

森林工业技术知识丛书

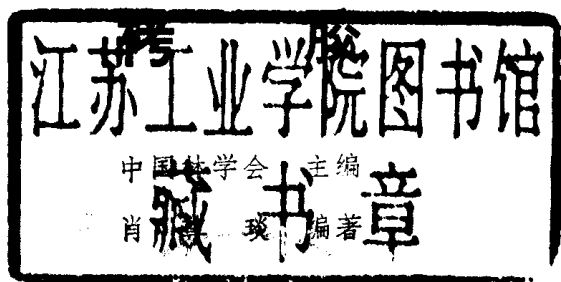
栲 胶

中国林学会 主编

肖 尊 琰 编著

中 国 林 业 出 版 社

森林工业技术知识丛书



中国林业出版社

森林工业技术知识丛书

栲 胶

中国林学会 主编

肖 尊 琰 编著

中国林业出版社出版(北京西城区刘海胡同7号)
新华书店北京发行所发行 河北遵化县印刷厂印刷

787×1092毫米32开本 6.75印张 137千字

1988年3月第1版 1988年3月第1次印刷

印数 1—2,500册 定价 1.35 元

ISBN 7-5038-0194-8/TB·0045

目 录

开头语.....	1
一、栲胶的组成、性质与利用.....	3
栲胶的组成.....	4
栲胶的性质.....	14
栲胶的利用.....	34
二、生产栲胶用的原料.....	54
黑荆树.....	55
落叶松.....	62
油柑.....	65
木麻黄.....	66
杨梅.....	68
槲树.....	70
栓皮栎、麻栎和大鳞栎.....	70
红根.....	75
坚木.....	76
栗木.....	77
三、栲胶的加工技术.....	89
备料.....	92
单宁的提取.....	105
浸提液的蒸发.....	129
栲胶半成品的净化与改性.....	146
固体栲胶的制造.....	156

废水处 理.....	174
废弃物利 用.....	178
四、栲胶质量标准与检验方 法.....	183
栲胶 标准.....	184
检验方法.....	184
栲胶 质量.....	193
附录 I 中华人民共和国国家标准——栲胶原料 与产品的检验方 法.....	195
附录 II 栲胶 标准（国家标准）.....	209

开 头 语

栲胶是林产化学工业主产品之一，是一种重要的化工原料。它在制革、石油、交通、矿业、化工、印染等行业中分别用作鞣皮剂、稀释剂、除垢剂、抑制剂、沉锆剂、防蚀剂、匀染剂、固色剂等。目前，制革用量最多，其次是石油，二者约占栲胶总量的70%左右。

栲胶的主要成分是单宁，由含单宁较多的植物原料提制而成，为了便于区分和使用，常冠以原料名称，如橡栲胶、落叶松栲胶等。按照单宁的分类，把栲胶区分为凝缩类和水解类两大类，前者以坚木栲胶为代表，后者以栗木栲胶为代表。由于性质的不同，栲胶的加工方法、利用途径也就有差别。例如凝缩类的落叶松单宁，需要在有压力条件下，加亚硫酸盐浸提；水解类的橡栲单宁，只需在常压时，不加化学药剂浸提就能满足要求。落叶松栲胶颜色深，但抗湿热性能好，适于鞣制军用底革；橡栲胶渗透慢，但填充性能好，使皮革增重，是鞣制重革的重要材料，橡栲胶经过碱处理又是很好的水处理剂，适用于中、小型锅炉的防垢和除垢；荆树皮栲胶除鞣革之外，因为单宁含量高，性能好，特别适于制作单宁胶粘剂。

由此可见，了解各种原料的特性，了解栲胶的基本性

能，了解栲胶的加工工艺、设备及生产影响因素，了解产品的质量标准及检验方法，对于原料收购、生产加工及产品使用部门都是必要的。掌握了这些基本知识和技能，也才能够进一步促进我国栲胶加工技术的不断提高，进一步扩大栲胶产品的使用范围，来适应不断发展的国民经济的需要。

一、栲胶的组成、性质与利用

栲胶生产只有100多年历史，由于皮革工业的发展，特别是在两次世界大战前后，栲胶工业发展很快。50年代前期，世界上已有几十个国家从事栲胶的研究和生产，产量曾高达70万吨。60年代后期，由于合成材料的发展，一部分皮革被合成品代替，加以栲胶资源减少，栲胶产量已下降。根据1976年统计，世界三种主要栲胶的耗用量为25万吨，加上其他品种，估计产量在40万吨以上。主产栲胶的国家除中国外，还有阿根廷、南非、意大利、法国、苏联、巴西、肯尼亚、坦桑尼亚和土耳其等国。

建国前，我国皮革生产全部依靠进口栲胶。建国以后，栲胶生产从无到有，发展很快，以10年为基准的国产栲胶增长情况见图1。

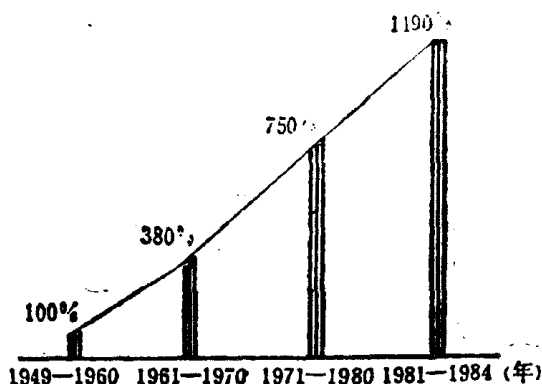


图1 国产栲胶增长情况

栲胶品种很多，国外有二三十

种，主要有三种，包括凝缩类的坚木和黑荆树两种和水解类的栗木一种。国内有八种，主要的也是三种，即凝缩类的落叶松和杨梅两种，还有水解类的橡碗一种。

栲胶的组成

栲胶是一种提炼物，也是一种复杂的混合物，根据制革的需要，把栲胶粗略地分为四部分，即单宁、非单宁、不溶物和水分。以橡碗栲胶为例，它的组成如图2。

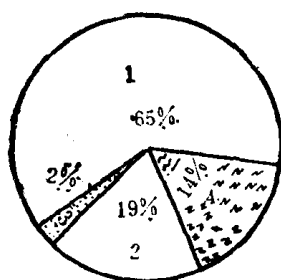


图2 橡碗栲胶的组成
1. 单宁 2. 非单宁 3. 不溶物
4. 水分

四种成分中单宁、非单宁和不溶物三者合在一起叫总固物（即干栲胶），其中单宁与非单宁合在一起叫可溶物。

单宁含量高，不溶物含量低，在一定程度上可以说这种栲胶的纯度（单宁与可溶物的比率）高，渗透快，质量好。反之，质量就差。

按其化学组成又可进行细分。举橡碗栲胶为例，如表

1。

可见，单宁占栲胶成分的 $2/3$ ，是栲胶的重要组成部分。

单宁

单宁由 Tannin 一词音译而来。又称植物单宁、单宁酸、鞣质。单宁是植物体内多种不同或相似的多元酚衍生物

表 1 橡碗栲胶的化学成分

总 固 物 86%		水分 14%
可溶物 83%		不溶物 3%
单 宁 63%	非单宁 20%	不溶物 3%
1. 甜栗素、异橡碗鞣 花素酸	无鞣性简单酚类物 碳水化合物	黄粉（鞣花酸） 果胶质
2. 橡碗鞣花素酸	有机酸	
3. 甜栗碗宁酸、甜栗 鞣花素	含氮物 无机盐	
4. 栗木鞣花素、栗碗 宁酸		

组成的复杂混合物，其特点是能将生皮鞣成经久耐用的革。

植物单宁是有色的非晶体物质，能溶于水，部分地溶于丙酮、乙酸乙酯、甲醇和乙醇中，但不溶于苯、乙醚、氯仿、石油醚和二硫化碳等溶剂中。

植物单宁的水溶液呈酸性，味多苦涩，有收敛性；遇明胶、蛋白质、生物碱产生沉淀；在提高溶液pH值的条件下（偏碱性）极易氧化变色；与三价铁离子络合呈蓝或绿色反应。

植物单宁具有使生皮成革的条件。如分子中羟基（—OH）多，能与生皮中多肽（蛋白质）链形成多点氢键结合；单宁具有既可以与多肽键间形成交联的分子，又具有能够深入到生皮胶原纤维内部空间的分子，其分子量大到500以上，3000以下。

植物单宁除了鞣皮之外，对于植物体有什么生理功能还不清楚。但可以认为，单宁的保护作用是显著的，它使心材不易腐坏，能防止牲畜啃食，能抑制植物体内酶和病毒的生长，在植物受伤的外部，单宁可形成护膜，抵抗病害。

单宁分两类，一是水解类，二是凝缩类，这是按照单宁的化学结构特征来分的。也有主张分三类的，除前述两类外，加上混合类（这类单宁既含有凝缩单宁的热解产物——儿茶酚，又含有水解单宁的热解产物——焦性没食子酸）。

水解类单宁的分子结构具有酯键，能被酸、碱或酶水解而产生多元酚羧酸。根据水解产物的不同，又可分为倍单宁和鞣花单宁两类。前者水解后产生倍酸（或没食子酸），后者水解后产生鞣花酸。中国五倍子含倍单宁，橡碗中含鞣花单宁。

一些重要栲胶原料中含水解类单宁，其化学结构、水解产物见表2。

凝缩类单宁所有的芳香核都是以碳链相连。在水溶液中不为酸或酶水解。在强酸作用下，分子缩合形成红粉（沉淀）。

多数凝缩类单宁由黄酮体化合物聚缩而成，如坚木单宁、荆树皮单宁、落叶松单宁等。黄酮体化合物的前导体主要是黄烷-3-醇和黄烷-3,4-二醇两种。极少数凝缩类单宁是由羟基芪化合物聚缩而成，如云杉单宁。

黄烷醇由两个芳香核以碳链连接，分子直链为 $C_6 \cdot C_3 \cdot C_6$ 型，羟基芪的直链为 $C_6 \cdot C_2 \cdot C_6$ 型，前者有三个C，后者只有两个C。天然存在的黄烷-3-醇、黄烷-3,4-二醇和羟

表 2 某些重要栲胶原料中含水解类单宁的化学结构与水解产物

类 别	基 本 化 学 结 构	水 解 产 物
倍单宁类	由倍酰基与糖、酚或多元醇以酯键结合形式出现，分子量在1000左右，一部分为缩酚羧酸	1. 没食子酸（即倍酸） 2. 鞣花酸
(a) 中国五倍子单宁 (在盐肤木倍子中)	结构式为1,3,4,6-四-O-没食子酰-2-多-O-没食子酰-β-D-葡萄糖 倍子单宁是一种复杂混合物，商品单宁酸含70%倍子单宁，21%没食子酸，其他成分约占10%	酸水解时产生葡萄糖和没食子酸，如与甲醇作用，产生没食子酸甲酯(C_4H_2COH) ₃ ($COOH_3$)和五-O-没食子酰葡萄糖
(b) 土耳其倍子单宁 (在染色栲倍子中)	结构式与中国倍子单宁不同处有二：1. 葡萄糖的六个碳原子有一个羟基未酯化，2. 倍子单宁中带有鞣花酸组分	葡萄糖和没食子酸(1:5—6)
(c) 刺云实单宁 (在 tara 豆荚内)	由没食子酰基与D-奎尼酸酯化后形成	奎尼酸和没食子酸(1:4—5)

(续)

类 别	基 本 化 学 结 构	水解产物
鞣花单宁类	由鞣花酸及其他酸类如柯子酸、芸实酸、橡碗酸二内酯、黄倍酮酸等组成	1. 鞣花酸 2. 黄倍酮酸 3. 橡碗酸二内酯
(a) 柯子单宁 (柯子果实中)	由柯黎勒酸、柯子素等六种组分组成的混合物	4. 甜栗鞣素
(b) 栗木单宁 (栗木中)	由栗木素、甜栗素、栗木鞣花素和甜栗鞣花素等组成, 分别占3%、8%、25%、53%, 这类单宁的葡萄糖C-1与黄倍酮酰基以C-C键连接	
(c) 橡碗单宁 (橡碗中)	由栗木鞣花素与栗碗宁酸(共占单宁的14.4%)、甜栗鞣花素与甜栗碗宁酸(占29.3%)、橡碗鞣花素(占20.4%)、异橡碗鞣花素与甜栗素(共占14.2%)组成	

基芪列于表3。

除这三种主要前导体外, 还有黄酮醇(包括非瑟酮、刺槐酮、杨梅树皮甙等)、黄烷酮醇(包括黄颜木素、二氢刺槐亭)以及橙皮素、刺槐因等。

参与形成凝缩类单宁的前导体主要是黄烷-3-醇和

表3 天然存在的某些凝缩类单宁的前导体

黄烷-3-醇	黄烷-3, 4-二醇	羟基芪
(+)-儿茶素	(-)-黑木金合欢定	银松素
(-)-表儿茶素	(-)-特金合欢定	单甲氧基银松素
(+)-倍儿茶素	(+)-无色菲瑟定	紫檀芪
(-)-表倍儿茶素	(-)-无色菲瑟定	白黎芦酚
(-)-刺槐亭醇	(+)-无色花青定	羟基白黎芦酚
(-)-菲瑟亭醇	(-)-无色花青定	云杉单宁酚
(+)-阿福豆素	(-)-无色天竺葵定	五羟基芪
(-)-表阿福豆素	(+)-无色翠雀定	丹酚大黄素
(+)-菲瑟亭醇	(+)-桂金合欢定	
(-)-表菲瑟亭醇		

黄烷-3, 4-二醇, 而黄酮、黄酮醇、黄烷酮醇等相互之间并不自相聚缩, 不能形成凝缩类单宁。这是因为在C-4位上(或相邻位置)有一个C—O基, 它减小了A环的亲核性, 同时也减少一个缩合位置而造成的。

植物体中黄酮体化合物和羟基芪似有密切的生源关系, 因此, 常具有相同的取代格式。一些重要栲胶中含凝缩类单宁的主要成分见表4。

单宁的鉴别: 利用单宁的各种特性反应, 大体上可以识别单宁的类别。单宁最基本的定性反应是加明胶溶液时, 立显浑浊。根据颜色和沉淀反应来鉴别单宁的类别是常用的定性方法。几种单宁的颜色和沉淀反应见表5。

表 4 某些重要构胶含凝缩类单宁的主要成分

类 别	主要成分	环上取代基 (-3-OH)	黑荆树皮 栲胶	坚木栲胶	落叶松栲胶
1. 黄烷-3-醇类	(+)-儿茶素	5, 7, 3', 4'-OH	✓	✓	✓
	(+)-倍儿茶素	5, 7, 3', 4', 5'-OH	✓		
	(-)-非瑟亭醇	7, 3, 4'-QH	✓		
	(-)-刺槐亭醇	7, 3', 4, 5'-OH	✓		(+)-阿福 豆素
	(-)-无色花青定	5, 7, 3', 4-OH		✓	(-)-表阿 福豆素
2. 黄烷-3, 4-二 醇类	(+)-无色菲瑟定	7, 3', 4'-OH	✓	✓	
	(+)-无色刺槐定	7, 3', 4', 5'-OH	✓		
3. 黄烷酮醇类	(-)-黄酮木素	3, 7, 3', 4'-OH(4-CO)	✓	✓	
	(+)-二氢刺槐亭	3, 7, 2', 3', 4'-OH (4-CO)	✓		

(续)

类 别	主要成份	环上取代基 (-3-OH)	黑荆树 皮栲胶	坚木栲胶	落叶松栲胶
4. 黄酮醇类	非瑟酮		✓	✓	
	刺槐酮		✓	✓	
	栎皮甙		✓		
	杨梅树皮甙		✓		
5. 其他	黄烷酮		✓		
	查耳酮		✓		
	香豆满-3-酮			✓	

表 5 几种单宁的鉴别反应

	凝缩类单宁			水解类单宁	
	荆树皮	坚木	落叶松	栗 木	橡 椴
颜色反应					
1. 铁盐反应	深绿→灰蓝	绿	墨绿	蓝	蓝
2. 亚硝酸反应	—	—	—	淡红→深红	红→深红
3. 浓硫酸反应	红	红	红	褐	褐
4. 荧光反应	黄	黄	黄	—	—
沉淀反应					
1. 甲醛、盐酸	沉 淀	沉淀	沉淀	—	混浊
2. 溴水反应	沉 淀	沉淀	沉淀	—	—
3. 醋酸铅、醋酸	+	—	+	++	++
4. 硫化铵反应	—	—	+	+	+

非单宁

在浸提栲胶原料时，非单宁与单宁一起浸出，这些成分没有鞣制作用，统称之为非单宁。不同的原料，其非单宁和单宁之比也不同，约在 1 : 2—1 : 6 之间。合适的比值，有利于鞣制。一些主要的非单宁见表 6。

此外，黄色的黄酮体化合物和蒽醌类化合物也作为非单宁存在于栲胶中。在原料（特别是变质的）受高温浸提，甚至添加亚硫酸盐助浸时，一部分低分子木质素、半纤维素进入浸提液，成为栲胶中非单宁的一小部分组成物。