

142
2854

臺灣總督府中央研究所工業部報告 第236號

正誤表

頁	行 (下から)	誤	正
652	左 36	〔第1報〕相思樹皮の 化學的成分に タンニンエキスの試製に 就て	〔第1報〕相思樹皮の 化學的組成 以下を抹削
652	右 27	第2表 ミロバラン果實	ミロバラン果實
654	右 12	Cm.	mm.
655	右 13	第6表 ミモザパルクエキス	ミモザパルクエキス



(臺灣總督府中央研究所工業部) (昭和14年5月31日受理)

(昭和14年1月臺灣文部會呈請)

臺灣産タンニン原料に関する研究 (第1~2報)

田崎佐市

(第1報) 相思樹皮の化學的組成並に
同タンニンエキスの試製に就て

植物性タンニン原料は主として皮革工業方面に所謂鞣皮用タンニン類として使用され、その量は莫大なものである。然るに現今我が國皮革工業界に使用せらるるタンニン原料は殆んど海外殊に熱帯及亞熱帯地方より求むるの状態であつて、昭和12年の輸入額は約950萬圓にして、その内鞣皮用の使用量は約600萬圓の多きに達してをる。購つて我が國內の産額は如何なるものか農林省統計に依れば昭和7~11年の平均年産高は五倍子221t(約55,000圓)、柞樹皮56,000束(約41,000圓)と謂ふ極めて微々たるもので、其の需要に對して約1%足らずである。では大體タンニン原料及びエキスは1年間どの程度の輸入をみてをるか、過去5ヶ年に亘る大藏省の貿易年報に依ると第1表の如くである。又昭和12年度に輸入した主なる品種並に數量及びその用途は第2表の如くになつてゐる。斯様な國內情勢に於ける鞣皮用タンニンの不足補填の應急對策の一助として臺灣産代用タンニン資源の研究は時局的國策上緊要なる問題の一つであると信ずる。

擬て臺灣産タンニン資源に関する研究業績は田代安定氏(臺灣總督府殖産局恒春熱帯植物殖産事業報告第3輯, 大正元年353)の熱帯鞣皮料植物の移植試験がある。又臺灣産樹種のタンニン含量に關しては柳田壽重氏(臺灣總督府林業試験所報告, 大正3, 第1回, 1~66; 同, 大正4, 第4回, 113)が嘗て前後2回に亘りて30種餘のものにつき研究せる業績がある外大島康親氏(日本農化誌, 昭和14, 15, 156)の臺灣産植物タンニンの化學的研究發表等がある。

著者は昨年以來軍部及び總督府殖産關係當局よりの依頼があり官命の下に、島内産タンニン材料として最も豊富なる相思樹皮につき樹種別、部分的に或は生樹皮と風乾樹皮に於ける場合又は貯藏中變の發生した場合等の各方面より觀たるタンニン含量に關して再検討を試みた。又同樹皮よりタンニンエキスの試製も併し各種エキス品の質を輸入タンニンエキスの組成(M. Bergmann, Handbuch d. Gerbereichemie u. Lederfabrikation, 1931, Bd. II, Teil 1, 344)と比較して其の代用價値を批判して觀たので其の結果を報告する。然し其の工業的利用の諸問題に關しては更めて研究し追て報告する積りである。

實 驗

「さうじゆ」は臺灣土名相思樹と稱し豆科植物の常綠喬木に

第1表

年次	タンニン材料		合 計	
	數量 (t)	金額 (千圓)	數量 (t)	金額 (千圓)
昭和8年	13,798	4,147	10,568	2,881
9年	11,756	2,093	11,602	3,064
10年	13,942	2,327	13,654	3,785
11年	13,425	1,884	16,882	4,899
12年	17,265	2,715	21,361	6,787

第2表

種 類	名 稱	用途	數量(t)	原 産 地
タンニン 材料	ミモザ樹皮(チターム)	製革	12,000	南アフリカ聯邦
	ミロバラン果實	魚膠	770	南洋方面及東印度
	柞樹皮	魚膠	510	
	五倍子及玉倍子	製革 媒染	600 2,200	支那
タンニン エキス	クアラチオエキス	製革	13,000	アルゼンチン
	ミモザエキス	魚膠	1,200	南 西 印 度
	マンダローブエキス	魚膠	3,900	
	阿拉伯及其の種	藥劑	600	英領ペルシヤ 馬來半島其の種

種類別の割合	タンニン材 44%	タンニンエキス 56%
用途別の割合	製革用 75%	魚膠及媒染 25%

して學名 *Acacia Confusa* Merr. (金平亮三氏, 臺灣有用樹木誌, 大正7, 179) と稱し、原産地は南滿洲、太平洋諸島と謂ひ、本島にては平地の到る處に生育し、その野生の状態にあるものは恒春地方の一部に過ぎずして、その他のものは殆んど植栽せられたるものである。樹皮は若きは平滑にして薄きも老ゆれば粗澁にして厚く内部は紅色を呈す。材は専ら薪炭材、杭木及枕木等に利用され、大なるものは稀に車輻把柄及び舟物の資材等にも使用される。又樹皮はタンニンを含有し恒春及び臺北州淡水地方の漁夫は衣服を染むることありと謂ふ。

供 試 料

第3表の如し。

分 析 方 法

タンニンの分析は大體國際皮革工業化學協會の規定法即ち萬國測定量法(International Method)に準據して行つた。參考文獻(Bergmann, Handbuch d. Gerbereichemie u. Lederfabrikation 1931, Bd. II, Teil 1; 田中芳雄, 安藤一雄氏, 化工試

工業部
研究報告
田崎佐市

第 3 表

Table with 6 columns: 試料 No., 産地, 採取時期, 樹齢別, 部位, 試料の状態. Lists various samples from different locations and their characteristics.

昭和 8, 下巻 404; 澤山智氏, 稀製學, 昭和 12, 318 等。

(1) 供試料の調製

供試料は樹皮の各部より採取せるもの約 250g を取り、之をカッターに掛け粗碎し 2mm 目篩を通過せるものを使用した。

(2) タンニンの抽出

抽出方法は Procter 氏の装置をパラレルに装備し、中央に豫熱フラスコを架設し此所から約 50°C の温水をサイホンにて抽出容器に調節して滴下し得る様工夫せるものを使用し、水 1l を以て抽出した。

操作は前に調製せる試料約 20-25g をガラス製蒸発平底皿(径 8cm, 深さ 3cm)に秤取し、約 80-85°C で 2.5-3 時間乾燥し次で減壓デシケーター内にて吸引乾燥後冷却し、其の減量水を分とす。斯して既知量の乾燥試料を抽出容器に入れ約 100cc の水を注加し 1 夜間冷浸し、翌日ろ紙濾布を取付けたる球状漏斗を之に倒入し約 1 時間浸後一旦流出せしめ、次に 50°C 内外の温水を適量に調節して約 2-2.5 時間にその水の 650-700cc を流出せしめ、次に 1l に達する迄湯湯にて抽出を反覆し最後に食鹽飽和ゼラチン液にて白濁の生ずるを認め、斯くして抽出した液は可憐に水中にて冷却したる後正確に 1l となした。又エキスの場合には粗碎せる試料を秤量場に秤取し、之を樹皮の場合と同様条件下に乾燥し其減量水を分量とす。斯くして得たる乾燥エキスを抽出液 1l 中にタンニン質が約 3.5-4.5g を含有する如き濃度に温湯にて溶解し、充分に溶けたるを俟ち混和し速に室温に至る迄冷却し次で精確に 1l とし混和して調製した。

(3) 可溶性固形分

上記の抽出液を遠心分離器にかけ不溶性物を沈降せしめ、更に経過せる濾液(最初の濾液 30-40cc を捨て)る 50cc をガラス製蒸発平底皿に取り蒸乾し更に 80-85°C の乾燥器

にて約 1 時間乾燥し、次に減壓デシケーター内にて吸引乾燥後冷却後秤量し、この量を可溶性固形物とす。

(4) 可溶性非タンニン分

上記の抽出液の 100cc に銅タロム處理を施せる乾燥皮粉の必要量を加へ振盪機にかけ約 25-30 分間振盪し之を精製ろ紙濾布に於て搾り、其の一部を概過しゼラチン液にて白濁の生ずるを認め、この濾液 50cc を前段の如く蒸乾固し、更に 80-85°C で次で減壓デシケーターにて吸引乾燥後冷却後秤量し、この量を可溶性非タンニン分とす。

(5) 可溶性タンニン分

前項可溶性固形分の量より可溶性非タンニン分量を減じたる残量を以て可溶性タンニン分の量とす。

(6) 糖 分

抽出液 300cc に鹽基性醋酸鉛液 30-40cc を加へ、タンニン分を沈降せしめ濾過し(此際遠心分離することは時間の短縮となる)、洗滌液を合し硫酸ソーダ液にて脱色し、洗滌液を合し減壓下に於て濃縮し 100cc となし、その 20cc を取りフットラ氏法に依り還元糖を、又その 50cc を取り 0.5N HCl 5cc を加へ 45 分間加熱轉化し冷却 100cc となしその 20cc を取り同

第 4 表

Table with 10 columns: 試料 No., 水分 %, 糖質 %, タンニン %, 可溶性糖 %, 不溶性糖 %, 糖質 %, 糖質 %, pH, タンニン 100 分中タンニン %. Lists chemical analysis data for various samples.

主要なる輸入タンニン原料の組成

Table with 10 columns: 材料名, 水分 %, 糖質 %, タンニン %, 可溶性糖 %, 不溶性糖 %, 糖質 %, 糖質 %, pH, タンニン 100 分中タンニン %. Lists composition data for imported tannin raw materials.

法により非還元糖を定量す。
(8) pH 抽出液につき板野式キンドロソ法により測定した。

今日迄蒐集せる試料につき、前述の如き方法に依り行つた乾燥試料に対する分析結果は第 4 表の如きものである。又同表の下段に現在本邦に輸入せらるる熱帯産主要タンニン原料の化學的組成をも記載して之と比較對照して觀た。

以上の結果に依れば相思樹皮のタンニン含量は樹齡と共に増加する傾向がある。便宜上乾燥試料に対する含量を算出して比較し觀ると 10 年生で 5-8%, 15 年生で 6-8%, 20 年生で 8-10%, 20-25 年生で 9-11%, 25-30 年生で 15-16% の範圍である。故に製炭用若しくは枕木等に使用する用材を大體 15-20 年生のものに限定すれば平均 8-10% 程度である。又部分的に觀れば概して根元が多く、胸高のものは次位に一枝附近に於ては更に少なき傾向がある。そして 1 本の樹皮にても生皮は乾皮に比して若干多い。又鐵の葉柄に依るタンニン分の變化に及ぼす影響は未だ明確ならざれども樹皮の内部に白紋を呈する程度に葉柄せる乾皮は差したる變化は見出せないが、生皮にありては對照樹皮のタンニン量に對し約 15-20% 減の影響があつた。之を要するに鐵の葉柄によるタンニン分の變化は乾皮なれば案外小なるものゝ如く寧ろ共存する糖分に基因する處大なるべく思量せらる。茲上の事實より觀て乾燥程度とタンニン分の變化或は鐵の葉柄とタンニン分の變化等には更に諸條件に互りて再檢對するの必要ありと思ふものである。

タンニンの定性

タンニンの分類法に就ては Procter-Stenhouse, Perkin-Everest, Hasiweta, Braener, Dekker 及び Freunenberg 等の諸方法(G. Klein, Handbuch d. Pflanzenanalyse 1932, Bd. III, Speziele Analyse Teil 2, 392; M. Bergmann, Handbuch d. Gerberiechemie u. Lederfabrik, 1931, Bd. II, Teil 1, 208) であるも、今日普通皮革工業界に用ひられてゐる Procter の分類法は呈色及び沈澱反應を利用して次の如く 2 大別してをる。即ち

1. ピロガロール系タンニン(Pyrogallol-tannin)

2. カテコール系タンニン(Catechol-tannin)

第 5 表は以上の兩類タンニンが各種試薬に對して生ずる獨特の反應を參考として掲載し、併せて相思樹皮の抽出液につき次の如き反應を試みた。

(1) ゼラチン試薬 1% のゼラチンと 10% の食鹽を含む溶液を供試液に數滴加へる。

(2) 鐵明膠試薬 1% の鐵明膠液を供試液に 1-2 滴加へる。

(3) フローム試薬 供試液 2-3cc に數滴のフローム水(フロームの飽和溶液)を滴加し沈澱を檢す。

(4) 濃硝酸試薬 供試液約 1cc に濃硝酸 1cc を靜かに管壁に傳へて加へ、2 液解間に生ずる環狀の呈色を檢す。

(5) 石灰水試薬 供試液約 2cc に數滴の飽和石灰水を加へ呈色沈澱を檢す。

(6) 醋酸、醋酸鉛試薬 供試液 5cc に 10% 醋酸 5cc と 10% 醋酸鉛液 5cc を加へ沈澱を檢す。

(7) フォルマリン試薬 供試液 50cc に濃硝酸 5cc と 40% フォルマリン(自製品) 10cc を加へ冷却管を附し 30 分間煮沸し沈澱の状態を檢し、冷却後濾過し濾液の 10cc に 1% 鐵明膠 1cc

を加へ、次で之に 5g の結晶醋酸ソーダを靜かに加へ深藍色の呈色の生ずるを檢す。

(8) 硫化アンモニウム試薬 供試液の 25cc に濃硝酸 2-3 滴を加へ 1-2 分間煮沸し、冷却後 5g の食鹽を加へ 5-10 分間煮沸し、濾液 2-3cc に 15cc の水を加へ 10-15 滴の硫化アンモニウム水を加へよく振り生ずる沈澱及び色を檢す。

前記各試薬に對する反應結果は次表の如くである。

第 5 表

Table with 4 columns: 試 薬, ビロガロール系タンニン, カテコール系タンニン, 相思樹皮抽出液. Lists test results for various tannin types and相思樹皮抽出液.

以上の結果より觀て相思樹皮のタンニンは主として「カテコール系タンニン」に屬するものである。

(第 2 報) 相思樹タンニンエキスの試製

相思樹皮を其の儘の状態で或は粗碎壓搾荷重して遠方へ運搬するには過大の經費を要するから、可成現地に於てタンニンエキスとなし容積を小となせば搬出費を軽減し且つ貯藏上にも便利となる。斯くするには自然可及的の最高濃度に濃縮せねばならない。タンニン抽出液の濃縮に要する經費に就ての實驗報告を完全なものにする爲には相當大規模に抽出試驗を施行し、斯くして得た抽出液をば其の含有組成に可及的の分解を避けて適切な濃縮試驗を行ひ、固形若しくは乾燥エキスを製造するの要ありと思はれる。

著者は目的遂行の豫備試驗としてエキス製造に關する好適條件を求めんと欲し、先づ同一原料を使用し單に製造を異にする三方法を選び試驗を行ひ、斯くして得たるエキスは何れの方法に據るが最もタンニン量に當むかを分析を行ひ其結果より推斷し、更に其の組成を主要なる輸入タンニンエキスの夫れと比較し、代用價値を檢討してみたのである。

1. 原料の調製

乾皮及び半乾皮は弾力適當なる小片となし、更に之を粗碎機にかけて太さ約 4-5cm, 長さ 5-20cm 程度に粗碎した。又生樹皮は片手庖丁にて略同大に細切したものを使用した。

2. タンニンの抽出及び濃縮

樹皮を水と共に温湯にてタンニン分を抽出し、之を蒸發してエキスを得る作業は全工程中最も重要とする所である。即ち抽出を完全にせんとするには抽出用水を多量に使用し、回数を増し、温浸時間を長くするが得策ならんも、斯くするときは蒸發濃縮するに依り燃料及び時間の不經濟となるのみならず且タンニンの分解をも考慮せねばならぬ。故に用水は可及的少くして而かも抽出を完全にせんとするには、所謂精質の反流を應用する壓搾パーコレーション・プロセスの如きものを使用して中間工業試験を行ひ採算上の首細に互り解決するの要あるべきも、現下の緊急