

植物タンニン ポリフェノール

—古くて新しい鞣し 多岐に渡る応用開発—

川村通商株式会社 鍛治 雅信

本稿は、皮革消費科学研究会第19回情報交換会（平成19年11月20日）の講演要旨を転載させていただきました。

1. 植物タンニン鞣しについて

人類が皮を利用し始めた頃、動物の死骸が森の中の落ち葉に埋もれた水溜りに漬かっている物は、肉は腐っているが皮は腐っていなかった。これは、落ち葉や木切れからタンニンが水に溶け出し、一種のタンニン鞣しが行われたものと考えられます。これが植物タンニン鞣しの最初とされています。

実際に植物からタンニンを抽出して、これを用いて皮の鞣しを始めたのは、19世紀

からイギリスで行われました。当時はオークと言う櫟の木からタンニンを抽出して鞣しを行っていましたが、タンニン濃度が低く時間が長く掛かっていました。そこで、よりタンニン分を多く含んだ植物を求めて世界中を駆け回り、その結果、沢山の種類が見つかりました。また、それらのタンニンを分析し、縮合型（カテコール系）と加水分解型（ピロガロール系）に分類し、それらについての研究も進みました。

当時から現在まで行われている植物タン

表 植物タンニン（ポリフェノール）の分類と特徴

| 縮合型（カテコール系） | 加水分解型（ピロガロール系） |
|--------------------------------|-------------------------|
| フラバノール骨格を持つ化合物の重合体 | 芳香族カルボン酸のエステル |
| 結合は炭素—炭素結合 | 結合はエステル結合 |
| 加水分解されない | 加水分解される |
| ホルマリン及び塩類と煮沸すると完全に沈殿し樹脂を形成する | 不完全又は沈殿せず（加水分解して水溶性となる） |
| 金属に反応する | 金属に反応する |
| 凝集力は強い | 凝集力は中程度 |
| pH=4.2-4.5 | pH=2.3-4.5 |
| 糖分が少ない | 糖分が多い |
| 耐光性が弱い | 耐光性が強い |
| 色は赤い | 色は黄色い |
| 針葉樹／広葉樹 | 双子葉植物 |
| タンニン量は年中一定 | タンニン量は季節変化 |
| ミモザ、アカシア、カラマツ、ケブラチヨ、ガンビア、五倍子 等 | チェストナット、オーク、タラ、ミラボラム、等 |
| 効果は乏しい | 亜鉛の腐食抑制効果あり（タンニン酸に依る） |

ニン鞣しは、濃度の薄いタンニン液に皮を浸し、時間を掛けながら徐々に濃度の高いタンニン液に浸してゆく方法です。通常、1～2ヶ月を掛けて鞣しを行います。この様に時間の掛かる植物タンニン鞣し革は高価なものでした。

その後、クロムを用いた鞣剤が発明され、ドラムを用いて短時間に皮を鞣す事が出来るようになり、革が一般的なものになりました。従来は高価なものとして取り扱われてきた皮革が、クロム鞣しの登場で安く短時間で製造できる様になった為、革の需要は大きく伸びました。それまでは傷めば張り替えて使っていた靴底革も合成ゴムの登場で使い捨ての時代となっています。

クロム鞣し剤の登場以降、植物タンニン鞣しも変化を見せ、従来のタンニン槽に長時間漬け込む方法から、ドラムによる処理が主流となって来ており鞣し時間も数日で出来るようになっていきます。しかし、今でも底革等は昔ながらの方法で鞣しを行っています。

2. 見直される植物タンニン鞣し 本物志向と環境問題に対応する革

現在、クロムの環境問題や本物志向のために、植物タンニン鞣し革に再び注目が集まっています。

① 本物志向

タンニン鞣し革はクロム鞣し革と比べ、可塑性が強く、伸びが少ない特徴を持っています。そのため、成形性や膨らみ感の風合いが求められるカバンやバッグ、靴、財布等に多く使用されています。一方、クロム鞣し革は柔らかく、柔軟性に富む為、スポーツシューズや袋物、衣料、手袋等に使用されます。

戦後、クロム鞣し革が一般的になり合成

皮革や人工皮革などクロム鞣し革のイミテーションが多数販売されるようになり、どれが本物の革か見分けがつかなくなって来ています。しかし、植物タンニン鞣し革はイミテーションが出来ず、本来の革だけが残っています。今では革らしい革の代表として本物志向に注目を浴びています。

植物タンニン鞣し革の特徴の一つに、日光や酸化による「変色(焼け)」があります。使っていると、飴色に変色することにより味のある革として、また、手入れを怠ると表面の酸化が進みひび割れを起こすことから、革製品を大切に扱う本物志向者に受け入れられています。

② 環境問題

革鞣しに使用されるクロムは3価のクロム錯塩で、非常に安定な物です。しかし、ここ数年の研究から、革中の3価のクロムが使用中および廃棄後にある条件下において6価に変わる可能性が指摘されています。また、燃焼時にはある温度帯では6価に変化します。また、高いpHやバクテリア等によっても6価に変わることも解っています。6価のクロムはその毒性や発癌性から環境に与える影響が大きく、自動車業界等ではクロムフリー革を使用する傾向が増えています。そこで、廃棄時にも安定で、燃焼させても、土中に埋めても安全な植物タンニン剤による鞣しが環境に優しい革として、現在注目を集めています。

3. 植物タンニン ポリフェノールの多岐に渡る応用開発

冒頭に、イギリスではオーク(櫟)のタンニンを用いて皮の鞣しを始めたと言いましたが、同時にオーク材は樽にも用いられていました。ビールやワイン等の貯蔵に使うと透明感が増し、味も良くなることが経

験的に知られていました。これはオーク材から出たタンニンがビールやワインの滓を沈殿させ、味の一部である渋味を増すことが解りました。

本来、タンニンは皮革の鞣し用に用いられる事が一般的ですが、他の用途開発も進んでいます。皮革では植物タンニンと呼んでいます。他の業界ではポリフェノールとか、フラバノール等の呼び方に変わります。石炭から抽出される化学物質にフェノール（石炭酸）と言う物があります。これはベンゼン環に1個の水酸基（-OH）が付いたものです。2個以上の水酸基がベンゼン環に付いたものをポリフェノールと呼びます。石炭も元は植物なので当然ですが、このフェノール類を利用するのが植物タンニン剤の利用方法です。いくつかを紹介すると、

- フェノールにホルマリンを加えるとエボナイトと言う樹脂が出来ます。樹脂が出来ると言う事は、その硬化を遅くすれば接着剤が出来るのです。タンニンの利用分野では、この接着剤としての利用が進んでいます。木材やダンボール用接着剤として使用されています。
- セラミックや粘土の添加剤として用いられ粘度調節剤として働きます。
- 変わった所で、鉱物からの金属の浮揚剤としても使われています。
- 食品関係では先程のビール、ワインの滓下剤として使われています。また、赤ワインの色と渋味付けに、ヨーロッパやアルゼンチンでは実際に使用されています。日本でも杉の樽に酒を入れることで、滓下効果や味、色、香りをつける事が長く続けられています。
- ポリフェノールの抗酸化作用を利用した健康食品分野の研究も進んでいます。
- 近年問題となっている地球の温暖化の原

因の一つに、反芻動物のゲップがあります。このゲップのメタンガスが問題となります。反芻動物の第3胃に居る細菌がメタンガスを作るので、その細菌の働きを抑えて第4胃に食物を送り、しかも栄養的には問題が起こらない様にする方法をルーメンバイパスと言います。現在アルゼンチンで研究が進んでいます。

- 動物飼料の面でもタンニンを利用して牛の肥育期間の短縮や、採乳率の向上、鶏や子豚の生存率の向上などの研究も進み、商品化されています。
- タンニンが金属やタンパク質と結合し易い事を利用して、ボイラーのクリーニングや排水の浄化等にも利用されています。
- 昔は蒸気機関車のボイラーの洗浄にも多くのタンニン剤が使用されていましたが、現在では蒸気機関車自体が使われなくなり、この分野での利用は一部の地域に限られた物になっています。

この様に、植物タンニン剤には天然皮革の鞣し以外にも、ポリフェノールとして多くの分野で利用され、その可能性は拡大しています。

4. 植物タンニンとは

植物タンニンとは、植物の中に含まれるポリフェノール化合物の一種のことで、植物組織の液胞の中に溶液として存在しています。細胞が古くなり、原形質分を失うとタンニン分は細胞壁に吸収されます。

この植物タンニンはその成分によって、植物が動物や昆虫などに侵されることを防いでおり、存在する部位としては、植物の木質部、樹皮、葉、小枝、実、莢（さや）、虫嚢（ちゅうえい）※あるいは根等です。

また、タンニンは未熟な果実にも多く含まれますが、果実が熟すとその含有量は減

る傾向があります。

※虫嬰：虫等による影響を受けた植物の部位のこと。

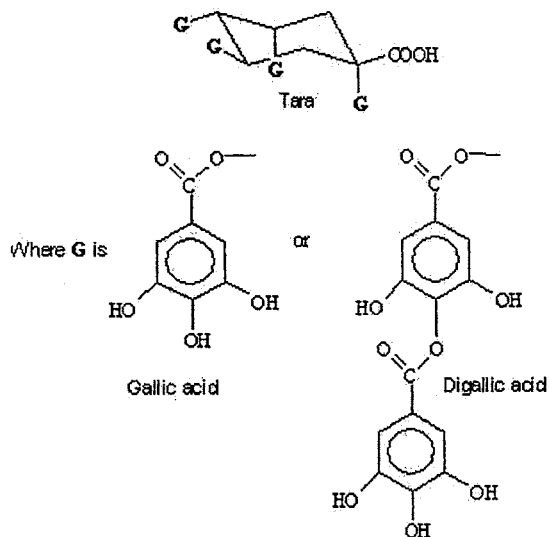
植物タンニンはその含まれる部位によって異なる性質を有しており、150種類以上に区分されるとも言われています。

〈植物タンニンの性質と成分〉

●植物タンニンの性質

植物タンニンはタンパク質に作用して、ゼラチン溶液を沈殿させる性質、タンニンが鉄、銅、鉛、クロムなど多くの金属や重金属の塩と反応して沈殿物を生ずる性質を持っています。

鉄塩と反応した場合には青黒色、緑黒色を呈し、鉄の表面には酸化皮膜を作ります。植物タンニンは複雑な有機質の構造で、非結晶質のコロイド物質ですが、大きな分子で分子量が高く300~2,000またはそれ以上の場合もあります。



●植物タンニンの主な成分

タンニンとは、一般的にカテキン（エピカテキンガレート、エピガロカテキンガレート）、フラボノイド、ポリフェノール

を含む物の総称です。タンニン剤をグループに分類して行くとリグニン、カテキン、フラボノイドそしてポリフェノールとなります。

皮革工業ではタンニン、木材工業ではリグニン、食品、医薬、化粧品の分野ではタンニン酸、カテキン、フラボノイド、ポリフェノールと呼称を使い分けていますが化学的には同一です。

5. 私たちの身近にあるタンニン

古くから多くの種類の植物に含まれるタンニン成分は食品、医薬、染色剤、塗料、樹脂等幅広く利用されてきました。

実は私たちの身近にタンニンを含むものをうまく利用した製品・食品は数多く存在します。

〈革製品〉

皆様が使われている「革」の鞆や靴は、牛や豚の「皮」から出来ていますが、そのままの状態では腐ってしまったり硬くなってしまって使い物になりません。そこで、動物の「皮」をタンニンに漬け込み、腐ったり硬くなったりするのを防いでいます。

この行為を「なめし」といい、なめしが終わったものを「革」と呼んでいるのです。

植物タンニンを使用した革製品は完全に自然界の素材のみで作成することが可能であり、土に返るエコロジー製品を作成することが出来ます。

〈柿渋〉

渋柿の果汁を搾り発酵させて木、竹、紙、魚網、布の補強剤、防腐剤、防水剤、染色剤、塗料そして日本酒製造における清澄剤、澱下剤に利用されています。

〈お茶〉

日本では最も飲料されているタンニンで古くからお茶は健康に良いと言われて来ました。お茶に含まれるタンニン(カテキン)の抗酸化作用による働きのため、食品、医薬、化粧品、健康食品等の分野に利用されています。

〈ワイン〉

特に赤ワインに含まれるポリフェノールの働きがお茶と同様に抗酸化作用の働きで健康に良いと言われています。

また、ワインの製造でもタンニンが使用されている事をご存知でしょうか？

赤ワインにケブラチヨを使用すると、ワインに含まれる不要な澱(オリ)を下げ、ワインの色を鮮やかで深みのあるものにします。白ワインにはタラ、オーク、チェストナット、五倍子、没食子から抽出したタンニン酸をブレンドして使用すると、透明感の有るワインに仕上げることができます。

〈ワイン・ウイスキー・日本酒の樽〉

ウイスキーやワインを醸造する時はオーク材やミズナラ材の樽を使いますが、木の樽を使用することによって木からタンニンが溶け出し、醸造を助け、好ましい色や香りを醸し出します。

日本酒の場合は、杉材の樽を使用します。杉の木に含まれるタンニンが醸造時の変質を防ぎ酵母の働きを助け味覚と香りを醸し出すためです。

〈コーヒー〉

コーヒーに含まれるポリフェノールの一種のクロロゲン酸による覚醒作用が身体に効用します。

〈その他〉

・蜂蜜

蜂蜜は産地、花の種類によって色の濃度が異なりますが、この蜂蜜の色は花の蜜に含まれているポリフェノールと鉄や金属が結びついて特有の色に発色したものです。

・印刷インク

タンニンは金属と強く結合して発色します。その性質を利用してタンニンと鉄を反応させたタンニン鉄が印刷インクに使われています。

・ウラン

タンニンが金属と強く結合する性質を利用して原子力に使用されるウランの精錬にタンニンが利用されています。

6. 植物タンニンの分類と概要

植物タンニンは、その性質上、

- ・カテコール系 (Catechol group) に属する縮合型タンニン (Condensed tannin)
- ・ピロガロール系 (Pyrogallol group) に属する加水分解型タンニン (Hydrolyzable tannin) に分類されます。

表1は、どちらのタイプのタンニンを多く含むかによって、縮合型と加水分解型に分類したものです。

タンニンを稀塩酸で煮沸すると縮合型タンニンは不溶性の沈殿を生じ、加水分解型タンニンは加水分解して水溶性の物質を生じます。

しかし、従来縮合型タンニンとされていたミモザ(ワットル)も、その成分中に加水分解型タンニンを含んでいる事が判明し、精査するとほとんどのタンニン剤は、両方の性質のタンニンを合わせ持つものが大多数である事が分かりました。

一般的な縮合型と加水分解型の特性は表2のとおりです。

表 1

| 採取部 | 縮合型 | 加水分解型 |
|-------|-------------------------|--------------|
| 木質部 | ケブラチョ | チェストナッツ・オーク* |
| 樹皮 | ミモザ（ワットル） | オーク* |
| 葉 | ガンビア | 茶 |
| 実 | 柿 | ミラボラム |
| 莢（さや） | | タラ |
| 虫嬰 | 五倍子（中国ガル） 没食子（トルコガル） | |

* 縮合型も含む

表 2

| | カテコール系 縮合型 | ピロガロール系 加水分解型 |
|--------------------------|---------------|---------------|
| 溶液の色 | 赤み・赤褐色 | 黄み・黄褐色 |
| 耐光性 | 弱い | 強い |
| ホルムアルデヒドおよび 塩酸と煮沸した場合 | 完全に沈殿し樹脂を形成する | 不完全または沈殿せず |
| 金属・重金属に対して | 反応・変色する | 反応・変色する |
| 糖分 | 少ない | 多い |
| pH | 4.2～4.5 | 2.3～4.5 |
| 凝集力 | 強い | 中程度 |

〈主要植物タンニンの概要〉

ミモザ（Mimosa）

ないしワットル（Wattle）

オーストラリアに自生していた、アカシア（ミモザアカシア族）を19世紀中ごろアフリカに移植して大規模に栽培が行われるようになりました。現在の主産地は南アフリカ共和国で、そのほか東アフリカ地域、ブラジル、中国でも植林されています。

ミモザの木は、南アフリカでは約6～8年で、高さ15～20m、直径20～25cmの成木となります。樹皮は水分率14.5%換算で平均35.0%の高いタンニン含有量があります。また、糖分含有量は一般に17%以上にはなりません。ミモザは生育が速く、計画植林栽培が可能です。ミモザの木はその枝

がしなやかであることから、ワットル（Wattle：しなやかな小枝）と呼ばれることもあります。

南アフリカでは500種類以上のアカシアの中でも、特にタンニン含有量の多いアカシア・モリシマ（Black Wattle）が計画植林されています。樹皮からはタンニンが抽出され、幹は粉碎され製紙用チップとして輸出されています。

このタンニンの性質はカテコール系が優勢ですが少量のピロガロール系も含有します。また、それ自体の色が淡く、さらに亜硫酸処理により漂白出来ます。塩および酸の含有量が少なく、有機酸を加えることにより酸塩量の調整を行うことが容易です。性質上は縮合型に属しますが、他のタンニ

ンに比べて自然に縮合する傾向が少なく、従ってレッドまたはフォロバフェンと呼ばれる沈殿を生ずることも少ないのが特徴です。

ケブラチヨ (Quebracho)

ケブラチヨの木は南米アルゼンチン北部からパラグアイ西部にかけての広大な地域に分布しています。

生育には時間がかかりますが、最近では植林を積極的に行うようになってきました。タンニン分はその幹の中心部に多く含まれます。

ケブラチヨの木は非常に固くて、重く(比重は1.12~1.39)、Quebrachoという名前はスペイン語のAxe Breaker(斧をも壊すくらい固い)に由来しているとのこと。ケブラチヨの木質部のタンニン含有量は30~35%です。ケブラチヨタンニンは温溶性で、収れん性が強くレッドないしフォロバフェンとよばれる不溶性成分を、およそ6~8%含みます。

一般的に使用されている水溶性タンニンは、温溶性タンニンを亜硫酸処理することによりその不溶解分を水溶性に改質したものです。この亜硫酸処理は殆ど無水亜硫酸ソーダで行い、使用量は固形成分の重量比2~7%程度です。

チェストナット (Chestnut)

チェストナットの木(カスティア・サティバ)はイタリア・フランスに分布し管理されています。樹齢30年、高さ30m位ではじめて十分なタンニン量を含むようになります。木に含まれるタンニン量は平均11~14%です。チェストナット・タンニンは代表的な加水分解型タンニンです。酸度が高く、収れん性が高いのが特徴です。また、塩類およびアルカリを加え、酸度を下げた

スィーテンド・チェストナットもあります。通常のチェストナット・タンニンがpH3.2であるのに対し、スィーテンド・チェストナットはpH4.5となっています。インド・スリランカに分布する、テルミナリア・チェブラ(ミラボラム)の木の実(くるみ状)の果肉から採取されます。果肉はタンニン含有量が多いのですが、芯はタンニンを含みません。芯を除いた実のタンニン含有量は50%で、約8%のブドウ糖を含んでいます。

ミラボラム (Myrabolam)

ミラボラムは加水分解型タンニンに属します。糖分含有量が多いので、発酵しやすく、有機酸を形成しやすい性向があります。東南アジア熱帯地方に自生ないし植林されアンカリア・ガンビアという灌木の葉、小枝から抽出されます。

カンビア (Gambier)

ガンビアタンニンは塩類を含めた、非タンニン分が多く、収れん性が弱いのが特徴です。(医薬名：阿仙薬)

五倍子 (Chinese Gall)

および没食子 (Gallnuts)

五倍子 (Chinese Gall) および没食子 (Gallnuts)

五倍子とはヌルデの木など、うるし科の若芽や葉柄にあぶらむし類が産卵し、その影響によって生成した虫嬰(ちゅうえい)です。虫嬰は長形の袋状で、突起を持ち、長さ8cm、直径5cmに達するものもあります。この虫嬰を乾燥させたものから抽出したものが、五倍子タンニンです。五倍子は中国が一大産地です。また、中近東のイラン、イラク、トルコあたりのブナ・柏等の若芽に蜂が産卵、傷つけると生ずるこぶ

状のものを没食子と言っています。

オーク (Oak)

オーク・タンニンは欧州、北米の櫟の樹皮および木質部から抽出されます。このタンニンは加水分解型（ピロガロール系）です。オーク・タンニンはその分子量が大きいため、冷水では溶解しにくい特徴があります。また、金属に対して敏感に反応し変色します。かつてはこの特徴を生かして、絵の具の原料に使われたこともあります。

タラ (Tara)

タラは主としてペルーに生育する、カエサルビニア族の果実の莢（さや）から抽出されます。タラ・タンニンの主たる性質は加水分解型（ピロガロール系）ですが、わずかに縮合型（カテコール系）タンニンも含んでいます。タンニン剤の中では一番色が淡く、明るいためタラ・タンニンを配合しても製品の色を損ねることがありません。また、エラール酸を多く含むため、強い抗酸化作用があります。しかし、金属、特に鉄に対しては敏感に反応します。鉄分と反応すると青褐色に着色します。

7. 当社取り扱いの植物タンニン及び主要用途一覧

当社では、下記の種類の天然タンニン剤及びそれ等を基調とした商品を取り扱っております。ミモザ、ケブラチヨ、チェストナット、ミラボラム、タラ、ガンビア等。又、これ等を用いた製品の用途は下記のように多岐に渡ります。

段ボール用接着剤、ベニヤ及び木片用接着剤、ボイラー用清缶剤、金属表面処理剤、脱臭、消臭剤、排水処理剤、食品蛋白除去剤、ルーメンバイパス剤、等。

これ等の用途別商品は多岐に渡りますの

で、詳しくは当社担当者までお問い合わせ下さい。

川村通商株式会社 皮革物資事業部
〒672-8035 姫路市飾磨区中島字流田1139-17
TEL 079-235-5388 FAX 079-235-0366
E-mail:kaji@kawamura-net.co.jp