

樹木タンニンからの機能性素材の開発

誌名	農林水産技術研究ジャーナル
ISSN	03879240
著者	大原, 誠資
巻/号	21巻5号
掲載ページ	p. 11-14
発行年月	1998年5月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



特集 樹木の成分利用

樹木タンニンからの機能性素材の開発

大原 誠資

植物にはタンニンと総称されるポリフェノール成分が広く分布している。樹木に含まれるタンニンは主に縮合型タンニンであり、モリシマアカシア、カラマツ、マングローブ、ヤナギ等の樹皮には多量のタンニンが存在している。タンニンは植物の防御物質と考えられている化合物であり、タンパク質吸着能、金属吸着能、各種酵素阻害活性、悪臭ガス吸着能等の機能を有する。最近、これらの機能を生かしたタンニンの用途開発のための研究が進められており、一部は実用化されている。本稿では、タンニン資源、種々の機能、改質法及び用途開発に関する研究を紹介する。

1. はじめに

多くの高等植物には、タンニンと総称されるポリフェノール成分が多量に含まれている。タンニンは皮なめし剤、染料、生薬の成分等として古くから利用されてきた。B. Smithらによれば、タンニンは「温水によって抽出されるフェノール性化合物で、塩化第二鉄によって青色を呈し、アルカロイド及びタンパク質と結合する化合物」と定義されている。

本稿では、樹木タンニンの分類について記した後、タンニンの分布、含有量、化学構造、種々の機能、機能向上のための改質法及び最近の利用開発研究について紹介する。

2. タンニンの分類

植物タンニンは、大きく二つのグループ（縮

合型タンニンと加水分解型タンニン）に分けられる。図1に植物タンニンの分類を示した。

縮合型タンニンは針葉樹、広葉樹どちらにも分布している。加水分解型タンニンに比べて分子量の幅が広く、大きいものでは約20,000に達する。化学構造的には図2に示すようなフラバノールのポリマーである。フラバノールは二つのフェノール核（A、B環）及びピラン環（C環）から成るC₆-C₃-C₆化合物である。縮合型タンニンは構成単位であるフラバノールのA環及びB環の水酸基の置換型によってプロペラゴニジン、プロシアニジン、プロデルフィニジン、プログイバチニジン、プロフィセチニジン、プロロピネチニジン、プロテラカシニジン、プロメカシニジンに分類されている（図1）。最も広く植物界に分布しているのはプロシアニジンであり、プロデルフィニジン、プロフィセチニジン、プロロピネチニジンも広い分布を有している。

加水分解型タンニンはガロタンニンとエラグタンニンに分類される。前者は主にグルコースと没食子酸のポリエステルであり（図2）、後

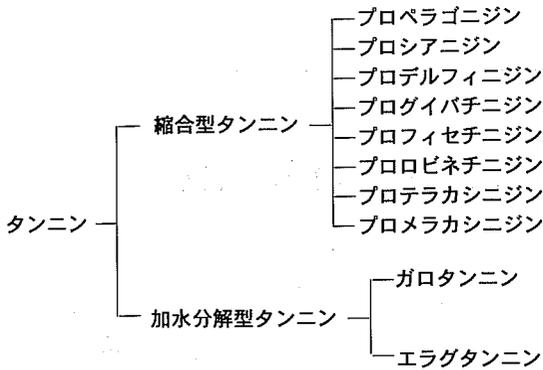


図1 植物タンニンの分類

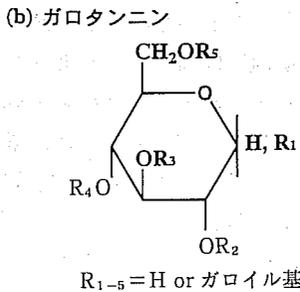
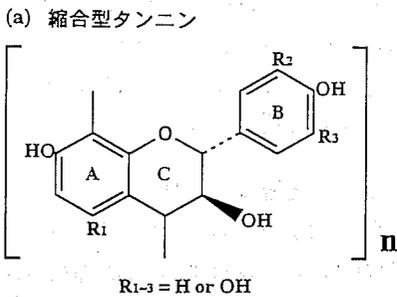


図2 縮合型タンニン(a)及びガロタンニン(b)の化学構造

者は前者の没食子酸部分がさらに酸化、重合等の反応をうけたものである。加水分解型タンニンは多くの植物に存在するが、その分布は双子葉植物に限られている。分子量は500~3,000とそれほど大きくなく、縮合型タンニンと異なりほとんどが水溶性である。

3. 分布, 含有量及び化学特性

代表的な縮合型タンニンはワットル、ケブラコ、マングローブタンニン、ヤナギ類及び針葉樹樹皮のタンニンである。ワットルはアカシア属樹木の樹皮から抽出されるタンニンで、なめし剤として最も使用されているものはモリシマアカシア (*A. mearnsii*) の樹皮タンニンである。ケブラコ (*Schinopsis* spp.) は南米に多く生育している樹木で、心材部に20%程度のタンニンを含む。熱帯・亜熱帯の海岸線に生育しているマングローブの樹皮は約15%のタンニンを含有している。この樹皮タンニンの濃縮物は'カッチ'と呼ばれ、染料や皮なめしに使用されていた。日本に生育しているヤナギ属樹木、針葉樹及びモリシマアカシア樹皮のポリフェノール、フラバノール及びタンニンの含有量を表1に示す¹⁻²⁾。

表1 主な日本産樹木樹皮中のポリフェノール、フラバノール及びタンニン含有量

樹種名	ポリフェノール量 (%)	フラバノール量 (%)	タンニン量 (%)
エゾヤナギ	17.2	17.7	9.7
エゾノキヌヤナギ	13.7	15.0	7.7
エゾノカワヤナギ	13.2	16.8	9.0
ナガバヤナギ	12.9	11.8	5.6
スギ	12.7	4.3	1.2
ヒノキ	9.0	7.9	3.7
カラマツ	14.7	14.1	6.7
モリシマアカシア	30.7		10.2

(注) 含有量はベンゼン脱脂絶乾樹皮に対する重量%

市販されているタンニン酸は五倍子から抽出された加水分解型タンニンで、代表的なガロタンニンである。エラグタンニンの代表的なものはミロバラン及びクリ材エキスである。ミロバランはインド産 *Terminalia chebula* の果実を乾燥したもので、なめし剤やインクの原料に使われている。

る⁴⁻⁵⁾。

4. タンニンの機能

(1) タンパク質吸着能

植物タンニンは、飼料として用いる際の栄養価、外敵に対する植物の防御、生薬の薬効等に関与していると報告されているが、それらはタンニンの有するタンパク質吸着能に基づくと考えられている。タンニンとタンパク質の相互作用には、水素結合及びファンデルワールス力と水の排除に基づく疎水的相互作用が関係している。一般にタンニンの分子量が大きいほどタンパク質吸着能が大きくなるが、タンニンの立体構造や分子のフレキシビリティ等も吸着能に関係する。

(2) シロアリに対する抗蟻性

シロアリに対するタンニン自体の抗蟻性に関する研究報告は非常に少ないが、本稿では北米産樹木5種の樹皮抽出成分の抗蟻性に関する研究を紹介する³⁾。北米産樹木であるレッドパイン、ホワイトパイン、ヒッコリー、レッドオーク、レッドメープルは、すべて樹皮にタンニンを含有することが知られている樹種である。これらの樹皮抽出物の抗蟻性を検討した結果、ヒッコリー及びレッドオークでは完全な致死活性が認められ、ヒッコリー及びホワイトパインには顕著な摂食阻害活性が認められた。レッドオークは致死活性は非常に強いにもかかわらず、摂食阻害活性はそれほど顕著ではなかった。

タンニンと各種金属との混合物の抗蟻性に関しては、カテキン、アカシアタンニン等を用いた研究が行われている。殺蟻性に関してはタンニン・ニッケル混合物、摂食阻害活性に関してはタンニン・銅混合物に強い活性が認められている。また、カテキン単独、金属単独及びカテキン・金属混合物を浸させたペーパーディスクのシロアリによる摂食量を測定すると、混合物を浸させたディスクの重量減少が他と比べてはるかに少ないことが明らかにされている。

(3) 繊維への染着性

モリシマアカシア及びヒノキの樹皮を各種繊維素材とともに高温高圧下で加熱処理すると、ナイロン及びタンパク繊維である絹、羊毛には樹皮中の色素成分が効率的に染着する。一方、アセテート、綿、レーヨン等のセルロース系繊維にはほとんど染着しない。また、樹皮中の縮合型タンニンの繊維素材への吸着量も、色素の染着と高い相関を示す。タンニンを吸着したナイロン布は鉄イオン吸着能を有する⁶⁾。

(4) 各種酵素阻害活性

最近の研究により、カラマツタンニンが虫歯の原因となる *Streptococcus sobrinus* の産出する GTase 阻害活性⁷⁾、*Trichoderma reesei* 由来のエンド型セルラーゼ阻害活性⁸⁾ 及びコリンエステラーゼ阻害活性⁹⁾ を有することが示されている。

(5) VOC 吸着能

縮合型タンニンを構成するフラバノール単位であるカテキンはアンモニアガス吸着能を示さないが、アカシアタンニンには顕著なアンモニアガス吸着能が認められる。ホルムアルデヒドの吸着に関しては、カテキンやエゾヤナギ樹皮タンニンが優れている¹⁰⁾。

5. 化学・微生物変換による改質

樹皮または樹皮タンニンに化学反応あるいは酵素・微生物反応を施すことにより、タンニンの有する諸機能を向上させる試みが行われている。モリシマアカシア樹皮を蒸煮処理するとタンニン分子内で立体異性化が起こり、タンニンのタンパク質吸着能が向上する¹¹⁾。また、カテキンを室温でアルカリ変性するとピラン環の一部開裂が起こり、カテキン酸やカテキン酸二量体類似化合物が生成する。後者の化合物はカテ

キンよりもさらに大きなホルムアルデヒド吸着作用を示す^{10, 12)}。三フッ化ホウ素を触媒とするフェノール化も検討されており、タンニンのピラン環の開裂及び解重合が起こることが示されている¹³⁾。さらにカワラタケ菌体外酵素によるカテキンの微生物変換では、キノン構造が導入され、GTase 阻害活性が向上する¹⁴⁾。

6. 利用開発研究

最近行われている主なタンニンの利用開発研究を表2に示す。酵素の固定化は、五倍子から

表2 最近のタンニンの利用開発研究

用途	タンニン含有樹種
酵素の固定化	五倍子
接着剤	カラマツ、サザンバイン、ラジアータバイン モリシマアカシア
重金属吸着材	ワットル
ポリウレタン	モリシマアカシア、スギ
木材防腐剤	ワットル、カキシブ

抽出したタンニン酸を用いて行われ、市販されている。接着剤の開発は80年代以降、日本、米国、オーストラリア、南アフリカ等で進められ、木材接着剤として一部で実用化されている。金属吸着材に関しては、アカシアタンニンをホルムアルデヒド処理して調製した球状タンニン樹脂が、クロム、カドミウム、銅、鉄等の重金属イオンを吸着することが明らかにされている¹⁵⁾。ポリウレタンについては、アカシア樹皮とポリエチレングリコールの混合物をジイソシアネートと反応させることによって発泡体が調製できること、調製した発泡体が生分解性を有すること、及び汎用の発泡スチロールと同程度の断熱性を有すること等が示されている¹⁶⁾。さらに、カキタンニン・金属錯体には木材腐朽菌に対する防腐効力が認められている¹⁷⁾。

(森林総合研究所 成分利用研究室長)

引用文献

- 1) 大原誠資・柳 和彦 (1995) 木材学会誌, 41(4): 406~413
- 2) 鮫島正浩・善本知孝 (1981) 木材学会誌, 27(6): 491~497
- 3) J. Harun and P. Labosky (1985) Wood and Fiber Science, 17(3): 327~335
- 4) 大村和香子・大原誠資 (1995) 日本環境動物昆虫学会第7回大会(つくば), 講要: 23
- 5) 大村和香子・大原誠資 (1996) 日本木材学会第47回大会(高知), 講要: 407
- 6) 伊藤繁則・大原誠資 (1997) 日本木材学会第47回大会(高知), 講要: 419
- 7) 光永徹・他 (1997) J. of Wood Chem. and Technology, 17(3): 327~340
- 8) 中田一英・他 (1996) 日本木材学会第47回大会(高知), 講要: 416
- 9) 加藤芳伸・他 (1986) 道衛研所報, 36: 63~65
- 10) 大原誠資 (1997) 日本木材学会第47回大会(高知), 講要: 409
- 11) 大原誠資・他 (1995) 木材学会誌, 41(4): 498~504
- 12) S. Ohara and R.W. Hemingway (1991) J. of Wood Chem. and Technology, 11(2), 195~208
- 13) 光永徹・他 (1995) 木材学会誌, 41(2): 200~205
- 14) 西田容子・他 (1997) リグニン討論会第42回大会(札幌), 講要: 157
- 15) 山口東彦 (1991) 木材学会誌, 37(9): 815~820
- 16) 戈・他 (1996) 木材学会誌, 42(1): 87~94
- 17) 岡村徹也・他 (1994) 日本木材学会第44回大会(奈良), 講要: 349