28% が溶出されるに過ぎない。Page⁽¹¹⁾が mimosa タンニンの脱着について行った実験結果に比べても脱着し難く、タンニン酸と皮コラーゲンとの反応はタンニン酸の OH 基だけでなく正イオン基による反応も関与するものと思われる。

有機溶媒中におけるタンニン酸吸着量は極めて少く、ポリフェノールの場合⁽¹⁰⁾に類似している。従っ

第 4 図 溶液最終 pH と吸着量との関係

て皮コラーゲンとタンニン酸との反応には後者のポリフェノール基の関与が大きいものと思われる。

3. タンニン酸吸着量に及ぼす濃度の影響

タンニン酸溶液の濃度と吸着量との関係は、局方タンニン酸についても精製タンニン酸についてもよく類似している。吸着平衡濃度と吸着量との関係を Freundlich の吸着式にあてはめると、いずれも全体を同一の式で表わすことはできないが、吸着量の極大値に至るまでの値を大凡そ恒数 n の異なる三部分にわけてあてはめることができる。しかも n が 0.4 及び 0.1 の部分はサリチル酸やスルホサリチル酸が濃厚溶液に於て吸着される場合⁽⁹⁾に近く、局方タンニン酸における n が 0.8 の部分は安息香酸⁽⁸⁾、サリチル酸⁽⁹⁾、フェノール⁽⁸⁾或いはポリフェノール⁽¹⁰⁾が稀薄溶液に於て吸着される場合に近く、精製タンニン酸における n が 0.6 の部分はポリフェノール⁽¹⁰⁾が濃厚溶液で吸着される場合に近似している。

これについては局方タンニン酸の稀薄溶液においては酸性またはフェノール性の非タンニン物質が多いので、サリチル酸やフェノール類の稀薄溶液の場合の吸着に類似した吸着が行われ、精製タンニン酸の稀薄溶液においては非タンニン物質が殆ど除かれているので、ポリフェノールの濃厚溶液の場合の吸着に類似した吸着が行われ、両タンニン酸の濃厚溶液においてはタンニン酸のもつ酸性が増加してサリチル酸やスルホサリチル酸の濃厚溶液における吸着に類似した吸着が行われるものと考えられる。

またタンニン酸溶液の pH はその濃度が高くなると漸次低くなる。もしタンニン酸が無機酸と同じ様に皮コラーゲンと反応すれば、本実験における反応後の溶液 pH と吸着量との関係は第 1 報⁽⁷⁾に記載した曲線に近いものとなる筈である。この関係は第 5 図に示される如くであって少くとも 1 価の無機酸のような反応でなく、濃度によって 3 段階以上に解離する特殊の酸として反応しているものと考えられる。

第 5 図 濃度変化による pH 変化と吸着量との関係

次に局方タンニン酸溶液の濃度による電気伝導度の変化と表面張力の変化を吸着量の変化と比較すると、溶液初濃度 1 g/100 cc 位までに吸着量が急激に増加するのは、表面張力の急激な減少と関係がある如く、それ以上の濃度では電気伝導度の上昇と関係がある如く考えられる。このことは 1 g/100 cc 位までの濃度における吸着がフェノールの稀薄溶液の如き表面張力の減少と関係ある物質の吸着に類似し、それ以上の濃度における吸着がサリチル酸やスルホサリチル酸の濃厚溶液の如き電気伝導度の上昇と関係ある物質の吸着に類似するので興味ある点と考えられる。

溶液濃度の変化によって吸着量の極大値がみられることは Thomas 等⁽¹⁾の報告においても同様であるが、Thomas 等⁽¹⁾は濃度変化による pH の変化を NaOH で調節しているので極大値を得る溶液初濃度は本実験と一致しない。

4. タンニン酸吸着による結合水の変化

皮コラーゲンにタンニン酸が吸着すると結合水が減少することは第 10, 11 表によって示された通りである。両測定法によって定量された結合水の値に大きな差が認められるが、これは塩化コバルト法では乾燥しつつ定量するが、圧搾法では急激に遊離水を圧出して定量するためと考えられる。いずれの測定法においてもタンニン酸の吸着量が多い程、結合水が少くなっていることに於て一致するが圧搾法による結果では塩化コバルト法による結果程急激な減少が見られない。本実験で得られた結合水の減水率はタンニン酸の吸着量に従って塩化コバルト法では 20~40%、圧搾法では 13~14% となっている。

Moran が Sponsler の理論によって計算した理論的水和点と実測したゼラチンの結合水とについて報告した研究⁽¹⁶⁾によれば、本実験における 40% の結合水減少は皮コラーゲン 1 g について水 4.5 mM の減少に相当する。またその場合にタンニン酸吸着は pH 3.8 に於て行われたのであるから皮コラーゲン 1 g 中の解離アミノ基は 0.07 mM であり⁽⁷⁾、このアミノ基にタンニン酸が 1 価の酸として結合し、アミノ基 1 mM に対する理論的結合水 3 mM が全部とれたと仮定してもタンニン酸の平均分子量が 1500 程度⁽¹⁶⁾であるならば、残りの減少結合水約 4.3 mM は殆どペプチド基よりとれたことになり、従ってタンニン酸がペプチドに配位する可能性が考えられる。

IV. 要 約

皮コラーゲンとタンニン酸との吸着反応について数種の実験を行い、これまで行った著者の報告を基礎として

考察した。

両者の吸着反応は皮コラーゲンの解離アミノ基と濃度増加によって段階的に増加するタンニン酸の酸性基或いは膠質性イオンとの間に起るイオン結合、及び皮コラーゲンのペプチドの如き非解離基とタンニン酸の OH 基との非イオン性結合とからなるものと考えられる。

前者の結合は添加無機酸の影響、吸着タンニン酸の脱着、タンニン酸の濃度変化による溶液の pH 変化と吸着量との関係、タンニン酸溶液の電気伝導度変化と吸着量との関係などによって示され、後者の結合は添加アルカリの影響、有機溶媒中における吸着、タンニン酸の吸着平衡濃度と吸着量との関係、タンニン酸吸着による結合水の変化、タンニン酸溶液の表面張力変化と吸着量との関係などによって示される。

本研究を遂行するにあたり終始御懇篤なる御指導と御鞭撻をいただきました恩師佐々木林治郎先生に厚く御礼申し上げます。

本研究は昭和 31 年 4 月日本農芸化学会大会において講演報告した。

(1) A. W. Thomas, M. W. Kelly : <i>Ind. Eng. Chem.</i> , 16, 800 (1924) ; <i>ibid.</i> , 18, 625 (1926).	(1954).
(2) J. H. Bowes, R. H. Kenten : <i>Biochem. J.</i> , 44, 142 (1949).	(8) 佐藤 泰 : 本誌, 32, 651 (1958).
(3) W. Gallay : from McLaughlin, "Chem. of Lea. Manufacture" p. 574. Chem. Catalog Co., New York, (1945).	(9) 佐藤 泰 : 本誌, 32, 656 (1958).
(4) D. J. Lloyd : <i>J. Inter. Soc. Leather Trades Chemists</i> , 19, 336 (1935).	(10) 佐藤 泰 : 本誌, 32, 790 (1958).
(5) J. A. Wilson : <i>J. Am. Leather Chemists Assoc.</i> , 36, 590 (1941).	(11) 佐藤 泰 : 本誌, 32, 795 (1958).
(6) K. H. Gustavson : <i>J. Soc. Leather Trades Chemists</i> , 38, 162 (1954) ; <i>ibid.</i> , 39, 107 (1955).	(12) 佐藤 泰 : 日畜会報, 29, 144 (1958).
(7) 佐々木林治郎・佐藤 泰 : 本誌, 28, 510	(13) 佐々木林治郎・佐藤 泰 : 皮技協誌, 4, 16 (1958).
	(14) R. O. Page : <i>J. Am. Leather Chemists Assoc.</i> , 28, 93 (1933).
	(15) Moran : 化学の研究第 1 集 p. 42, 朝倉書店 (1948) より引用.
	(16) G. W. Douglas, F. E. Humphreys : <i>J. Inter. Soc. Leather Trades Chemists</i> , 21, 378 (1937).

反芻動物による尿素利用の機作に関する研究 (第 1 報)*

牛胃粘膜中のウレアーゼについて

志村憲助, 副島正美, 菊池栄一 (東北大学農学部生物化学研究室)

昭和 33 年 4 月 11 日 受理

反芻動物に対する蛋白質代替飼料としての尿素の利用は最近漸く我国でも盛んになってきた。従来、尿素飼料の応用面からの研究報告は非常に多く、総説も二・三に止らない⁽¹⁻⁴⁾。しかし尿素利用の機作に関して生化学的な立場からの追及は必ずしも満足であるとは言い得ない。例えば、反芻胃に於て尿素が先ずウレアーゼによって水解されアンモニアを生ずると考えられているが、その反応の進行過程が如何なる機作で起るものであるか、また生じたアンモニアの利用はどのような経路によるものであるか等の未解決な問題に対しての基礎的な知見が要求されているのである。我々は以上の様な疑点を解決する目的で本研究に着手した。

本報に於ては牛胃粘膜のウレアーゼの分布並びにその酵素化学的性質について検索を行つた。旧く Luck⁽⁵⁾, Linderstrøm-Lang⁽⁶⁾ 等は牛・羊・山羊・犬・猫の胃粘膜にウレアーゼ作用が存在することを認めている。牛胃粘膜中のウレアーゼの分布については Luck 等の報告のみがあり、その中で彼等は定性的な実験から、ウレアーゼが第 1 胃に特に強く、第 2 胃・第 3 胃にも若干存在するが、第 4 胃には存在せぬことを述べている。我々は再

* Studies on the Mechanism of Urea-utilization by Ruminant. Part I. On the Urease in Beef Gastric Mucosa, By Kensuke SHIMURA, Masami SOEJIMA and Eiichi KIKUCHI (Laboratory of Biochemistry, Faculty of Agriculture, Tohoku University)