

GUO WAI
KAO JIAO JI SHU

国外 栲胶技术

中国林业科学研究院科技情报研究所主编

中国林业出版社

国外栲胶技术

中国林业科学研究院科技情报研究所主编

中国林业出版社

编写人

第一章 李树苑 (原中国林业科学研究院科技情报研究所)

第二、五章和第六章第一节 肖尊琰 (中国林业科学研究院林产化学工业研究所)

第三章 钟星荣 (四川省林业科学研究所)

第三章第二节云杉树皮单宁和第四章 孙达旺 (南京林产工业学院)

第六章 李丙菊 (原广西壮族自治区林业科学研究所)

第六章第三节锅炉用水的处理和热交换器用水的处理 马自超 (南京林产工业学院)

定稿人

肖尊琰

吴一鸣 (陕西省商洛栲胶厂)

李树苑

抄稿人

江水仙 (安徽省霍山林化厂)

国外栲胶技术

中国林业科学研究院科技情报研究所主编

中国林业出版社出版 (北京朝内大街130号)

新华书店北京发行所发行 农业出版社印刷厂印刷

787×1092毫米 32开本 14.875印张 278千字

1981年12月第1版 1981年12月北京第1次印刷

印数 1—1,400册

统一书号 15046·1013 定价 1.55元

前 言

本书是在查阅国外近280年（特别是近30年）来有关文献资料的基础上，经过归纳整理、分析研究，集体编写而成。在编写过程中，共整理文摘索引约5000条，复制收集原文文献约400篇，组织翻译文章约150篇（包括13个语种，80多万字）。

书中重点介绍了国外栲胶生产科学技术的发展历史、现状、水平、趋势和几个典型国家的概况；栲胶原料的分布、特性和采收贮存方法；单宁组分和化学结构等理论研究的最新成果；栲胶生产的工艺设备和改进产品质量的技术；原料和产品的标准、规格和分析检验方法；栲胶的用途及进展；并附有国外单宁植物名录、主要科研机构名称、主要出版物目录和各章参考文献等。

在编写过程中得到林业部林产工业局李义泮同志和各编写、审校者所在单位的大力支持；中国科学院植物研究所和云南省植物研究所唐耀同志协助校译单宁植物名录；外交部、中共中央对外联络部、北京外国语学院、外文出版发行事业局、北京林学院、东北林学院、南京林产工业学院、中国林业科学研究院林产化学工业研究所、热带林业研究所、四川省林业科学研究所、浙江省林业科学研究所、林业部林产工业设计研究院、牙克石木材加工栲胶联合厂、和陕西省商洛栲胶厂等15个单位的46位同志协助翻译文献资料，在此一并致谢。

由于我们水平有限，缺点错误难免，望读者批评指正。

编 者

1979年8月

目 录

第一章 总论	1
一、栲胶技术的发展史	1
(一) 单宁植物直接利用时期(2) (二) 栲胶生产初创时期(2)	
(三) 栲胶生产发展时期(4)	
二、栲胶技术的现状和展望	11
(一) 树皮类栲胶产量回升, 粉状栲胶比重增大(13) (二) 进一 步提高栲胶质量, 实现三化和综合利用(14) (三) 扩大栲胶应用 领域(17) (四) 单宁化学理论研究取得进展(17)	
三、三种类型的国家	21
(一) 生产出口国(22) (二) 生产自给国(24) (三) 进口消 费国(27)	
附表1 一些国家的主要科研机构	29
附表2 国外主要出版物	31
主要参考文献	32
第二章 栲胶原料	36
第一节 栲胶原料的分类与分布	37
一、栲胶原料的分类	37
二、栲胶原料的分布	38
第二节 几种重要的栲胶原料	42
一、树皮类	42
(一) 荆树(42) (二) 落叶松(51) (三) 云杉(54)	
(四) 柳树(56) (五) 耳状决明(58) (六) 红树(60)	
(七) 桉树(62) (八) 木麻黄(63)	
二、木材类	64

(一) 栗木 (64)	(二) 坚木 (67)	(三) 栎木 (69)	
三、果壳、果实类			71
(一) 橡碗 (71)	(二) 柯子 (76)		
四、根叶类			78
(一) 高山蓼 (78)	(二) 酸模 (82)	(三) 漆叶 (83)	
第三节 栲胶原料的采集与贮存			85
一、树皮的采剥与贮存			85
(一) 树皮采剥 (85)	(二) 树皮装运 (87)	(三) 树皮验收 (88)	
(四) 树皮贮存 (88)			
二、根茎的采收与贮存			89
(一) 采收与干燥 (89)	(二) 贮存方法 (90)		
第四节 栲胶原料的比较与引种栽培			91
一、栲胶原料的比较			91
二、优质单宁植物的引种栽培			92
附表 国外单宁植物			95
参考文献			109
第三章 单宁化学			121
第一节 水解类单宁			122
一、栗木和栎木单宁			123
(一) 组分的分离和提纯 (123)	(二) 单宁组分的化学结构和理化特性 (124)		
二、橡碗单宁			135
(一) 组分的分离和提纯 (136)	(二) 橡碗单宁组分的化学结构和理化特性 (137)		
三、柯子单宁			152
(一) 柯黎烈酸 (153)	(二) 柯黎烈鞣花素酸 (156)	(三) 鞣料云实鞣花素 (157)	
(四) 柯子素 (157)	(五) 1, 3, 6- β -三葡萄糖基葡萄糖 (158)	(六) 1, 2, 3, 4, 6- β -五葡萄糖基葡萄糖 (159)	
四、中国五椏子单宁			160
第二节 凝缩类单宁			161

一、黑荆树皮单宁	162
(一) 与单宁共存的黄酮类单体 (163)	
(二) 黑荆树皮单宁的缩合体 (167)	
二、坚木单宁	171
三、云杉树皮单宁	176
第三节 单宁的生物合成	182
参考文献	184
第四章 栲胶生产技术	200
第一节 生产工艺及设备	200
一、浸提	200
(一) 罐组的罐数和浸提次数 (200)	
(二) 浸提因素及计算 (207)	
(三) 原料的浸提 (212)	
(四) 浸提设备 (215)	
二、蒸发	220
(一) 4 种常用蒸发器的比较 (220)	
(二) 其他型式蒸发器 (225)	
(三) 蒸发操作的自动控制 (226)	
(四) 二次蒸汽的压缩利用 (227)	
(五) 蒸发器的防垢除垢 (229)	
三、干燥	232
(一) 喷雾干燥 (232)	
(二) 薄膜干燥器的改进 (235)	
(三) 粒状与碎块状栲胶的生产 (236)	
(四) 包装袋形状 (237)	
四、物料贮运、粉碎、除铁及计量	238
(一) 原料与成品的贮存及运输 (238)	
(二) 原料粉碎 (240)	
(三) 电磁除铁 (242)	
(四) 生产计量 (242)	
五、原料加热预处理	245
六、废渣的处理	246
(一) 废渣压榨及干燥 (246)	
(二) 废渣的利用 (247)	
七、栲胶设备金属材料的选择	250
第二节 栲胶质量及其改进	255
一、化学添加剂浸提与处理	256
(一) 亚硫酸盐浸提 (256)	
(二) 亚硫酸盐处理 (264)	
(三) 酸、碱及其他盐类的浸提和处理 (270)	
(四) 合成单宁	

及表面活性剂的浸提和处理 (274)	
二、栲胶溶液的物理和物理化学方法处理	277
(一) 澄清净化法 (277)	
(二) 离子交换处理 (279)	
(三) 超声波处理 (281)	
三、栲胶溶液的微生物处理	282
四、提高栲胶纯度	283
(一) 用含氮的有机碱提高纯度 (283)	
(二) 沉淀法提高纯度 (284)	
(三) 渗析法 (284)	
五、减少栲胶内铜、铁杂质影响	284
六、栲胶的改性处理	285
(一) 复鞣及填充用的树脂型鞣剂 (286)	
(二) 甲醛与对氨基苯磺酸改性栲胶 (286)	
(三) 单独鞣制用的改性柯子栲胶 (287)	
(四) 甲醛及氨改性的脱离子栎木栲胶 (287)	
(五) 阳离子活性栲胶 (287)	
(六) 两性栲胶 (287)	
七、栲胶的防霉处理	288
参考文献	290
第五章 标准、规格和分析检验方法	305
第一节 栲胶原料和栲胶标准或规格	305
一、栲胶原料标准	305
(一) 印度标准 (IS) (305)	
(二) 土耳其碗壳与碗刺标准 (TS1016—1971) (306)	
(三) 苏联标准 (ГОСТ 1974) (309)	
二、栲胶标准或规格	310
(一) 荆树皮栲胶标准或规格 (311)	
(二) 云杉树皮栲胶标准 (312)	
(三) 坚木栲胶规格 (313)	
(四) 栗木栲胶规格 (313)	
(五) 栎木栲胶标准 (315)	
(六) 橡碗栲胶规格 (315)	
(七) 柯子栲胶标准 (316)	
第二节 栲胶原料和栲胶的分析检验方法	316
一、单宁分析	316
二、国际公认的单宁分析方法	319
三、其他的单宁分析方法	326

四、栲胶原料和栲胶的分析检验	333
----------------------	-----

- | | | | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| (一) 试样抽取 (333) | (二) 样品制备 (334) | (三) 分析条件 (336) | (四) 测定方法 (337) |
|----------------|----------------|----------------|----------------|

参考文献	353
------------	-----

第六章 栲胶的应用

	366
--	-----

第一节 制革用鞣皮剂

	366
--	-----

- | | |
|---------------------|-----|
| 一、快速鞣及其对栲胶的要求 | 367 |
|---------------------|-----|

- | | |
|--------------------|-----|
| 二、植物鞣与联合鞣的机制 | 370 |
|--------------------|-----|

第二节 木工单宁胶

	372
--	-----

- | | |
|-----------------|-----|
| 一、单宁胶制作机理 | 375 |
|-----------------|-----|

- | | |
|------------------|-----|
| 二、单宁胶的制作方法 | 377 |
|------------------|-----|

- | | |
|---------------------|-----|
| 三、各种单宁胶的配方与应用 | 377 |
|---------------------|-----|

- | | |
|--------------|--------------|
| (一) 配方 (377) | (二) 应用 (383) |
|--------------|--------------|

- | | |
|-----------------------|-----|
| 四、荆树单宁—淀粉胶及单宁清漆 | 385 |
|-----------------------|-----|

- | | |
|---------------------|-----|
| 五、单宁胶存在的问题与展望 | 388 |
|---------------------|-----|

第三节 水、废水(或污水)和废气处理剂

	389
--	-----

- | | |
|-----------------|-----|
| 一、锅炉用水的处理 | 390 |
|-----------------|-----|

- | | | |
|------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| (一) 栲胶在锅炉水处理中的作用 (390) | (二) 在锅炉水运行条件下单宁的稳定性 (393) | (三) 锅炉水处理用栲胶的品种、用量和配方 (395) |
|------------------------|---------------------------|-----------------------------|

- | | |
|-------------------|-----|
| 二、热交换器用水的处理 | 396 |
|-------------------|-----|

- | | | |
|------------------------|--------------------------|-----------------------|
| (一) 各种栲胶阻凝防垢剂的性能 (396) | (二) 栲胶阻凝防垢剂的最佳操作条件 (398) | (三) 改性栲胶用作防锈防垢剂 (398) |
|------------------------|--------------------------|-----------------------|

- | | |
|------------------|-----|
| 三、废水或污水的处理 | 400 |
|------------------|-----|

- | | | | | |
|----------------------|---------------------------|---------------------|------------------|------------------------|
| (一) 处理含聚乙烯醇的废水 (400) | (二) 除去废水中微量汞和废气中微量氢 (401) | (三) 改性栲胶处理贫氧水 (402) | (四) 处理染料废水 (402) | (五) 处理含有表面活性剂的废水 (403) |
|----------------------|---------------------------|---------------------|------------------|------------------------|

- | | |
|---------------|-----|
| 四、废气的处理 | 403 |
|---------------|-----|

- | | |
|----------------------|---------------|
| (一) 脱除无机硫(硫化氢) (403) | (二) 脱除有机硫(硫醇) |
|----------------------|---------------|

第四节 石油钻井泥浆处理剂	409
一、泥浆处理剂在钻井泥浆中的作用	411
二、泥浆处理剂使用的栲胶品种及其使用方式	412
三、泥浆处理剂的制备方法 with 性能	413
第五节 矿石浮选剂	417
一、分离萤石-方解石	419
二、浮选锰矿	421
三、浮选重晶石	422
四、分离白钨矿中的方解石	423
五、分离氧化铁及硅石	424
六、分离硫化物矿	428
七、分离钨铁矿、锡石和花岗岩	430
八、提取锗	430
九、栲胶在选矿中无污染问题	431
第六节 金属防护涂料	432
一、栲胶制锈转化型涂料	434
二、有色金属的防护	438
第七节 建筑工程用栲胶化学薄浆	439
第八节 栲胶提制色素、药物及其他	442
一、提制色素	442
二、提取维生素P	444
三、配制特效牙膏	445
四、试制新避孕药	445
五、其他	446
参考文献	446

第一章 总 论

栲胶是一种重要的林产化工产品。它是用富含单宁的植物经化学加工制成的。单宁主要指植物中含有的能使生皮成革的成分，由 索根 (Soguin Ann.de Chemic) 杂志于 1796 年首次报道。现代定义是，广泛分布于植物界，其水溶液收敛性强，遇蛋白质、醋酸铅、石灰、生物碱等生成不溶性沉淀，具有鞣皮作用，遇氯化亚铁由黑色变绿色的物质。

栲胶原料品种繁多，在地球的热、温、寒三带都有分布。据调查，世界上含单宁植物有 600 多种，其中单宁含量较高的（12% 以上）约有 300 种，已用作栲胶生产的原料的约有 50 多种，最常用的约 20 种。

栲胶主要用于制革。在工业上还用于石油钻探、矿石浮选、锅炉水处理、金属防护、木材胶合、陶瓷与水泥减水、建筑材料加固、色素提取、纤维染色、墨水生产等；在农业上用于促进种子发芽、抑制植物病毒、加速牲畜生长、渔网和船帆处理；此外，栲胶还用于环境保护（处理废水、废气），医药卫生，化工分析等许多方面。

一、栲胶技术的发展史

栲胶生产在国外已有 100—120 年的历史。十九世纪创始于美国和西欧，二十世纪以来转以非洲、拉美和中欧一些国家为主。但有关栲胶的利用和理论研究，英国、西德、美国、日

本至今仍处于领先地位。根据国外栲胶技术的发展历程，可大致划分为以下几个时期。

（一）单宁植物直接利用时期

早在古代，人类就将某些植物直接用于鞣皮、医药或作染料，但作为栲胶生产，则主要是伴随鞣皮技术的发展而开始的。在德国北部纪元前已掌握了植物鞣皮的方法；从埃及古墓发掘的壁画中，了解到纪元前 1450 年已有了植物鞣皮技术。到十七、十八世纪，家庭或作坊鞣皮手工业使用的单宁植物，多属就地取材。英国、德国、奥地利主要使用本国的栎树皮。后因栎树皮采集越来越困难，所以，推动人们去发掘利用其他单宁植物资源。早在 1710 年霍华德（Howard）就指出：栎树除树皮外，其木材、果、叶都可用来鞣皮。继而，漆叶和云杉、柳树、赤杨等的树皮以及栗木先后被利用。当时，是把单宁植物破碎后，撒在生皮上或与生皮一起用水浸泡来直接进行鞣皮，这是栲胶生产漫长的胚胎期。在皮革工业出现前，世界各国都处于这一阶段。

（二）栲胶生产初创时期

英国产业革命后，在十九世纪逐渐形成了皮革工业，植物鞣料的需要量也相应增加，为缩短鞣皮时间，开始采用鞣液鞣法，即将单宁植物先用水浸提制成鞣液再用来鞣革，从而出现了早期的栲胶生产。

这一时期，为保证皮革工业和栲胶生产的原料供应，欧洲一些国家开展了资源调查、建立基地和扩大进口三方面的工作。1872 年德国发表的《植物鞣料分类》中，鞣料植物为 250 种，比 62 年前（即 1810 年）的 135 种增加近一倍。与此同时，对广泛使用的栎木研究得更加深入，从造林、更新、经营，到林龄、水分、剥皮季节、剥皮部位和单宁含量的关系等等，都

作过大量的工作。德国、法国、奥地利，特别是德国在奥得河地区，经营的栎木鞣料专用林一度得到可观的发展，并曾收归国有。这是当时世界上最早建立的栲胶原料基地。但到十九世纪末二十世纪初，因希腊和土耳其的橡碗，西印度群岛的红树皮，印度、缅甸和澳大利亚的柯子，中国和日本的五倍子，以及美国的漆叶和铁杉树皮等大批向欧洲出口；澳大利亚的荆树皮和南美的坚木栲胶也在欧洲和美国开始上市，欧洲一些国家的栲胶生产越来越多地使用了进口的原料，原有栲胶原料基地终因经营利润微薄，进口栲胶原料物美价廉而衰退。

1803年已有用栎树皮液体栲胶鞣革的记载。1823年澳大利亚曾以每吨50英镑的高价向英国出售过膏状荆树皮栲胶。1832年美国取得用栎树皮栲胶鞣革的专利。此后，栲胶生产在美国兴起并推广到西欧。十九世纪中期，美国先后介绍过格贝尔斯特（Gberst）的树皮液体栲胶制法，琼斯（Jones）或艾尔伦（Irring）的提取栲胶用的水压机和栎木、栗树皮、栗木、铁杉树皮等栲胶。1872年美国弗吉尼亚某厂采用一种新设备用栎树皮生产了栲胶。这一设备引起了英国、法国、德国、奥地利等国的注意。1882年科尔劳施（Kohlrausch）博士取得用渗析法制取单宁酸的专利。在此之后，德国楚普利姆栎木栲胶厂、奥地利云杉树皮栲胶厂、法国的第一家栲胶厂、德国汉堡奥特恩森（Ottensen）云杉树皮栲胶厂和1889年巴拉圭卡萨德港（Puerto Casada）的坚木栲胶厂等相继见报。其他品种（如荆树皮、漆叶、柯子、红树皮、橡碗等）的栲胶也先后有所报道。

当时的栲胶生产已采用粉碎、浸提和蒸发三段式工艺。粉碎使用简易的机械；浸提主要使用木桶，后出现铜制浸提罐，还报道过梨形可转动和加热的浸提罐，以及同时进行粉碎浸提

的设备等；溶液的蒸发早期曾利用太阳热，后改用热空气或蒸汽作热源，所得产品品种单一（液体、固体两种），质量也差（色深、难溶、杂质多）。科学研究的主要课题是：探讨浸提因素（如温度）对单宁得率的影响，以确定适宜的浸提条件，提高单宁得率。

（三）栲胶生产发展时期

到十九世纪末二十世纪初，随着皮革工业的继续发展，特别是两次世界大战期间，军用皮革需要量急剧增加，推动栲胶生产进一步成长。国外栲胶生产的增长，在1920年左右出现第一次高峰，年产量估计达40万吨；1950年左右出现第二次高峰，约65万吨（见图1—1）。各国栲胶年消费量，1951年美国为15—19万吨，1955年苏联为6—7万吨，1951年英国、法国、意大利、西德、日本等国各为3—5万吨（见表1—3）。到五十年代前期，生产仍然不能满足需要，1955年美国曾有人预言，世界对栲胶的需要还将继续增长；苏联在五十年代末，按皮鞋产量估计的栲胶年需要量为8—9万吨，实际年产量不过6—7万吨。

发现优质原料，建立可靠的原料基地，始终是发展栲胶生产的关键。二十世纪以来，橡椀、栗木、坚木、荆树皮成为国外四大主要栲胶原料。土耳其和希腊的大鳞栎是生产优质栲胶原料橡椀的树种。二十世纪初，土耳其的橡椀生产贸易达到极盛时期，年产橡椀7—8万吨，主要出口英国和德国，以后由于手工采摘繁重，收集麻烦，生产减少，但至今仍享有盛誉。其余三种原料生产的栲胶，1940年国外需要量曾达35.8万吨，1950年49.6万吨（见表1—2）。美国、法国、意大利、西班牙等国利用本国栗木生产栲胶。栗木栲胶的年产量，美国在二十世纪初达到过12万吨，法国在1940年达到过10万吨，法国在

三十年代还为发展栲胶生产建立过栗木小林区，但两国栗木资源先后遭到了病害与过伐的破坏。南美阿根廷和巴拉圭有大面积坚木天然林，先经英、美投资，后由本国经营，被开发利用。第二次世界大战前，坚木栲胶年产量跃居世界第一位，约达 20 万吨，90% 出口。但也因坚木资源缩减，产量下降。在 4 种主要栲胶原料中最成功的是荆树，特别是黑荆树。人工栽培的黑荆树 7—8 年成材，木材可以利用，树皮含单宁 40% 以上，所生产的栲胶颜色浅，鞣性好（渗透快、结合牢、革丰满），质量高而稳定，为国际公认的优质栲胶原料。黑荆树原产于澳大利亚，1863 年由英国人引种南非，1903 年德国人又引种于肯尼亚，此后发展到坦桑尼亚和罗得西亚等国。五十年代前后，世界荆树林面积达到 40 万公顷，其中南非 23.6 万公顷，当时由于栲胶供应短缺，巴西和印度扩大引种（1960 年左右，巴西达 4 万公顷，年产栲胶 1 万吨；印度 2 万公顷），摩洛哥、马达加斯加、乌干达、印尼、菲律宾，甚至日本和美国也都先后引种。1957 年，南非、肯尼亚、坦桑尼亚、罗得西亚 4 国的荆树皮栲胶产量为 14.2 万吨，其中南非 10.5 万吨（不包括出口树皮 5 万吨），产品输往 60 余国。1960 年荆树皮及其栲胶的国际贸易量，已由二十世纪初的第七位跃居第一位。苏联于十月革命后开始建立栲胶工业，为解决原料问题，从 1937 年起一直在进行研究，但因气候寒冷，重点发展草本植物高山蓼，种植园面积已有 5000 多公顷，并已用于生产。波兰等国也曾开展草本植物的种植试验。印度为发展本国的栲胶生产，除种植黑荆树外，还发展了耳状决明小乔木林等。不难看出，随着原料基地的变化，栲胶生产中心已由北向南转移到南非、阿根廷和中欧一些国家。西欧和美国依靠进口栲胶的比重越来越大。

在这一时期，栲胶技术有了进一步提高。针对早期产品单

宁得率低、颜色深、难溶解和杂质多等缺陷，国外曾不断试用各种化学、物理、生物学的方法来提高单宁得率和产品质量。其中最主要的是亚硫酸盐法。1897年南美采用亚硫酸盐处理坚木栲胶，生产出优质冷溶栲胶。1941年德国人将亚硫酸盐用于云杉树皮浸提，使单宁得率提高15%，此法后来推广到欧洲许多云杉树皮栲胶厂和其他凝缩类（如落叶松、柳树和栎树皮等）栲胶厂。其次是澄清净化法，法国的栗木栲胶，因含不溶物太多，原来只能用于染丝，经此法处理后才大量用于鞣革。为了适应生产工艺的改进和生产效率的提高，浸提从2罐组发展到8罐组；罐内增加了转动螺旋、蒸汽套管，还添装了附加转液泵、过滤器等新结构或设备，形成了以固定式金属结构罐组为主的浸提工艺；浸提罐材料改用不锈钢，解决了栲胶含铜离子影响鞣革质量的问题；蒸发干燥改为使用双效或三效真空蒸发器、薄膜蒸发器和喷雾干燥器等。产品的品种也有扩大，开始生产粉状、粒状栲胶；坚木栲胶已有热溶、冷溶、半冷溶和脱色半冷溶等数种产品。

伴随皮革工业的发展，十九世纪下半叶，欧美一些国家以皮革化学家协会、皮革科研单位或有关大学为中心，开展了栲胶科学研究工作。如美国，1862年成立协会，1908年协会制定出单宁分析方法，1906年创办协会杂志并成立协会研究室，1924年还在辛辛那提大学设立了鞣料及皮革化学研究室。又如苏联，以中央皮革研究所为中心开展栲胶科研工作，从1932年起至今经常召开各种会议。为了加强皮革科研工作（包括研制统一的单宁分析鉴定方法）和交流情报，一些国家曾先后两次组成国际皮革化学家协会。第一个国际协会（IALTC）（1892—1914年），在几个国家设有分会，出版过协会志《Collegium》（德文）。第二个国际协会（SLTC）成立于1917年，1925年

表 1—1 树胶技术发展史简表

年 代	背 景	原 料	生 产	理 论
一17世纪	欧洲文艺复兴 (15—16世纪) 发现美洲新大陆 (1492, 哥伦布) 英国产业革命 (1733—1829) 纺织用飞梭 (1733, 凯伊) 蒸汽机 (1769, 瓦特) 美国独立 (1776) 法国资产阶级大革命 (1789)	植物鞣料鞣皮 (纪元前) 栎树皮鞣皮 (1700) 漆叶鞣皮 (1766) 云杉树皮鞣皮 (1795) 柳树皮鞣皮 (1809) 赤杨皮、红树皮鞣皮 (1810) 《植物鞣料及其使用价值》 (1810, 135种)	 栎树皮液体鞣胶 (1803) 澳大利亚荆树皮膏状鞣胶出口英国 (1823)	鞣花酸单体分离 (1818, 布拉克涅特)
19世纪	火车 (1829, 史蒂芬孙)	云实鞣皮 (1847)	栎树皮鞣胶专利 (1832, 美国)	