

樹皮の抽出成分

種田 健造

樹皮は材の大凡10 - 20%に当る部分を構成しており、木材工業者にとっては以前より魅力ある原料として関心が払われてきた。昭和40年において我が国木材関連工業から副生した樹皮はほぼ500万トンに達するものと推定される。しかし現実には特殊なものを除いてその利用状況は極めて遅れており、企業にとってマイナスの面が多く、その廃物としての処分法が頭痛の種となっているところも少なくないと思われる。

アメリカの一部大企業では副産樹皮の大半を組織的要素に分別精製して製品化しているところもあるが、殆んどが中小企業の日本の会社ではこれを燃料にでもする以外には大量の直接利用に結びつき難く、またその化学成分も非常に複雑で、材と比較して研究の進捗は一般に困難な点の多いところから、木材化学者のうち特に樹皮に関心をもっているものは極めて少ない。かかる事情は木質廃材利用の向上の立場からいって誠に好ましくない。

樹皮利用に関する我が国の文献としては、当普及協会出版の渡辺氏の著書「樹皮の利用」があり、また本田氏¹⁾、渡辺氏²⁾および幡氏³⁾の綜説があるので、本稿では筆者手もとの文献を参考にして、樹皮の化学成分のうち主に抽出成分について概略の解説を行なってみよう。

樹皮の構造と化学組成

樹皮は形成層を境として材に接するその外側を占める組織をいい、通常内樹皮と外樹皮に区分することができる。内樹皮は一般に韌皮ともいわれ形成層より皮層に至るまでの間の組織を指し、通常、篩細胞または篩管、篩部柔組織、厚膜および放射柔組織を含んでおり、外樹皮はその外側の組織、通常、表皮、周皮(コルクはこの中に含まれる)および皮層からなる。しかし樹種により樹皮組織は複雑に相異しており、内外樹皮の境界が明瞭でない場合も少なくない。

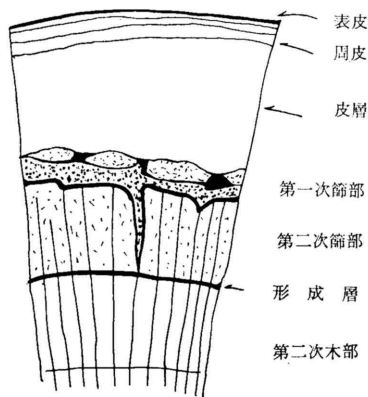
生理学的な内樹皮の作用は、炭酸同化作用により、

葉で合成された炭水化物の運搬と栄養の保管の機能であるが、外樹皮は枯死した組織で、外界からの侵害に

対する保護の役目にあるといえよう。第1図に幼樹皮の構造略図を示し御参考に供する。

次に樹皮の化学組成であるが樹皮には分析法として標準的に確立された方法はない。これは樹皮の化学組成が複雑で、かつ樹種や各組成間の化学的な相異も著しいために普遍的な方法を見出し得ないからである。

一般に樹皮の組成は、材に較べて抽出物が多く、炭水化物は少ない傾向をもっている。内樹皮の韌皮繊維



第1図 若い樹皮の構造

第1表 樹皮と材の化学成分比較(カバ) 5)

成 分	外樹皮	内樹皮	材
エーテル抽出物	38.1	1.7	1.3
アルコール抽出物	5.6	13.7	1.8
スベリン(コルク質形成物)	38.7	1.2	—
リグニン	1.3以上	20.3	19.5
還元糖	—	1.3	—
ペンタザン	1.1	20.2	25.2
ヘキサザン	3.4以上	18.5	43.4
アセチル基	0.24	2.8	4.6
フオミル基	0.04	0.1	0.2
含窒素化合物	3.8	5.0	1.9
その他の有機物	7.3	13.4	1.6
灰 分	0.4	1.8	0.3
計	100.0	100.0	100.0

乾燥試料基準

はそのうちその組成が比較的材に近く、これに反し外樹皮のコルク質は抽出物が多く、しかも大半がオキシ酸複合体から構成され、材とは似ていない。

樹皮はまた鉱物質の含量が多く、同じ材の10倍以上になることもあり、また硬材樹皮の方が軟材のそれに較べて多い。このほか材には極めて少ないスベリン、蛋白質およびアルカロイド等が含まれることが多い。**第1表**は Jensen が樹皮にも適すると思われる特別な条件でカバについて行なった分析例である。

抽出成分

抽出成分とは、有機溶剤や水によって、化学変化をともしなわずに溶出される物質をいう。酸やアルカリまたは亜硫酸塩などにより化学変化を起して抽出されるものもあるがここでは触れないことにする。抽出成分を比較的多く（通常20～40%も）含むことは樹皮の一つの特徴であって、利用の第一に考えられるものである。樹皮中にみられるこれらの物質としては、高級脂肪酸、高級アルコール、脂肪、樹脂酸、ロウ、炭化水素、テルペン、ステロイド、アルカロイド、タンパク質、タンニン、フロバフェン、配糖体および炭水化物などがある。多種類の物質を含むので、物質個々の含量は、特殊な例を除いて極めて少量であり、経済的にこれを単離し利用することは困難なものが多い。抽出成分の一般的な溶解性を**第2表**に示した。この表は完全な分離法を示すものではないが、各溶剤の抽出物に含まれる物質を推測する場合に参考となることが少

くない。

樹皮の抽出成分は多くの外部要因例えば樹令、生育条件、樹高、試料採取法、採取後の時間、分析物の取扱い等により影響を受け、抽出結果は質量ともに著しく異なる。例えば、石油エーテル抽出物はベイモミでは樹幹の低い部位に最も多く高くなると少なくなるが、オニヒバではこれと全く逆である⁸⁾。また幼樹では水抽出物の含量は低部よりも頂部に多いが、老樹では一様にバランスする傾向にあり、エーテル抽出物とフロバフェンは樹令とともに一般に増加する。

次に抽出成分を二、三の項目にわけて説明しよう。

1. 炭化水素系溶剤による抽出物

石油エーテル、ヘキサンおよびベンゼン等で樹皮を抽出すると多くはロウを主成分とする物質を溶出するが、樹種により脂肪およびテルペン系の揮発性物質や樹脂酸を多量に含むものもある。ロウとは厳密には脂肪酸と一価アルコールとのエステルをいい、脂肪は脂肪酸とグリセリンとのエステルである。しかし一般にこのような物質を厳密に単離することはなく、この系の抽出物が樹皮ロウと呼ばれる場合でも他の物質を多く含んでおり、また植物抽出物中の脂肪や脂肪酸で融点の高いものをロウと称していることが多い。木ウロはハゼやウルシの果実から得られ、主成分はパルミチン酸グリセリッドであり、化学的には脂肪である。

ロウは主成分としてリグノセリン酸、ベベリン酸が遊離またはアルコールやグリセリンとエステル化して存在しているものが品質がよく、このほかパルミチン酸、カプロン酸、アゼライン酸、オキシパルミチン酸、オキシミリスチン酸等の飽和脂肪酸やオレイン酸、リノール酸およびリノリン酸等の不飽和酸を含むことがある。

樹皮ロウで最もよく研究されているのはベイマツで、ヘキサンまたは石油エーテルによって淡色のロウが4～5%、ついでベンゼンにより褐色ロウが2～3%の収率で得られる。コルク質にはこのロウ成分が特に多い。直接ベンゼンで抽出

第2表 樹皮抽出成分の一般溶解性 6.7

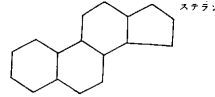
グループ	物質	可溶	不溶
I	揮発性テルペン：アルデヒド等 脂肪族油、脂肪、ロウ、高級酸 アルコール 炭化水素レゼン、植物ステロール	石油エーテル エチルエーテル アルコール	水
II	無定形樹脂と樹脂酸 Iのものでより水酸基の多いもの	エチルエーテル アルコール	水 石油エーテル
III	フロバフェノン、時にはグリコシドも含まれる	アルコール	水 石油エーテル エチルエーテル
IV	タンニン、単糖類、グリコシド等	アルコール 水	石油エーテル エチルエーテル
V	多糖類、ガム、ペクチン	水	石油エーテル エチルエーテル アルコール

すると4~7%の蜜ロウに似たロウが得られる。淡色ロウはこれよりやや硬く、これをさらにアルコールで精製すると、天然の植物性ロウで最も優れていると考えられるカーナウバロウに匹敵するロウが得られるという⁹⁾。淡色ロウをケン化するとリグノセリン酸60%、リグノセリルアルコール20%、およびフェルリン酸20%が得られる¹⁰⁾。このうちフェルリン酸は樹皮ロウ特有とみられる成分で、フェノール核をもち、反応性が高く、ロウの物性に大きく影響する。このロウは50で硬化反応を起し、融点を高め、硬化を増し、溶剤保持力が増加し艶出用として適する性質をもつようになる¹⁰⁾。ロウの用途は光沢剤、ロウソク、模型材料、化粧品、膏薬剤およびレコード製造等であるが、アメリカではカーナウバ、キャンデリーおよび蜜ロウの各種ロウを大量に輸入しているため、アメリカのM.W. ケロッグ社では樹皮ロウの工業生産を意図して広範な市場調査をしたことがある。その結果艶出し用、カーボン紙用としてベイマツの精製ロウ50万ポンドの市場があるとの結論をした下で、原料樹皮の集荷と市場開拓の問題から工業生産に入るには至らなかった⁹⁾。

この系の溶剤で比較的粘性の抽出物の得られる樹種がある。この場合モノテルペン系の揮発性物質を含むことが多く、組織損傷時に分泌される病的樹脂オレオレジンに似ている。またインセンスシーダー、ピナスポンデローサ、ポンデローサパインおよびカバの抽出物にはジテルペン、トリテルペン系の樹脂酸が多く含まれている。トリテルペンはベツリノールが主成分であり、カバ外樹皮にとくに多く含まれ、その白色の原因となっている成分である。Sosa は欧州カバコルク層中に25%¹¹⁾、広田らはカバ外樹皮中に35%に達するベツリノールを報告している¹²⁾。ベツリノールはまたブナやハシバミの外樹皮中にも少量発見されている。このほか樹脂酸としては、ベツリン酸(スズカケノキ、ハナミズキなど)、フリーデリン(コルク中)とその誘導体、オリノリン酸(カバなど)トラキセロール(ハンノキ類)等多種が種々の樹皮中から発見されている。

オレオレジン中の中性の不揮発性部分は、不ケン

化性の高級テルペンと脂肪族炭化水素およびエステルからなるが、このエステルの酸成分は脂肪酸と樹脂酸、アルコール分は高級脂肪族アルコール、高級テルペンアルコールおよびステロール類である。ステロールは動物の血管や内臓にみられるコレステロール(動物ステロールの1)と同種の物質でステランを骨かく構造とし、樹皮ロウや樹脂成分のケン化によって単離



される。この含量は高々樹皮の0.1%であるが、教種のステロールがニレやアメリカトリネコの樹皮から見

出されている。ステロールはビタミンやホルモンと関係が深く生理学上重要な物質とされている。

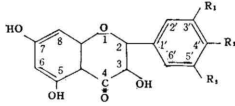
ジキタリス配糖体は植物中に広くみられる強心剤である。そのアグリコンはステロールの側鎖が5~6員環となった基本構造をもっており、*Nerium odorum* および *Periploca graeca* の樹皮に多く発見されており、その糖部はグルコース、ラムノースおよびいろいろなメチルペントースからなっている。

2. フラボノイド化合物

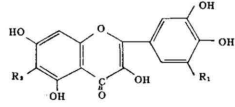
フラボノイドは黄色色素化合物の総称であって、植物界に広く存在する。その構造の基礎となるフラボン、フラバン等は無色であるが置換水酸基の数や位置によっていろいろに呈色する。また1~3ヶの糖と結合して配糖体となって存在するものも多い。樹皮をヘキサン、ベンゼン等で抽出したのち、エチルエーテルで抽出すれば溶出してくることが多い。

樹皮中には多数のフラボノイドがみられるが、その数例を構造式とともに次頁に示す。

これらフラボノイド化合物中で工業的に最も重要なのはケルセチンとタキシホリンである。ケルセチンはChevreul が *Quercus tinctoria* の樹皮中にその配糖体(-3-ラムノシド)の存在を証明し、これをケルシトリンと命名したことに由来する。ケルセチンは自然界には主として配糖体を形成して存在し、例えば、クロカシ内樹皮にはケルシトリン¹³⁾、サクラ属の樹皮にケルシメリトリン(-7-グルコシド)¹⁴⁾、*buckwheat* や *Coprosma rhamnoides* の根皮にはルチン(-3-ルチノシド、-3-ラムノグルコシド)¹⁵⁾等である。



- タキシホリン : $R_1 = R_2 = \text{OH}, R_3 = \text{H}$
 ギヒドロミリセチン : $R_1 = R_2 = R_3 = \text{OH}$
 アロマデンドリン : $R_1 = R_3 = \text{H}, R_2 = \text{OH}$
 ビノバンクシン : $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$



- ケルセチン : $R_1 = R_2 = \text{H}$
 ミリセチン : $R_1 = \text{OH}, R_2 = \text{H}$
 ビノケルセチン : $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{CH}_3$
 ビノミリセチン : $R_1 = \text{OH}, R_2 = \text{CH}_3$

ケルセチンは早くには主にアメリカのクロカシ内樹皮やオーストラリアのユーカリ属の葉から採取された。しかし今日ではタキシホリン（ジヒドロケルセチン）の脱水素によって製造する方法が工業的に重要となっている。タキシホリンはPewにより1947年にベイマツ中に発見され、ベイマツは今日タキシホリンの重要な資源となっている¹⁶⁾。Hergert と Kurth はベイマツ老樹コルク層には22%に及びタキシホリンが含まれると報告しており¹⁷⁾、Cambie はユナラ樹皮中に12.5%ものアスチルビン（タキシホリン - 3 - ラムノイド）を見出している¹⁸⁾。

ケルセチンとタキシホリンは心材と外樹皮には遊離で存在するが、内樹皮、辺材等の生きた組織には配糖体となって存在している¹⁹⁾。これらは葉で合成され配糖体となり、内樹皮を通り、心材や外樹皮に移行する際に糖が離脱するものと考えられている。タキシホリンはベイマツをヘキサン、ベンゼン等で主にロウなどの抽出成分を除いたあと、エーテルで抽出されるが、工業的には熱水（溶解度13.5%）を用いて抽出し、冷却して結晶を得ている（25℃の溶解度は0.25%）。ケルセチンへの脱水素は重亜硫酸ソーダ、同アンモンを用いる方法があるが²⁰⁾、空気酸化を基礎とした方法も採用されている¹⁶⁾。

ケルセチンはビタミンPの薬理作用があり、その配糖体である前述のルチンは経済的には開花直前のソバ

の葉から抽出される医薬で、毛細血管の脆弱、高血圧、糖尿その他、特に出血網膜炎に薬効がある。ケルセチンは食用油、植物性脂肪および乳製品の防臭用無害性酸化防止剤として、またプラスチックや清浄仕上げ剤への紫外線吸収用添加剤として興味もたれているが、これらは何れもごく限られた少量添加の用途であり、樹皮のように豊富な資源を低廉な高級化学薬品の原料とするためにはその新しい大量のマーケットを必要とする。この問題にかなった用途としてゴム酸化防止剤としての開発に期待もたれている⁹⁾。

この他のフラボノイド系化合物としては、ロイコアントシアニジンの配糖体ロイコアントシアニンが多種の植物中に見出されている。これはタキシホリンの水添でも調製でき、タンニン鞣革製品の赤色の原因になっているものである。

3. タンニン

タンニンはオキシフェノールを基体とする高分子物質で樹皮抽出成分中工業的に最も重要であり、アカシア、マングローヴ、カシ、ユーカリ、ベイ ツガ、マツ、トウヒ、カラマツおよびヤナギ等が原料として使用される。これらのうちタンニン含量の最も多い樹皮はアカシアとマングローヴで30 - 40%も含んでいるが他は10 - 20%間の含量である。化学的にはヘキサン、ベンゼン、エチルエーテル等の溶剤でロウやフラボノイドを溶出したあと熱水で抽出して得られる。タンニンはまた材、実、葉および根からも抽出され、種類が多く皮革製造用のほか粘度調整作用を利用して油井掘削助剤、分剤性を利用して浮遊選鉱剤などとして使われるほか精製されて、水処理剤、清缶剤、ナイロン染料および医薬として使用されることもある。しかし大量の使用は皮革製造と油井掘削助剤に限られる。タンニンについては構造究明の研究が多いが、なおその大部分は未知であり、少数の成分が単離同定されているに過ぎない。

Freudenberg によると、タンニンはその反応性により大別され、その1つは(1)加水分解型タンニンといわれ、加水分解して没食子酸と糖を与えるガロタンニンおよびユラゲ酸と糖を与えるエラジタンニンからなっている。他の1つは(2)縮合型タンニンまたはフロバ

タンニンといわれ、酸で処理すると、縮合してフロバ

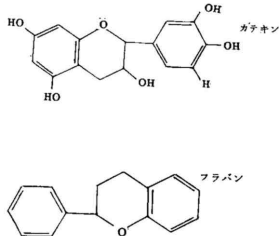


フェンに変化するものである。

なめしに使われるタンニンはフロバタンニンに属するもので、簡単な初期物質が脱水縮合して形成され、さらに不溶性のフロバフェンとなって革

製品を完成するものである。フロバフェンの構造は未知であるが、その大部分は構成要素としてカテキンまたは他のフラバン類が考えられている。一般に内樹皮は低分子タンニンを含み、外樹皮はフロバフェンに至

る連続した各種縮合段階のフロバタンニンが含まれているようである。また Hathway はカシ樹皮のタンニン生成系を調べ、その結果ピロガロール系フェノールが葉で生成し、篩



管系を通して形成層に至り、そこでフロバタンニンに酸化されて樹皮中に貯えられるとし²¹⁾、また岡村は紫外吸収スペクトルにより縮合型にみられる260m μ の極小と280m μ 上極大が加水分解型タンニンにはみられないことを見出している²²⁾。

現在植物性タンニンは中部アメリカディヴィディヴィ樹のサヤ、種々のカシの実のカクト(殻斗)およびえいりゆー、シシリー島スマックの葉、オーストラリアのユーカリ、南アフリカのアカシア、熱帯樹マンゲローヴ、東部ヘムロックおよびクリ等の樹皮から工業的に抽出されているが、最も重要な工業資源はアメリカカクリと南アメリカのケブラチヨの材である。ケブラチヨは全世界天然産タンニンの大半を供給している。

日本では中国、ペルー、インド等から五倍子、没食子、タラ等のタンニン原料を輸入しており、その量は昭和41年千トンを超えている。第3表に樹皮製品関連物質の過去5ヶ年の輸入状況を示した。

4. その他の成分

樹皮の成分としてはその他極めて多数の物質が含まれ調査同定されている成分も多く、また私達の生活と関係の深いものもある。以下にその一部を紹介する。

イ、アルカロイド：これはたばこのニコチンと同類のもので、殆んど双子葉植物のみにみられる。窒素を含んだ塩基性の物質で、主に種々の酸と塩を作り、また種々の糖と配糖体を作って存在し、遊離状態で存在することは稀である。樹皮からのアルカロイドとして有名なのは、マラリア特效薬キニーネで、これはキナ樹皮から得られる。その他ストリキニン、フルミン等が医薬として用いられる。また単離同定されているアルカロイドはかなり多数にのぼる。

ロ、フラバノール：この類で最も多くみられるのはd-カテキンとl-エピカテキンで、ベイモミ外樹皮コルク層に16%近くも含まれている

²³⁾。またカシ、クリ樹皮にも発見されている²⁴⁾。これらはフラバノイド化合物との関連で植物中での生発生的な興味の大い

第3表 日本における樹皮関連製品の輸出入

	輸 出			輸 入						
	植物ろう	蜜ろう	タンニン	植物ろう	蜜ろう	カルナバろ	五倍子・没食子	ワツトル樹皮	タラ	その他のタンニン原料
昭和37年	251	16	3.1	58	326	572	605	20	85	18
38	162	11	1.0	60	537	790	706	11	84	15
39	244	11	0.3	75	407	825	552	12	79	15
40	293	20	2.0	67	531	1032	967		119	12
41	313	18		68	506	1000	974		50	10

注 1. 輸出先 植物ろうとタンニンは主にアメリカ、蜜ろうは主にカンコク
 注 2. 輸入先 植物ろう：ブラジル、アメリカ、メキシコなど
 蜜ろう：タンガニーカ、中国、アメリカ、ソ連、イギリスなど
 カルナバろ：ブラジル、西独など
 五倍子没食子：主として中国 タラ：ペルー
 ワツトル樹皮：南アフリカ その他のタンニン原料：インド等

物質であり、植物生理学上重要といわれている。

ハ、たんぱく質：通常樹皮窒素含量の6.25倍として計算されている。その含量は秋・冬に多く、春・夏に少なくなる。カバ樹皮には4～5%含まれるが、black locust 内樹皮の含量は21.6%で極めて多い。アメリカでトウヒ樹皮の給飼試験を行ない樹皮たんぱく質の消化性を調べた報告がある²⁵⁾。

ニ、ビタミン：ビタミンも多少ながら樹皮中に含まれ、その含量は季節により多少変わる。しかし樹種により秋に多いものと、春に多いものがある。

Wodsak と Ueckerman の9樹種についての調べによると、含量の最も多いのはビタミンCがトウヒ、ビタミンB₁がブナとハンノキ、ビタミンB₂がトネリコ、ニコチン酸もトネリコとなっている²⁶⁾。

ホ、炭水化物：樹皮の冷水抽出によってペクチン、ポリウロン酸、ゴム、粘液およびヘミセルロース等が溶出してくる。これらは比較的重合度の低い多糖類と考えられ、比較的緩和な加水分解で多種のペントース、ヘキソースおよびそれらのメチル化物やメタノール(メトキシ基から)等を与える。アカシア属からのアラビアゴムは私達に多くのゴム製品を与えているが、これの加水分解でラムノース、アラビノース、ガラクトースおよびグルクロン酸が得られる²⁷⁾。

ヘ、その他：樹皮に含まれるその他の物質としては、各種のアルコール、カルボン酸、アミド、ラクトン、アルデヒド、ケント、フェノール、リグナン、キノン、アンスラキノンおよびピロン誘導体等があり文献も極めて多いがこれらは殆んどごく微量の成分で有用性も未知なものが多いので省略させていただく。

参考文献

- 1) 本田 収, 木材工業, 13, (8), 396 (1958)
- 2) 渡辺治夫, 木材工業, 17, (2), 57 (1962)
- 3) 幡 克美, 木材工業, 19, (3), 103 (1964)
- 12) 広田晃三, 高野辰司, 谷口清, 猪口金次郎, 工化誌, 47, 922 (1944)
- 22) 岡村 浩, 林学会誌, 43, 34 (1961)