UDC 545.84 : 615.772

70. 溝淵貫一：毛管分析法によるタンニン生薬試験法の研究（第2報）

フェノール化合物とメチレンブルウの反応並びにタンニン生薬及びタンニン材料についての
メチレンブルウ D 化法による定量値と皮粉使用の定量値との関係について

Kan-ichi Mizobuchi : Studies of Testing Method for Tannic Crude Drugs by
Capillary Analysis. II.

On the Reaction between Phenolic Compounds and Methylene Blue, and the Relation
between the Quantitative Value using Methylene Blue-D-ify Method and that
of using Hide Powder Method.

(Faculty of Pharmacy, Tokushima University)

Relative reaction of phenol compounds and methylene blue was examined and it was found that phenol and compounds with a hydroxyl in the *ortho* position, like pyrocatechol, did not undergo D-fication reaction with methylene blue, while those with hydroxyls in *meta*- and *para*-positions, such as resorcinol and hydroquinone, those with three hydroxyls, such as pyrogallol and phloroglucinol, and compounds considered to be phenol derivative, such as catechin, rutin, woogonin, baicalin, quercitrin, were found to undergo D-fication.

Determination of tannin-bearing crude drugs and tannin materials was carried out by the methylene blue-D-fication and by the use of hide powder, and it was found that the values obtained by the two methods were in parallel and that the value from the former method multiplied by a definite coefficient agreed well with the value obtained by the latter method. It was also clarified that the difference of coefficient in various plants was inevitable from the difference in the composition of tannin in each plant and by the presence of non-tannic substance.

(Received August 26, 1957)

前報で没食子酸とメチレンブルウ (MB) の反応には没食子酸のフェノール性水酸基が専ら関与することを明らかにすることが出来たので、(1) フェノール水酸基の結合位置と MB との反応、(2) タンニン生薬並びにタンニン材料等について MB-D 化反応を応用したタンニン定量法 (MB-D 化定量法) による定量値と従来行われている皮粉使用の定量法¹⁾による定量値との関係について研究を行った。

フェノール性水酸基 1 個をもつものとしてはフェノール、2 個もつものとしてはカテコール、ハイドロキノン及びレゾルシン等を、3 個の例としてはピロガロール、フロログルシン等を、誘導体として考えられるものとしてカテキン、ルチン、バイカリン、オーゴニン、ケルチトリン等を用いて実験を行い、その結果をまとめると Fig.

1~10 の如くなる。即ち水酸基 1 個の場合、2 個の場合ではオルト位のもの等は D 化反応を行わないが反対に 2 個の場合でもメタ並びにパラ位にあるもの、3 個もつピロガロール²⁾、フロログルシン及び誘導体のカテキン、ルチン、バイカリン、オーゴニン、ケルチトリン等はすべて D 化反応を行うことが認められる。

故に上記化合物中フェノール、カテコール以外のものを含む物について MB-D 化定量を実施する時はこれらはタンニンとして計算される訳である。

次に各種タンニン生薬並びにタンニン材料について MB-D 化定量と皮粉使用の定量実験を行い、それらの結果をまとめると Table I で示されるようになる。即ち両定量法による定量値はよく平行し MB-D 化定量値に一定の係数を乗じた値は皮粉使用の定量値によく一致する。この係数が植物ごとに異なる値を有することは植物間にタンニンの集成の相違並びに本法に影響を与える非タンニン質の存在によつてまぬがれないことである。

本研究実施にあたり終始御懇篤な御指導を戴いた国立衛生試験所長刈米博士、京大木村康一教授並びに徳大伊東教授に謝意を表する。

1) Official method of analysis of International Association of Leather Trade's Chemists

2) 溝淵：本誌 78, 319(1958)。

Table I.

Tannin quantitative value

Exptl. No.	Name of crude drugs or plants	By the method using hide powder (H) (%)	By the methylene blue D-fy method (D) (%)	H/D	Remarks
1	Chinese nutgalls	55.0	57.0	0.96	Japanese
2	Chinese nutgalls	58.0	60.0	0.96	Chinese
3	Nutgalls	61.5	69.5	0.88	Merck sample
4	"Gyokuro"	17.8	11.0	1.60	Green tea
5	"Bancha"	12.5	8.3	1.50	Coarse tea
6	Gambir	54.0	45.0	1.20	
7	"Nuka" Gambir	8.1	6.3	1.30	Osaka market goods
8	<i>Agrimonia japonica</i>	10.0	5.5	1.90	Leaf only
9	<i>Agrimonia nipponica</i>	16.4	8.9	1.80	Leaf only
10	<i>Acacia molissima</i>	32.0	31.0	1.00	Bark only, cultured in Shimizu Regional Forestry Office of Kochi Pref.
11	<i>Polygonum Bistorta</i>	25.3	13.0	1.90	Root only, wild, growing Mt. Tsurugi Tokushima Pref.
12	Areca seed	4.2	3.1	1.40	
13	<i>Sanguisorba officinalis</i>	19.0	11.0	1.70	
14	Mangrove bark	10.0	12.0	0.80	
15	Hamamelis leaves	10.0	4.0	2.50	
16	Hamamelis bark	17.0	7.0	2.50	
17	Kino	71.0	44.0	1.60	Merck sample
18	Tormentill root	19.0	11.0	1.70	<i>Tormentilla erecta</i>
19	Quebracho extract	81.0	50.0	1.60	Merck sample
20	Canton rhubarb	24.0	14.0	1.70	
21	<i>Lonicera japonica</i>	14.0	2.5	5.60	Osaka market goods
22	Ratania root	20.0	12.0	1.70	Merck sample
23	<i>Quercus serrata</i>	8.6	6.0	1.40	Bark only
24	Myrobalan	46.0	47.0	1.00	Osaka market goods
25	Quercus bark	11.0	6.0	1.80	Merck sample
26	<i>Geranium nepalense</i>	20.0	23.0	0.90	Cultured in the herbal garden of Faculty of Pharmacy, Tokushima University
27	Pomegranate bark	15.4	15.0	1.00	
28	Cinchona bark	10.0	1.7	6.00	
29	Cinchona bark	10.0	1.0	1.00	Alkaloid removed

実 験 の 部

メチレンブルー D 化像の作製法 (1) フェノール, カテコール, レゾルシン, ハイドロキノン, フロログルシン等はすべて 0.01 M 水溶液を調製する。おのおの 5 cc に D 化用 MB の 0.2 g/100 cc 水溶液を 5 cc 宛混合しよく撹拌後 2 等分して毛管分析用容器にもり検液 P とし, 中央に (Fig.1~5 に示すように) D 化用 MB の 0.1 g/100 cc 水溶液を 5 cc もつて標準液 S とする。P, S の MB の昇高像が $P < S$ は D 化力あり, $P = S$ は D 化力なしと認める。

(2) カテコール 本品の 0.1 g/100 cc を調製し原液とする。原液を順次倍数希釈し原液の 16 倍希釈液まで調製する。これら各希釈液をそれぞれ 5 cc 宛容器にもる (5 個出来る)。おのおの D 化用 MB の 0.2 g/100 cc 水溶液を 5 cc 宛加えよく混合しておのおのを 2 等分して容器にもる (同じものが 2 組出来る)。この 1 組について毛管像を (Fig. 6~10 中いづれも左端は原液) 作製する。原液が希釈されるに従つて, MB の昇高が大となるのは D 化力があると認める。

(3) ルチン 本品は熱水で 0.1 g/100 cc 溶液を調製して (2) と同様に素早く実験を行う。

(4) オーゴニン 本品は水に難溶のため 0.05 g/100 cc のエーテル溶液を調製しエーテルで素早く倍数希釈しこれらに (2) の如き D 化用 MB 溶液を加えて (2) の場合と同様な実験を行う。

(5) バイカリン 本品の 0.05 g/100 cc エタノール溶液を調製しエタノールで倍数希釈なし以下 (2) の場合と同様な実験を行う。

(6) ケルチトリン 本品の 0.1 g/100 cc 熱水溶液を調製し熱水で倍数希釈なし以下 (2) の場合と同様な実験を行う。

Fig. 1.
Phenol

Fig. 2.
Pyrocatechol

Fig. 3.
Resorcinol

Fig. 4.
Hydroquinone

Fig. 5.
Phloroglucinol

種々生薬並びにタンニン材料についての MB-D 化法による定量値と皮粉使用の定量値との求め方. (a) 検液の調製法: キノ, ケブラチヨエキス等は生薬そのままを, 他は 80° で 30 分間乾燥して検体とする. 検体を日本薬局方簡 No. 3 を通過して No. 4 で止る程度の粗末にする. 各検体末は 1:100 の割合で沸騰蒸留水中に投じ還流冷却器をつけて更に 30 分間沸騰状態を継続し後室温にまで放冷し圧力を用いないで濾過し濾液を原液とし検液とする. 但し日本産並びに中国産の 5 倍子, 沒食子, 阿仙薬, ミモサ皮, ミロバラン, キノ, ケブラチヨエキス及びゲンノショウコ葉等はタンニン含量の関係上原液を 4 倍希釈したものを検液とする. (b) MB-D 化法による定量法: すべてゲンノショウコ試験法研究 (第 2 報³⁾) による. (c) D 化法による定量に用いた原液を用いる. 原液 20 cc を予じめ 105° で 3 時間乾燥秤量更に 1 時間乾燥して秤量し前後の秤量差がなくなるまで乾燥した内容 30 cc の磁製ルツボにもる. 別に原液 50 cc をとりこれに, 予じめ 5 g のメルク製皮粉 (弱くクロム化されたもの) を水と混和してガラスフィルターで脱水団子状としたものを加えよく攪拌し 1 時間放置して充分にタンニンを吸着せしめる. これをガラスフィルターで吸引濾過しタンニン吸着皮粉団子が吸着前の団子と同程度の固さになった時に吸引を止める. 得られる濾液が 1%塩酸キニーネ, アンチピリン及びゼラチン等の溶液によるタンニン反応の有無を調べ, タンニン反応がないことを確認して濾液 20 cc を前述の処理を行つたルツボに

3) 溝淵: 本誌 74, 1216(1954).

Fig. 6.
Catechol

Fig. 7.
Rutin

Fig. 8.
Woogonin

Fig. 9.
Baicallin

Fig. 10.
Quercitrin

とり, 原液ルツボと並べてで恒量になるまで乾燥する両ルツボの重量差よりタンニン含量を求める。

徳島大学薬学部

UDC 615.772 : 545.822

71. 木村康一, 里見幸重, 桑野重昭: タンニン生薬に関する研究 (第7報*)

阿仙薬中の *d*-カテキンの比色定量

Kōiti Kimura, Yukishige Satomi, and Shigeaki Kuwano: Studies on Tannins. VII.
Colorimetric Determination of *d*-Catechin in Catechu.

(Pharmaceutical Faculty, University of Osaka**)

Colorimetric determination of *d*-catechin with vanillin-hydrochloric acid reagent was carried out. Successful separation of *d*-catechin and Gambir tannin was effected by paper chromatography, from which *d*-catechin was eluted out with methanol and submitted to determination. By this means, sum of content of *d*-catechin and that of its optical isomers was obtained as expressed by *d*-catechin value.

(Received September 25, 1957)

阿仙薬は我が国に生産されない生薬であるが, 原料生薬としてかなりの需要を持つているのに拘わらず, 未だにその品質を決定するために充分満足な方法は見当らない. 著者等は簡単にその品質を決定するために, 阿仙薬中に多量に含まれている *d*-カテキンを定量し, その含量の多少に従つて品質を鑑別することを試みた.

元来阿仙薬には局方収載の Gambir 阿仙薬と局方に収載されていない Pegu 阿仙薬の2種があるが, 我が国に輸入されているものは殆んど前者であるので研究の対象としては Gambir 阿仙薬を使用した.

従来 *d*-カテキンの定量に関する文献は極めて少なく, 塩酸ホルマリン混液による沈澱の秤量による Hulssen 等の重量法¹⁾, あるいは塩酸ホルマリン試薬による大島等の比濁法²⁾ 等を数えるに過ぎない. 特に後者の方法はかなり鋭敏度の高い定量法であるが, 複雑な操作が難点である. 著者等は Mayer 等³⁾ がペーパークロマトグラ

* 第6報: 本誌 78, 296(1958).

** Hotarugaike, Toyonaka, Osaka-fu.

1) C.J. Van Hulssen, D.R. Koolhaas: Rec. trav. chim. 59, 831(1939).

2) 大島, 中林: 農化 26, 373(1952).