

15.12.16

7.12

怎样檢驗植物鞣料

肖尊琰編

*

中国林业出版社出版

(北京安定門外和平里)

北京市書刊出版營業許可証出字第007号

东單印刷厂印刷 新華書店發行

*

$31'' \times 43''/32 \cdot 1\frac{3}{8}$ 印張·32,000 字

1959 年 4 月第一版

1959 年 4 月第一次印刷

印數: 0001—4,000册 定價: (10.0.19元)

統一書号: 15046·582

怎樣檢驗植物鞣料

肖尊琰 編

(林业科学研究院 森工科学研究所 林产化学研究室)

中国林业出版社

一. 什么叫植物鞣料

自然界中，某些具有复雜分子構造的有机物質，能鞣皮成革，这种物質含在植物体中，我們把它叫做植物鞣質。植物含有鞣質（單寧）部份叫做植物鞣料。

鞣質含於植物皮層、根、莖、葉和果实中，木材中也含有，但很少出現於花中。同一部分由於其他条件不同，鞣質含量或多或少有些差異。

由含有鞣質（單寧）、非鞣質（非單寧）（主要是醣、有机酸、色素、植物蛋白等）和不溶物的鞣料中，用水或其他溶剂（酒精、丙酮等）抽出，並經蒸發成为濃液或干燥为固体的物質，叫做鞣皮剂（栲膠或浸膏）。

鞣皮剂主要包括鞣質、非鞣質和不溶物三部份，現略述如下：

1. 鞣質 鞣質是一种具有較大分子量（2,000 以上）的复合有机物。化学構成種類很多，但都系多元酚的衍生物（如焦沒食子酚、焦兒茶素、間苯三酚，均含有一个或多个氫氧根），由碳氫氧等元素組成，有些还含少量的氮与磷。

鞣質是一种具有收斂性的非結晶物質，在溶液中遇動物膠生成沉淀，能使皮变成革，与金屬鹽（如醋酸鉛、重鉻酸鉀或鉻酸溶液）或生物鹼生成沉淀，遇三價鉄鹽呈綠黑或藍黑色反应。溶於水、丙酮、酒精，不溶於醚中。

鞣質在应用上主要分为三大類，即沒食子類（分解產物中含焦性沒食子酸如櫟樹、漆葉等所含鞣質）、凝縮類（分解產

物中含焦性兒茶酸如茶葉松、紅根、云杉、赤楊、樺樹、罌粟等所含鞣質）、混合類（分解產品中既含焦性沒食子酸也含焦性兒茶酸如槲樹、桉樹、塔壤、磯松等所含鞣質）。

如按化學組成和化學鍵的特征來分類，鞣質可分為水解族鞣質及凝聚族鞣質。這是最基本分類法。

水解族鞣質，具有酯鍵（酯型 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{—C—O—C—} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 或配糖型 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{—C—O—C—} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{—C—O—C—} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ ）。這類鞣質在水中、在弱酸性溶液中或在含鞣酸酶的水 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{—C—O—C—} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 中煮沸時，鞣質就由上述鍵型地方水解，形成鞣質最簡單物質。

水解族鞣質又分為縮酯類、鞣酸類及鞣花酸類。

凝聚族鞣質分子的各個核彼此以共價鍵 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{—C—O—C—} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ 互相結合。凝聚類鞣質分子不被水、稀酸和酶分解。在強酸或強氧化作用下，就發生使這種鞣質增加和凝結的凝聚作用，結果形成不溶解的紅色物質，即紅粉。

與鹼熔融時，凝聚族鞣質的碳架被破壞，同時釋出間苯三酚基。這種情況，它又可分為兩類：兒茶類——與鹼熔融時分解產品中有間苯三酚；構造不知道的凝聚族類鞣質——與鹼熔融時所得分解產品中無間苯三酚。

2. 非鞣質 用水由植物提取鞣質時，伴隨鞣質進入溶液中不能和膠原起不可逆結合的即不能鞣革的物質，叫做非鞣質。

非鞣質中包括糖、植物蛋白、酚性狀物質、有機酸、無機鹽、色素、樹膠和膠狀的物質。

糖類有葡萄糖、二糖（蔗糖）、戊糖、多縮戊糖（多糖

類)。在酸溶液中煮沸時，戊糖和多縮戊糖變成糠醛。此外尚有果膠（不具糖性質的多糖）。

植物蛋白類有植物蛋白質、含氮物質、生物鹼等。

酚性狀的非鞣質有兒茶素、去氫黃酮，在凝聚、氧化等的影響下，能變成鞣質，因此呈弱鞣性，此外尚有焦性沒食子酸、焦性兒茶酸等。

有機酸有醋酸、乳酸、草酸等。

無機鹽類有鉀、鐵或鋁的鹽類，其中鋁鹽較少。

在浸提已腐壞的植物時，非鞣質中還包含一部份木質素的衍生物。

3. 不溶物 主要包括：

(1) 木質微粒、樹皮殘屑、其他殘渣或泥沙。

(2) 可存在於溶液中或沉淀出的紅粉、鞣花酸、柯黎勒酸等。這些物質隨溶液濃度、溫度、電解質有無而改變其或存在於溶液中或由溶液中沉淀出來的狀態。

(3) 低分散的鞣質和非鞣質（如果膠、樹膠狀物質）在一定溫度和濃度條件下，也應作為不溶物。

水解類鞣質溶液中的沉淀，大部份是鞣質分子分解的產物，即鞣花酸和沒食子酸。

凝縮類鞣質溶液中的沉淀則由鞣質凝聚和氧化的各種產物所組成（如紅粉等）。

不溶物中一部份是難溶物質，主要由碳水化合物、果膠等所組成。另一部分（如紅粉）沉淀多少，往往隨溫度、濃度、電解質、鞣皮劑的新舊、製備情況及鞣液膠體化學性質而變化。

二、影響植物鞣質含量的主要因素

植物界中有數百種植物含有鞣質，有利用價值的不過幾十

種。單子葉植物很多都不含鞣質，但雙子葉植物中有許多科屬含鞣質特多，如豆科（荊樹、合欢）、紅樹科（紅茄冬、秋茄）、桃金娘科（桉樹）、薔薇科（紅根）等。

植物含鞣質多少，隨地區（雨量、氣溫、土壤）、生長條件（海拔高、季節、疏密、病腐等）、樹齡、採取部位（根、干、枝）、採取季節、運送方法（陸運或水運）、干燥條件等等而有不同。

不同地區條件是影響鞣質含量的主要因素，生長在不同緯度的紅茄冬，鞣質含量差異很大。例如在印度含35%；在菲律賓27.6%；在馬來亞30~40%；在我國海南島、雷州半島12~20%。

不同地區的內蒙落葉松樹皮鞣質含量變動於8~16%之間。

在同一生長條件下，對鞣質含量影響的主要因素是樹齡，通常中等年齡的較幼年或老年的植物鞣質含量為高，不同年齡磯松（*Staxice gmelini*）的鞣質含量如下表：

不同樹齡的根	鞣 質 %	非鞣質 %	純 度
嫩根	15.0	17.3	43
中等年齡的根	24.0	14.0	63
老根	16.6	27.4	38

隨着年齡增長，皮層木栓化以後，鞣質含量也有減低趨勢，例如蘇聯柵樹：

樹 齡 (年)	鞣 質 %	非鞣質 %	純 度
120	3.88	2.37	62
140	4.39	2.77	61
160	5.09	2.70	65
180	3.63	1.76	68

樹皮皮層厚薄不同，鞣質含量不同。不同部位樹皮鞣質含量也有差異。例如落葉松等樹皮：

(1) 不同皮層

樹 種	不同皮層	鞣 質 %	非鞣質%	純 度
落 葉 松	內 皮 層	5.2	11.65	37.3
	外 表 皮	13.6	5.2	72.4
秋 茄 (實生)	內 皮 層	27.1	12.8	67.8
	外 表 皮	12.1	6.9	63.8

(2) 不同部位

樹 種	不同部位	鞣 質 %	非鞣質%	純 度
落 葉 松	根 部	13.4	6.3	67.7
	干 部	8.0	7.7	50.8
	梢 部	9.1	8.1	52.8
紅 茄 冬	根 部	12.6	19.2	39.6
	干 部	19.7	15.3	56.3
	枝 部	19.9	12.4	61.6
相 思 樹	自根部起	-	-	-
	0—2 公尺	8.0	9.2	46.5
	4—6 公尺	7.2	9.0	44.4
	8—10公尺	5.2	8.0	39.4

生長在不同海拔高的巴當，其根莖的鞣質含量也不一样，在400公尺处鞣質含量为15%，在2,300~2,400公尺处鞣質含量为22.5%，中等高度的鞣質含量介於二者之間。

霉腐对鞣质含量有影响。落叶松树皮随霉腐程度不同，鞣质损失也不同。例如：

项 目	未 霉	室外放三月 已 霉	室外放置 霉 甚
鞣 质 %	15.15	13.56	12.44
纯 度	65.36	64.88	69.30

随着季节变化，植物鞣质含量也受到影响，特别在温带地区，四季分明，影响较为显著。例如酸模根，在一年中，鞣质含量变化如下：

日 期	鞣质%	日 期	鞣质%
6月14日	16.7	11月16日	24.4
8月2日	18.2	1月10日	25.0
9月13日	23.1	1月17日	28.2
10月15日	23		

干燥条件对植物鞣质含量影响也大。从下表可以看出巴当根的鞣质由于干燥条件不同，鞣质含量变化也不同：

干 燥 条 件	鞣质%
干燥优良	20.5
干燥不良	11.2
缓慢干燥	21.5
高温下快速干燥	9.6

同科不同种的植物鞣料，鞣质含量差异很大。例如山毛榉科的几种壳斗其鞣质含量如下：

樹 種	鞣質%	非鞣質%	純 度
麻 櫟	28.84	11.13	72.2
栓 皮 櫟	25.56	10.32	69.2
槲 櫟	5.13	3.24	60.8
棉 櫟	9.64	4.00	71.2
柞 櫟	9.60	5.60	64.4

以上材料說明植物鞣質含量受各種條件影響，變化很大。在工業上合理的加以利用，須有足夠的鞣質含量（一般是5%以上）。

隨着全國工農業生產的大躍進，我國栲膠工業也有了很大的發展，但與國家對栲膠產品的需要量比較還相距很大。為了解決栲膠的不足，根本辦法是在“大搞多種經營，發展副業生產”總的要求下，充分利用國內分布廣泛、蘊藏豐富的植物鞣料資源，普遍地大搞栲膠生產，土洋結合，就地取材，就地生產。

在利用鞣料植物以前，為了充分了解其鞣質一般含量，根據某些主要影響鞣質含量因素，採集試料進行適當的分析工作是十分必要的。只有這樣，才有助於判斷該種鞣料植物利用價值，才能提供建廠可靠資料。

三、植物鞣料採樣及分析方法

由於影響植物鞣質含量因素很多，因此在採集樣品時須注意下列各點：

(1) 採集試樣應備有採樣記錄^①，註明採集時間地點、

^①可參考中國科學院植物研究所“野生有用植物調查簡明手冊”科學普及出版社1958年8月版

採集條件、干燥方法等。

(2) 採集試樣時應同時採集標本(有花或果實) 2~3份, 以便鑑定。

(3) 採集試樣及標本應分別編號, 最好在標本上附同種試樣(樹皮或果壳等)一小塊。

(一) 採集方法

採集樹皮時, 可在立木胸徑以下或原木兩端(註明徑級、年齡)沿樹身一側剝取生皮3~4公斤, 採集果、葉或其他部份應註明採集時條件, 採得後, 須進行氣干, 注意防止發霉或淋濕。

採樣記錄表

年 月 日

樣 号	標本号	名 稱	科或屬名	採 集 條 件			
				地區	部位	樹齡	樹高

在採集試樣同時, 應在樹冠部分採摘具有花(或果實)及葉小枝(長25公分左右) 3~4份, 裝入標本夾, 枝上附標籤(4×4公分)一張, 註明標本号、樣号、名稱、地點、日期, 另在標本記錄表上詳細填寫下列各項:

標 本 号	_____	通 名	_____
地 點	_____	學 名	_____
習 性	_____	科 名	_____
產 地	_____		
高 度	_____		
葉	_____	採集人	_____
花	_____	日 期	_____
果 實	_____		

(二) 糞料分析方法

1. 定性分析

按照前述糞質分類，糞質與三價鐵鹽、甲醛和鹽酸、溴水等具有如下反應特性：

	沒食子類	兒茶類	混合類
1. 與三價鐵鹽顏色反應	藍、藍紫，藍黑	綠色	藍或紫黑
2. 與甲醚水鹽酸反應	不沉澱或部分沉澱 濾液加鐵矾液呈藍紫色	沉澱 濾液加鐵矾液無顏色反應	沉澱 濾液加鐵矾液無色或呈黑色
3. 在醋酸溶液中與醋酸鉛反應	完全沉澱或部分沉澱 濾液加鐵矾液呈藍紫色	無沉澱 濾液加鐵矾液呈綠色	沉澱或無沉澱 濾液加鐵矾液呈藍黑色
4. 遇溴水	生成可溶性溴衍生物，長期放置氧化後生沉澱	沉澱	沉澱
5. 與硫化鉍反應	沉澱	無沉澱	無沉澱

供分析試液中，每蛭應含糞質4克左右，試液制备方法詳見定量分析部份。

定性分析具體操作如下：

(1) 鐵鹽反應 取試液2~3毫升，加3~5滴1%鐵矾液。兒茶類糞質除荊樹、桉樹外，呈綠色反應，焦性沒食子類

鞣質同样除前述二种外，呈藍黑色反应。酚性質的非鞣質中（包括原兒茶素、去氫黃酮等）有鉄鹽存在时呈藍色反应。鞣質溶液与鉄鹽反应时，必須是中性的，因为强酸性会阻碍反应進行，弱酸性則呈綠色反应，弱鹼性則呈藍黑色反应，在檢驗鞣質时最好不用三氯化鉄，因为三氯化鉄的水溶液具有强酸反应的性質。

（2）甲醛和鹽酸反应 取50毫升澄清或過濾的近於分析濃度的試液，注入三角瓶中，加25毫升甲醛和鹽酸混合液，即10毫升濃鹽酸（1:1）与15毫升40%甲醛，或5毫升濃鹽酸与10毫升40%甲醛，瓶上接一迴流冷凝器，煮沸（微沸）30分鐘，注意其是否生成沉淀，此後，溶液冷却，過濾，取10毫升濾液加入10滴或1毫升1%鉄矾液及5克醋酸鈉（ CH_3COONa ），注意濾液中是否生成藍色或黑色环。在反应中兒茶素鞣質与甲醛及鹽酸共同煮沸後，全部被沉淀，而焦性沒食子鞣質在溶液中僅局部被沉淀。濾液与鉄矾液呈顏色反应。

檢驗鞣皮剂时，在溶液中原兒茶素鞣質含量如少於25%，有亞硫酸纖維素存在时，則不生成沉淀，如在其中加入1克鞣素，則可全部沉淀。

（3）与溴水反应 加幾滴醋酸与2~3毫升澄清近於分析濃度（每妍約含鞣質4克）試液中，然後逐滴加入溴水（1妍中含4~5克溴），直至試液中有明顯的溴味为止。反应时原兒茶素鞣質立即生成沉淀，焦性沒食子鞣質生成可溶性溴化物，溴化物常在放置很久之後，由於鞣質氧化，才下降为沉淀，因此，不应只藉助於沉淀的有無加以論斷。过多的溴会阻碍鞣質沉淀，因其生成可溶性化合物。

亞硫酸化鞣皮剂中的鞣質或在溶液中有亞硫酸纖維素，同样会阻碍沉淀的生成。

(4) 在醋酸溶液中与醋酸鉛反应 加10毫升10%醋酸溶液於5毫升分析濃度的試液中，再加5毫升10%醋酸鉛溶液。焦性沒食子鞣質全部或部分生成沉淀，原兒茶素則存留於溶液中。加10滴10%鉄矾液及0.5~1克固体醋酸鈉於澄清溶液或濾液中（如有沉淀出現，須過濾），不須動搖容器，观察溶液顏色。如檢驗的鞣皮剂中滲有亞硫酸化鞣料浸膏時，加入醋酸鉛，將產生硫酸鉛的沉淀。

(5) 硫化銨反应 加2~3滴濃硫酸於25毫升2.5%試液中，煮沸1~2分鐘，冷却後，加入5克食鹽，放置5~10分鐘。過濾，取15毫升水，加10~15滴硫化銨及2~3毫升濾液。焦性沒食子鞣質及荊樹，按樹鞣質遇硫化銨生成不同色澤沉淀，所有其他的兒茶類鞣質則不生成沉淀。

2. 定量分析

測定鞣料或鞣皮剂中鞣質含量方法很多，目前公認的方法是皮粉法。按照對測定非鞣質方法的不同，又可將此法分为過濾法和振盪法兩種。對固体植物鞣料、鞣皮剂（固体或液体的），均可采用同一分析方法進行分析。

上述兩種方法，主要測定以下項目：①不溶物——溶液中全固物減去過濾後可溶物；②非鞣質——溶液經皮粉吸收其中鞣質，過濾後所得濾液；③鞣質——由可溶物中減去非鞣質所得剩餘物。

分析所用皮粉由專門機構供应，要求規格有統一規定。

上述兩種分析方法結果不一致，但有下列關係：100振盪法=110過濾法

分析方法主要分为制备試料、浸提、浸提液冷却及分析四部份。現將固体植物鞣料分析步驟分述如下。

(1) 制备試料 先將鞣料(樹皮或木材一果壳等)放在磨碎机上加以磨碎,並用2~3公厘篩孔的篩子篩選。

磨碎以後,全部試料称量一次,再用2公厘篩孔的篩子篩選一次,將不同粗細兩部份分別称量,計算其重量百分比,以後每次分析样品时,須按照不同重量的百分比称取。

如水份过大,粉碎困难时,可在60°C以下進行干燥。鞣料如在磨碎时發熱,進行分析前,放在室溫下放置幾小时(最好放置过夜)。

(2) 試料水份的測定 分析鞣料时,应測定分析水分(即在進行分析时的水份)及实际水分(即在取样时的水份)。

分析水份的測定:在預先干燥並称量过的具盖的玻璃(或金屬)称皿中(皿直徑4~6公分,高2.5~3公分),称取試料1~1.5克,將皿放入恆溫干燥箱中(皿盖揭开放在一旁)於130°C干燥30分鐘,取出後,將皿盖盖上放在干燥器內,冷却30分鐘,称重,重行放入恆溫箱干燥15分鐘,冷却再称重,至恆重为止。

如沒有能把溫度很好控制在130°C的电熱干燥箱,可在100~110°C下進行干燥,第一次干燥3小时,以後每干燥1小时称一次,直至恆重。

試料中分析水分%(X)按下式計算:

$$X = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

A_0 ——称取气干試料重,(克)

A_1 ——干燥以後試料重(克)

实际水份的測定;盛約500克样品於磁或鉄盤中,在工業天秤上称至0.1克,放至气干状态,称重以後將全部試料進行,

磨碎，測定其氣干後分析時的水分。

實際水分% (X_1) 按下式計算：

$$X_1 = \left[A + \left(X \times \frac{100 - A}{100} \right) \right] \times 100\%$$

X ——分析水分%

A ——氣干時失去水分%

$$A = \frac{H - H_1}{H} \times 100$$

H ——未經氣干前試料重(克)

H_1 ——經過氣干後試料重(克)

例如： $A = 10$ $X = 9.4$

$$\text{則 } X_1 = \left[10 + \left(9.4 \times \frac{100 - 10}{100} \right) \right] \times 100\% = 18.5\%$$

(3) 供分析用浸提液的製備 分析植物鞣料須先行浸提，然後配製成一定體積的供分析用的溶液。目前各國所用浸提設備及浸提液製備方法大約有下述幾種：

① 全蘇皮革、靴鞋及鞣皮劑生產統一檢驗方法 此法係用金屬浸提器(圖1)進行浸提，可用於從木材、樹皮中提取鞣質。全部由燒瓶1、具有三通管浸提器2，開關4，蒸汽管5，回流管6，可以移動玻璃蓋7，與7緊聯的冷凝器8所組成。回流管6藉助於膠塞接在1號燒瓶上，出液管3套上一根具有螺旋夾的膠皮管。全套設備應保溫良好。可用電爐或其他加熱器(如酒精燈等)加熱。

在浸提器容許範圍內稱取試料(注意試料濕潤後體積膨大)用少量熱蒸餾水濕潤後，移入浸提器中，燒杯中剩下的試料用一小塊棉花拭下，並將棉花散開放在浸提器內試料上面，試料轉入後用50毫升熱水洗燒杯，為了避免堵塞迴流管及開關，在裝入試料之前可放一小塊棉花在浸提器底部。

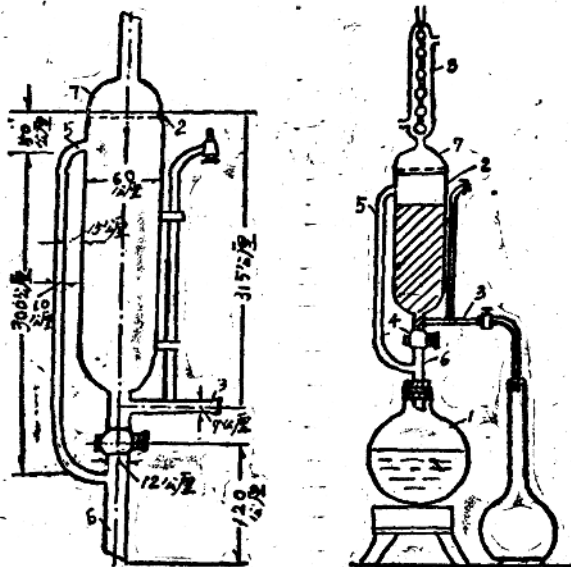


圖1 金屬浸提器

1. 燒瓶; 2. 浸提器; 3. 出液管; 4. 開關; 5. 蒸汽管;
6. 迴流管; 7. 玻璃蓋; 8. 冷凝器。

裝完後，接上具有膠塞的迴流冷凝器，加入 900 毫升熱蒸餾水於燒瓶 1 中聯上浸提器迴流管 6，關上開關 4 並夾住出液管 3 上夾子，加熱至沸，經 45~60 分鐘，浸提器中試料已完全受熱。此後，繼續加熱，放開出液管 3 上夾子，在 2 小時內收集 500 毫升浸提液。燒瓶 1 的蒸汽經過蒸汽管 5，在冷凝管內冷卻後，經過試料層及流經出液管 3，滴入受器中，浸提溫度須近於 100°C 。

2 小時後，夾上出液管 3 上的夾子，打開開關 4，繼續任

其浸提幾小時。浸提液經過開關4流入燒瓶1，注意調節加熱溫度，使500毫升液体在1小時半內蒸餾完畢流經浸提器。加熱燒瓶1可用電爐或加熱器。

浸提完了以後，使浸提器中液体經開關4流入燒瓶1，與第一次浸提的500毫升浸液在1研量瓶中混合，冷卻，加蒸餾水配至1研。

除上述方法外，原料尚有其他浸提方法，如將葉、果實、莖桿等放在特定的浸提器中預先冷浸然後再進行熱浸。特定的浸提器(圖2)由玻璃、銅或磁的燒杯1(燒杯大小以裝好原料浸提時不致溢出為度)，結上紗布的鐘形漏斗2，虹吸管3，受器4及水浴組成。玻璃漏斗放在杯中，杯內預先放上一層1公分厚的細砂或玻璃

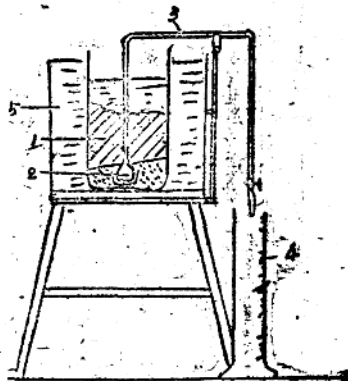


圖2 特定浸提器

1. 燒杯； 2. 鐘形漏斗；
3. 虹吸管； 4. 受器； 5. 水浴。

毛，然後再加上一層砂或玻璃毛蓋着漏斗的頸部。將燒杯放入水浴中。燒杯內裝入稱量過的試料。為了避免在操作時損失試料，可預先用水浸濕，然後再加入適量的水，水以淹沒全部試料為度。放置任其浸漬約16小時(不少於12小時，不多於18小時)。

冷浸完了以後，用虹吸法吸100毫升入受器4，將水浴加熱到45~50°C，繼續按照下述步驟浸提。加入熱至45~50°C蒸餾水100毫升，浸漬20分鐘，將浸液很快吸入受器，重行浸提三次後，將水浴溫度迅速升至沸點，如上法繼續浸提，每次浸