

滿洲國產タンニン原料に關する研究(第一報) 滿洲國產材樹皮の化學成分並に單寧の性質に就て

農學博士 志 方 益 三
農 學 士 近 末 貢

植物性タンニン劑は皮革工業を初め染織、印刷、製紙工業に使用される等其用途極めて廣し就中皮革工業に用ひらる鞣皮用タンニン劑の量は莫大なるものである。

然るに現今我國に於ては殆んど之を海外より求むるの狀態にして昭和十年の輸入額を調ぶるに 6,111,000 圓 の多きに達し、過去十年間に於ける貿易額を比較する時は第一表に示せるが如く數量に於て 12,943,400 斤 價額にして 2,326,000 圓 の増加となつてゐる。又一方皮革工業に於ても製革能力及び技術共に近時著しく向上し第二表の如く革類の輸入は減少し之に代るに原料皮の輸入増加となり將來鞣皮用タンニン劑の需要は益々激増するの傾向にある。然して鞣皮用タンニン劑は軍需品の製造に缺ぐ可からざる原料であることより考ふる時經濟上は勿論國防上之が自給策を講ずる事は國策上緊要なる問題である。

著者等はパルプ原料として利用されんとしてゐる滿洲國產材の不要なる樹皮よりタンニン原料を得ることに着目し、先づ數種の木材樹皮に就き化學成分並に其性質に就て實驗を行つたのでその結果を報告する。然し其工業的利用價値に就ては目下研究中で後日報告する積りである

第 一 表

年 度	單 寧 材 料		單 寧 エ キ ス		合 計	
	數 量 百斤	金 額 千円	數 量 百斤	金 額 千円	數 量 百斤	金 額 千円
昭和1年	222,266	1,990	106,696	1,795	328,962	3,785
〃 2 〃	176,922	1,560	108,514	1,713	285,436	3,273
〃 3 〃	196,891	1,843	117,279	1,700	314,170	3,543
〃 4 〃	176,969	1,603	133,925	2,278	310,894	3,882
〃 5 〃	198,595	1,644	116,664	2,106	315,259	3,750
〃 6 〃	206,600	1,556	130,034	1,742	336,634	3,298
〃 7 〃	185,821	1,377	132,112	1,828	317,933	3,205
〃 8 〃	229,966	2,147	176,138	2,881	406,104	5,028
〃 9 〃	212,593	2,093	193,362	3,063	405,955	5,157
〃 10 〃	232,238	3,326	226,066	3,784	458,434	6,111

第 二 表

年 度	原 料 皮		革 及 革 製 品	
	數 量	金 額	數 量	金 額
昭和 4 年	278.781百斤	12.814千円	3.637.910百斤	7.290千円
〃 5 〃	236.728	8.714	2.348.613	4.989
〃 6 〃	268.059	7.260	2.319.124	4.347
〃 7 〃	226.055	7.899	1.543.054	3.618
〃 8 〃	347.201	13.545	1.310.729	3.933
〃 9 〃	414.336	16.320	1.442.921	4.830
〃 10 〃	507.022	21.356	1.482.334	4.943

實 験

A 供 試 料

第 三 表

木 材 種 目	産 地	樹 齢
Quercus mongolica Fisch (モンゴリナラ)	間島省延吉縣大荒溝	67
Picea ajanensis Fisch (魚 鱗 松)	〃	92
Pinus koraiensis S. et. Z (紅 松)	〃	104
Abies nephrolepis Max. (臭 松)	〃	71
Abies holoplylla Max. (沙 松)	〃	117
Betula mandschutica Sieb (白 樺)	龍江省龍鎮縣孫吳	—
Betula scharidtii Legel (ヲノオレカンバ)	〃	60

上表の木材は木質部と樹皮部とに分離し、樹皮部のみを集め實驗に供した。

B 分 析 方 法

第四圖に示せる分析は當研究室にて採用せる木材分析法に従つて行つた。

I タンニン劑の分析

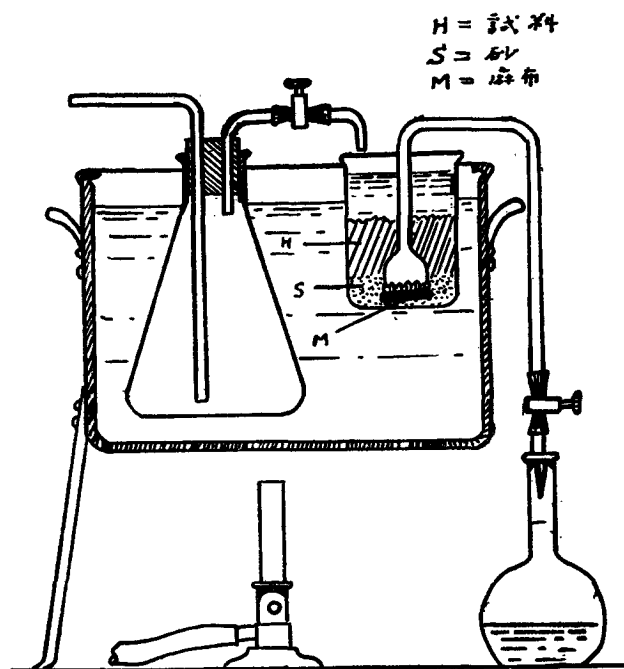
分析方法は國際皮革工業化學協會の規定法に大體準據して行つた。

(1) 供試料の調製

供試樹皮は分析結果の差異を避くる爲めに 60~80 目篩のものを使用した。

(2) タンニンの抽出

抽出方法は Procter 氏の抽出装置 (第一圖参照) を使用し水一立を以て抽出した。そして最初は 40~50°C にて其水の半量 (500 c.c.) を用ひ次に 90~100°C に溫度を昇し残りの水半量

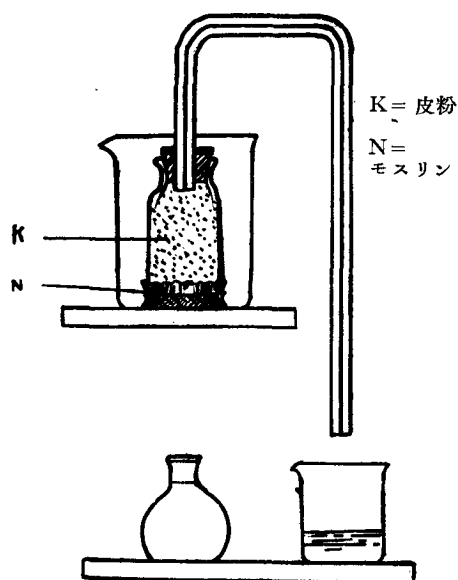


第一圖

乾燥しこの量を可溶性固形物とす。

(4) 可溶性非タンニン質の定量

此定量法として Procter 氏の鐘形濾器を使用した。(第二圖参照) 鐘形濾器(長さ7 匁、直径3 匁、頸部の徑 1.8 匁)に約 6.5 瓦の皮粉を填充す。鐘形濾器の頂部はパルプを底部はモスリンを以て塞ぎ之をビーカー中に入れ上記(3)の不溶性物を除きたる抽出液を徐々に注ぐ時は抽出液中のタンニン質は皮粉に吸着され非タンニン質はサイフォンとなる毛細管を通じて滴下す。この場合の速度は二秒間に一滴の割合に調節し最初滴下せる 30 c.c. は皮粉中の可溶性物を含有する爲めに棄て次の 60 c.c. を集め(この濾液は食鹽含有ゼラチン溶液にて濁濁せざるを要す)この内 50 c.c. を蒸發乾涸し残渣は 100~105°C に乾燥し秤量す。



第二圖

(500 c.c.) にて抽出し終つた。

斯く抽出した液は可急に 19°C 以下に冷却したる後正確に一立となしこの液 50 c.c. を蒸發乾涸し之を 100~105°C にて恆量となる迄繰返し乾燥し秤量す。

この量を全固形物とす、

(3) 可溶性全固形物

上記抽出液は氷室内に一夜放置し不溶性物を沈降せしめ之を除く。此場合著者等は遠心分離器を用ひた。

遠心分離器にて不溶性物を除きたる液 50 c.c. を湯煮上にて乾涸し残渣を 100~105°C にて

これを可溶性非タンニン質の量とす。

(5) 可溶性タンニン質

前項可溶性全固形物の量より可溶性非タンニン質の量を減じたる残量を以て可溶性タンニン質の量とす。

A 分 析 結 果

第 四 表

	モンゴ リナラ		魚 鱗 松		紅 松		臭 松		沙 松		白 樺		ヲノオレ カンバ	
	氣 乾 率	絶 乾 率	氣 乾 率	絶 乾 率	氣 乾 率	絶 乾 率	氣 乾 率	絶 乾 率	氣 乾 率	絶 乾 率	氣 乾 率	絶 乾 率	氣 乾 率	絶 乾 率
水 分	% 11.21	% —	% 12.50	% —	% 14.40	% —	% 12.63	% —	% 12.21	% —	% 13.80	% —	% 14.30	% —
灰 分	6.40	7.21	2.10	2.40	1.02	1.19	3.20	3.66	2.10	2.39	2.00	2.32	3.00	3.50
1% NaOH 抽 出 物	39.98	45.03	42.75	48.86	45.95	53.68	38.66	44.25	31.37	35.73	35.50	41.18	33.73	39.36
熱水可溶物	16.39	18.46	19.50	20.00	17.60	20.56	15.87	18.16	10.35	11.79	10.70	12.41	5.45	6.46
冷水可溶物	11.34	13.78	12.10	13.83	8.40	9.81	12.52	14.33	5.75	6.53	7.10	8.23	1.87	2.18
アルコールベ ンジン可溶物	9.62	10.14	11.22	13.25	11.69	13.66	8.31	8.87	6.80	7.24	12.74	14.78	3.66	4.15
粗 織 維	19.54	21.96	22.96	26.24	—	—	26.61	30.46	24.07	27.41	—	—	—	—
全 窒 素	0.04	0.05	0.04	0.05	—	—	0.03	0.03	0.04	0.05	—	—	—	—
粗 蛋 白	0.16	0.18	0.16	0.18	—	—	0.11	0.13	0.16	0.18	—	—	—	—

第 五 表

	モンゴ リナラ	魚 鱗 松	紅 松	臭 松	沙 松	白 樺	ヲノオレ カンバ
全 固 形 物	% 15.44	% 16.20	% 13.20	% 12.20	% 9.50	% 9.60	% 5.50
可溶性固形物	15.05	15.80	12.90	11.40	8.25	9.20	5.30
可溶性非單寧質	5.25	5.85	4.60	5.40	3.25	3.74	2.10
可溶性單寧質	9.80	9.95	8.30	6.00	5.00	5.46	3.20
水 分	11.21	12.50	14.40	12.63	12.21	13.80	14.30

第五表の結果を絶乾率に換算すれば次表の如し、

第 六 表

	モンゴ リナラ	魚 鱗 松	紅 松	臭 松	沙 松	白 樺	ヲノオレ カンバ
全 固 形 物	% 17.38	% 18.51	% 15.42	% 13.96	% 10.82	% 11.13	% 6.42
可溶性固形物	16.95	18.06	15.07	13.05	9.46	10.67	6.18
可溶性非單寧質	5.61	6.69	5.37	6.18	3.70	4.27	2.45
可溶性單寧質	11.04	11.37	9.70	6.87	5.70	6.40	3.73

上表の結果によればタンニン含有量は魚鱗松及モンゴリナラ最も多く、紅松之れに次ぎヲノオレカンバを除く他は殆んど同量のタンニンを含有してゐる。これらタンニン含有量より考ふるにヲノオレカンバを除き他は悉くタンニン劑資源として充分に利用し得らる。

(C) 抽出液のタンニン定性

タンニン分類法に就ては Stenhouse-Procter, Perkin-Everest 及 Freudenberg 等の分類法あるも一般には Gallotannins と ellagitannins とは同時に glucose と結合して存在するを常とする爲め兩者を一つの屬として取扱はれてゐる。

今普通に用ひられてゐる分類法を擧ぐれば次の如し。

1. Pyrogallol tannins group
2. Catechol tannins group

然し實際には上記兩屬を混在せるものありてその區別困難なる場合あるも概して樹皮は Catechol tannins に屬す。次表は前記兩屬が各種試藥によりて生ずる反應を示せるものである

第 七 表

	カテコール タンニン	ピガロール タンニン
食 鹽 ゼ ラ チ ン 液	沈 澱 ス	沈 澱 ス
鐵 明 礬 液	綠 色 → 黑 變	青色 → 黑變 (褐色)
鹽 化 鐵 液	綠 色 → 黑 變	青色 → 黑變 (褐色)
臭 素 水	沈 澱 ス	沈 澱 セ ズ
稀硫酸ニテ煮沸沈澱ス、 冷酒精或ハ溫湯ヲ加ヘテ 醋酸鉛ヲ加ヘテ沈澱ヲ作 リ醋酸ヲ加ヘテ	赤 色 沈 澱 (可溶)	黃 色 沈 澱 (不溶)
濃 硫 酸 ヲ 加 ヘ	眞 紅 色	褐 色
石 灰 水	反 應 ナ シ	堇 色

上表より前項抽出液内に存在せるタンニンの種類を知る目的を以て抽出液を少量とり之に次の試藥即ち食鹽含有ゼラチン液、鐵明礬液、鹽化鐵液及臭素水を數滴宛滴下せるに何れも第八表の如き呈色沈澱をした。

第 八 表

	モンゴリ ナラ	魚 鱗 松	紅 色	臭 松	沙 松	白 樺	ヲノオレ カンバ
食鹽ゼラチン液	褐 色	褐 色	褐 色	褐 色	褐 色	褐 色	褐 色
鹽 化 鐵	青綠黑色	淡青綠褐色	綠 褐 色	淡青綠黑色	淡青綠褐色	綠 褐 色	青綠黑色
鐵 明 礬	青綠黑色	淡青綠褐色	綠 褐 色	淡青綠黑色	淡青綠褐色	綠 褐 色	青綠黑色
臭 素 水	褐 色	赤 褐 色	褐 色	白 褐 色	褐 色	褐 色	黃 褐 色

次に同抽出液に稀硫酸及醋酸鉛を滴下せしに何れも第九表の如き呈色沈澱を生ぜり更に冷酒精温湯及醋酸を各々に加ふるに何れも溶解した。

第 九 表

	モンゴリ ナラ	魚 鱗 松	紅 松	臭 松	沙 松	白 樺	ヲノオレ カンバ
稀硫酸ニヨル沈 澱色	褐 色	褐 色	褐 色	褐 色	褐 色	白 褐 色	白 褐 色
上記沈澱冷酒精 温湯ヲ加へ	可 溶	可 溶	可 溶	可 溶	可 溶	可 溶	可 溶
醋酸鉛ニヨル沈 澱色	黄 褐 色	赤 褐 色	黄 褐 色	淡赤褐色	赤 褐 色	赤 褐 色	黄 褐 色
上記沈澱ニ醋酸 ヲ加へ	可 溶	可 溶	可 溶	可 溶	可 溶	可 溶	可 溶

同抽出液に石灰水又抽出液の一滴に濃硫酸を注意して液の下層になる様加ふるに其兩液面に第十表の如き色を呈した。

第 十 表

	モンゴリ ナラ	魚 鱗 松	紅 松	臭 松	沙 松	白 樺	ヲノオレ カンバ
濃 硫 酸 ニ テ	眞 紅 色	紫 紅 色	紅 色	紅 色	赤 褐 色	紫 褐 色	淡 紅 色
石 灰 水	淡紫褐色	淡紫褐色	淡桃褐色	淡紫褐色	淡紫桃褐色	紫 褐 色	黄 褐 色

以上の結果より推察するに是等樹皮内にあるタンニンは主として Catechol tannins group に屬するもモンゴリナラ及びヲノオレカンバの如く鐵明礬或は鹽化鐵溶液により青緑黒色の沈澱を作り魚鱗松臭松及び沙松も前記兩液により殆んど青色に近い緑黒色の沈澱を作る事等より考ふる時は恐らくこれらタンニンは Catechol tannins 以外に少量の Pyrogallol tannins group のものも混在せるならん。

C 糖 類 の 定 量

抽出液内の糖分を定量する爲め Bertrand 氏法を用ひた。

第 十 一 表

	モンゴ リナラ	魚鱗松	紅 松	臭 松	沙 松	白 樺	ヲノオレ カンバ
糖 分	% 5.68	% 4.77	% 3.33	% 3.22	% 2.58	% 3.29	% 1.64
轉化糖	0.06	1.02	0.25	0.25	0.21	3.05	0.08

上表の糖分とは抽出液内の糖分を葡萄糖として計算し轉化糖とは抽出液を 1 % H_2SO_4 で加水分解し、これと加水分解前の抽出液内の糖分との差を轉化糖として計算したものである。

考 察

タンニンは植物中殆んど各部に存在し就中樹皮、果實等に多量含有されてゐる。然してこれらタンニンは同一植物に於ても含有さるゝ部分により其種類を異にしてゐる。

例へば櫟に就て見るに材部にあるタンニンは Pyrogallol tannins group に屬すれども樹皮内に含有さるものは Catechol tannins group に屬するもの多し。

鞣皮用タンニン劑は單にタンニンの種類のみならず其内に含有さるゝ種類によりて鞣皮に非常なる影響を及ぼし其製品に重大なる關係を有する爲めに鞣皮の場合これらの點に注意を有す一般に Pyrogallol tannins group のものは糖分を含有せるも Catechol tannins group に屬するものは糖分を含まず従つてこの場合糖分を添加して鞣皮する必要あり。然し實際にはこの長短を利用し Catechol tannins group のものに適量の Pyrogallol tannins group のものを配合して鞣皮を行つてゐる。この事實より考ふる時前項樹皮はこの兩屬のタンニンを混有し糖分も相當量ありて鞣皮劑としては適當なる資源であると想像さる。

要 約

1, モンゴリナラ、魚鱗松、紅松、臭松、沙松、白樺及びオノオレカンバのタンニン含量を定量せり。

2, ラノオレカンバを除き他の樹皮は何れもタンニン原料として十分に價值あることを知り得た。

3, これら樹皮内に含有さるゝタンニンは鞣皮用タンニンとして適當なる資源である。

文 獻

- (1) Allen's commercial organic analysis 5 th ed. vol. V.
- (2) H.Gnamn : Die Gerbstoff u. Gerbmittel. (1933)
- (3) K. Freudenberg : Tannin, Cellulose, Lignin. 3 aufl. S. 8
- (4) Rogers : Practical Tannins. (1922)
- (5) 福山伍郎 : 北大農學部材産製造學教室 昭 6. 6.
- (6) 山本隆次 : 滿鐵中央試驗所研究報告 9 (1924)