

熱帯樹木の成分と利用 (2)

大原 誠 資

タンニン

はじめに

タンニンは広く植物界に分布し、なめし剤、染料、生薬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化合物で、塩化第二鉄によって青色を呈し、アルカロイドおよびタンパク質と結合する化合物」と定義されている。熱帯樹木にもタンニンを多く含む樹種があり、樹皮、果実を採取してタンニン原料、染料、医薬用に使われてきた。最近、樹木タンニンの有する生理活性や諸機能が興味をもたれ、タンニンを主成分とする樹木成分の利用に対する関心が高まりつつある。本項では、植物タンニンの分類について簡単に記した後、熱帯樹木に含まれるタンニン成分の分布、含有量、化学特性、生理活性及び最近のタンニンの利用開発研究の動向について紹介する。

分類

タンニンは、大きく二つのグループ（縮合型タンニン及び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おり、植物二次代謝物としてはプロアントシアニジンに属する。フラバノールのポリマーであり、フラバノール単位のフェノール性水酸基の置換型によってプロシアニジン、プロデルフィニジン、プロフィセチニジン、プロロビネチニジンに分類される(図1)。プロシアニジン、プロデルフィニジ

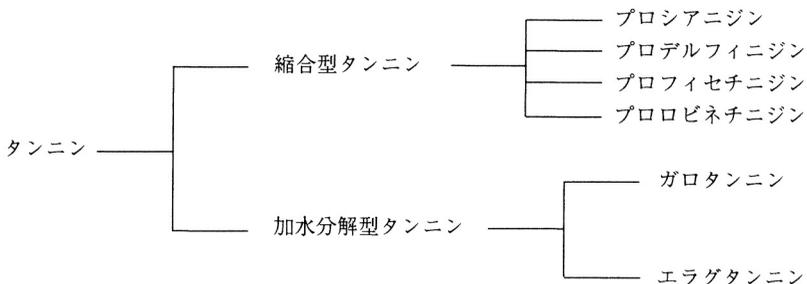


図1 植物タンニンの分類

ン、プロフィセチニン、プロロビネチニンを構成するフラバノールは各々カテキン、ガロカテキン、フィセチニドール、ロビネチニドールと命名されている。縮合型タンニンは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。

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けられる(図 1)。前者は没食子酸とグルコースのポリエステル、後者はヘキサヒドロキシジフェノン酸とグルコースのポリエステルである。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。加水分解型タンニンは広く植物界に存在するが、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。

熱帯樹木のタンニン成分

最近のめざましい分析技術の発達により、ここ 10 年ほどの間にタンニン等の水溶性抽出成分の化学構造の解明が急速に進められた。熱帯樹木のタンニン成分に関する主な研究を以下に紹介する。

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多量のフェノール性成分特に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、染料や皮なめし剤として使用されていた。タイ国産 12 種、ベトナム産 1 種、日本西表島産 3 種計 16 種のマングローブ樹木の樹皮に含まれているタンニンの種類を表 1 に示す。*Sonneratia alba*, *Heritiera formes*, 西表島産 *S. alba*, *Kandelia candel* の 4 樹種の樹皮タンニンは加水分解型と縮合型が混合したタンニンであるが、他の樹種は全て縮合型タンニンのみから成る。タンニン含有量は 9.9~30.7% と樹種間で差がみられるが、平均で 17.9% と非常に高い値を示し、日本で育成されている樹木で最もタンニン含有量の高いモリシマアカシアを上まわる。樹皮タンニンの化学構造に関しては、カテキンを構成単位とするプロシアニジンが主体であると推定されている。またメヒルギにはプロシアニジンのラムノース配糖体が存在するが、これは単離された縮合型タンニン配糖体の最初の例である。

ユーカリはフトモモ科ユーカリ属の植物の総称で 600 以上の種が知られており、樹皮や葉には縮合型及び加水分解型タンニンが含まれている。熱帯で最も多く造林されているユーカリはリバーレッドガム(*Eucalyptus camaldulensis*)であり、その葉から抽出した加水分解型タンニンは強い抗酸化活性を有することが知られている。パプアニューギニアに生育するカメレレ(*Eucalyptus deglupta*)の材にも 2% 程のタンニンが含まれている。

ターミナリア属(*Terminalia* spp.) は約 200 種の樹木からなり、世界の熱帯に広く分布する。樹木の各部(樹皮、果実、材)にタンニンを多く含むので、これを採取してタンニン原料、染料、医薬用に用いる。特にインドの *T. chebula* や *T. bellirica* の果実を乾燥したものはミロバランと呼ばれ、なめし剤として輸出されている。果実を乾燥後粉碎した状態あるいはエキス化して市販されているが、粉碎したものでタンニン含有量が 30~50%、エキスではタンニン含有量が約 55% である。なめし剤以外ではインクの原料と

表 1 マングローブ樹皮タンニンの種類 (檜垣ら, 木材学会誌 36 卷)

樹種名 (学名)	樹種名 (和名)	タンニンの種類
タイ国産		
<i>Rhizophora mucronata</i>	オオバヒルギ	縮
<i>Rhizophora apiculata</i>	フタバナヒルギ	縮
<i>Bruguiera parviflora</i>		
<i>Bruguiera cylindrica</i>	アカバナヒルギ	縮
<i>Bruguiera gymnorrhiza</i>	オヒルギ	縮
<i>Ceriops tagal</i>	コヒルギ	縮
<i>Xylocarpus granatum</i>	ホオガンヒルギ	縮
<i>Xylocarpus moluccensis</i>		
<i>Sonneratia alba</i>	マヤブシキ	縮, 加
<i>Avicennia marina</i>	ヒルギダマシ	縮
<i>Excoecaria agallocha</i>	シマシラキ	縮
<i>Heritiera formes</i>	サキシマスオウ	縮, 加
西表島産		
<i>Kandelia candel</i>	メヒルギ	縮, 加
<i>Bruguiera gymnorrhiza</i>	オヒルギ	縮
<i>Sonneratia alba</i>	マヤブシキ	縮, 加
ベトナム産		
<i>Sonneratia caseolaris</i>		縮

縮: 縮合型タンニン, 加: 加水分解型タンニン

して使われている。ミロバランのタンニンはエラグタンニンが主成分であり、ヘキサヒドロキシジフェノン酸が酸化された chebulinic acid が単離されている。

ケブラコ (*Schinopsis* spp.) は特定の地域のみには生育する樹木で、南米のアルゼンチン、パラグアイに多く生育する。ケブラコのタンニンは他のタンニン含有樹種と異なり樹皮部に少なく、心材に多いのが特徴であり、心材、辺材及び樹皮のタンニン量は、各々 20%、3.2 及び 4.1% である。現在日本で使用されているなめし剤のほとんどはワットル (アカシア樹皮タンニン) であるが、世界的にみるとケブラコもワットルとともに重要ななめし剤原料である。ケブラコタンニンの主成分はプロフィセチニジン骨格を有する縮合型タンニンである。最近の研究により、ケブラコタンニンには糖及びリグニンが共有結合していることが示唆されている。

熱帯樹木の材部のタンニン含有量、化学特性に関する知見は少ないが、パプアニューギニア産樹木の材に含まれるタンニンに関する研究が行われている。パプアニューギニア産樹木 11 種の材部のタンニン含有量を表 2 に示す。ボルネオオーク、セプターパヤ及びニューギニアウォルナットの材は、各々 2.1, 7.2, 及び 3.3% のタンニンを含む。特にセプターパヤは 18.9% のポリフェノール成分を含み、そのほとんどは低分子のフラバ

表 2 パプアニューギニア産樹木材部のタンニン含有量

樹 種 (学名)	樹 種 (和名)	タンニン量(%)*
<i>Quercus</i> spp.	ボルネオオーク	2.1
<i>Eucalyptus deglupta</i>	カメレレ	2.1
<i>Hopea pierrei</i>	コキークサイ	1.9
<i>Pseudosindora palustris</i>	セプターパヤ	7.2
<i>Terminalia</i> spp.	ターミナリア	1.9
<i>Pterocarpus indicus</i>	ニューギニアローズウッド	0.2
<i>Homalium foetidum</i>	マラス	0.6
<i>Castanospermum australe</i>	ブラックビーン	1.5
<i>Dracontomelon puberulum</i>	ニューギニアウォルナット	3.3
<i>Sloanea insularis</i>	スロアネア	0.7
<i>Aglaia litoralis</i>	アグライア	1.3

*: ベンゼン脱脂絶乾木粉に対する重量%

ノール化合物である。現在までにフィセチニドール及びカテキンから成るフラバノールの2~3量体の存在が明らかにされている。これらのフラバノール化合物はタンニン性(タンパク質と結合する性質)は有しないが、最近多くの薬理活性が解明されつつあり、有用な生理活性物質と考えられる。

マメ科植物には樹皮に多量のタンニンを含む樹種が多く、アカシア類はその代表である。タガヤサン(*Cassia siamea*)、プタイ(*Parkia* spp.)も共にマメ科の植物であり、樹皮をタンニン原料としている。

ニクズク科(Myristicaceae)は350種程の樹木からなり、世界の熱帯に広く分布する。この科の特徴はタンニン管の存在であり、放射組織中を半径方向に走る長い管状の細胞にタンニンが多く含まれている。幹を傷つけるとタンニン管中の液が流れ出て、空気酸化されて濃褐色に変化する。

東南アジアでは、クルマエビを養殖する際にそれを略奪する魚を殺す必要性から、魚毒植物に関する研究が行われている。2種のタイ産植物(*Polygonum stagninum*, *Diospyros diepenhorstii*)の葉から精製した縮合型タンニンは、粗抽出物の約10倍の魚毒活性を示す。両樹種のタンニンはプロシアニジン及びプロデルフィニジンに属する縮合型タンニンでありタンニン分子の一部に没食子酸が結合している。

メキシコ産樹木である*Guazuma ulmifolia*は下痢止めに使われているが、樹皮に含まれるタンニンはコレラ毒素を不活性化する作用を有する。*G. ulmifolia*のタンニンはプロシアニジンに属する縮合型タンニンで、分子量は4,000~9,000の高分子である。また、同じくメキシコ産の樹木で胃腸薬に使われている*Byrsonima crassifolia*樹皮の主成分も、プロシアニジン系の縮合型タンニンである。

その他、ブラジルに生育する*Stryphnodendron adstringens*の樹皮には20%以上のタ

表 3 最近のタンニンの利用開発研究

用 途	タンニン含有樹種
接着剤	モリシマアカシア, カラマツ, サザンパイン
酵素の固定化	五倍子
ポリウレタン	モリシマアカシア, スギ
金属吸着材	アカシア類
消臭剤	モリシマアカシア, ヒノキ, スギ
虫歯予防	茶, カラマツ
化粧品	茶
防腐・防白蟻剤	ワットル, カキ

ンニンが含まれており、下痢止め、抗炎症剤として使われている。主成分はプロデルフィニジンに属する縮合型タンニンである。

最近の利用開発研究

最近行われている主なタンニンの利用開発研究を表3に示す。

接着剤の開発は80年代に南アフリカ、アメリカ、オーストラリア、日本などで進められ、木材用接着剤として一部で実用化されている。酵素の固定化は、五倍子から抽出したタンニン酸を用いて行われ、市販されている。ポリウレタンは、モリシマアカシア樹皮を直接ポリオールと反応させることによって発泡体が調製できる。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で不溶化させたり、ナイロン等の繊維に吸着させたものが重金属吸着能を有することが明らかにされている。消臭剤については、縮合型タンニンにアンモニア、ホルムアルデヒド、メチルメルカプタンなどの有毒ガスを脱臭する作用が認められている。また、虫歯の原因となる酵素（グリコシルトランスフェラーゼ）やメラニン色素合成に関与する酵素（チロシナーゼ）の活性阻害作用が明らかにされている。さらに、タンニン・金属錯体には木材腐朽菌に対する防腐効果や、シロアリに対する摂食阻害作用が明らかにされている。

おわりに

タンニンは樹木の樹皮にかなり多量に含まれる成分であり、温水で抽出が可能なため、分離・精製が比較的容易である。また、タンパク質や重金属と相互作用を示すため、機能性素材や生理活性物質としての利用開発が有望である。熱帯樹木にもタンニンは広く分布している。温帯産樹木より含有量のはるかに多いものもあり、成分利用の面からはタンニン資源として優れている樹木も多い。また、タンニンは水溶性ポリフェノール成分であり、マングローブタンニンなどは植物体外に溶けだして周辺の動植物に影響をあたえることが考えられる。このような生態系の中でのタンニンの挙動や作用を解明することも極めて重要な課題と思われる。