

目 录

概 论	(1)
第一节 栲胶及其在国民经济中的作用	(1)
第二节 栲胶生产概况	(1)
第三节 栲胶生产发展中的几个主要问题	(3)
一、栲胶原料基地	(3)
二、栲胶 质量及 品 种	(3)
三、生产工艺及设备	(4)
四、栲胶应用	(4)
五、原料 的综合 利用	(4)
六、应用理论的 研究	(4)
第一章 栲胶的组成和基本性质	(6)
第一节 单宁	(6)
一、单宁的分类	(7)
二、水解类单宁	(8)
(一) 没食子单宁	(8)
(二) 鞣花单宁	(12)
三、凝缩类单宁	(29)
(一) 凝缩单宁的前身化合物	(29)
(二) 凝缩类单宁的形成	(39)
(三) 黄烷醇低聚物的化学结构	(46)
(四) 几种重要的凝缩单宁	(49)
第二节 非单宁、不溶物	(54)
一、非 单 宁	(54)
(一) 非单宁酚类物	(54)
(二) 糖	(55)
(三) 有机酸	(56)
(四) 无机盐	(57)
(五) 含氮物质	(57)
(六) 其它	(58)
二、不 溶 物	(58)
(一) 单宁的分解产物(黄粉)或缩合产物(红粉)	(58)
(二) 果胶、树脂和低分散度的单宁	(58)
(三) 无机盐	(58)
(四) 杂质	(58)
第三节 栲胶的理化性质	(58)
一、栲胶的物理性质	(58)
(一) 比重	(58)

(二) 溶解度.....	(59)
(三) 粘度.....	(60)
(四) 比热、沸点升高.....	(60)
(五) 热传导系数.....	(62)
(六) 表面张力.....	(62)
二、栲胶水溶液的胶体化学和电化学性质.....	(63)
(一) 分散度.....	(63)
(二) 单宁的胶团结构和动电电位.....	(65)
(三) 栲胶胶体溶液的稳定性.....	(68)
(四) pH 值、缓冲能力、总酸度.....	(69)
(五) 电 导 率.....	(71)
三、栲胶的化学性质.....	(72)
(一) 水解、降解.....	(72)
(二) 缩合.....	(73)
(三) 氧化.....	(73)
(四) 蛋白质反应.....	(75)
(五) 甲醛反应.....	(78)
(六) 金属反应.....	(80)
(七) 胺反应.....	(81)
(八) 亚硫酸盐反应.....	(82)
(九) 碱熔、热解.....	(84)
(十) 陈化变质.....	(86)
第二章 栲胶原料.....	(88)
第一节 栲胶生产对原料的要求.....	(88)
第二节 栲胶原料来源.....	(88)
一、植物鞣料的来源及分类.....	(88)
二、主要的植物鞣料.....	(89)
三、主要栲胶原料.....	(89)
(一) 落叶松.....	(89)
(二) 樟 楠.....	(94)
(三) 杨梅.....	(96)
(四) 油柑.....	(97)
(五) 木麻黄.....	(98)
(六) 红根.....	(99)
(七) 化香果.....	(100)
(八) 荆树.....	(102)
(九) 坚木.....	(105)
(十) 栗木.....	(106)
第三节 栲胶原料的采集及分级.....	(107)
一、栲胶原料的采集.....	(107)
(一) 树皮原料的采集.....	(107)
(二) 果壳原料的采集.....	(108)
(三) 根茎类原料的采集.....	(109)
二、栲胶原料的分级.....	(109)

(一) 黑荆树皮分级.....	(109)
(二) 橡胶的分级.....	(111)
第四节 我国橡胶原料的发展方向.....	(112)
一、我国橡胶原料存在的问题.....	(112)
二、我国橡胶原料的发展方向.....	(112)
第三章 备料.....	(113)
第一节 原料的一般性状和物料特性.....	(113)
一、进厂原料的一般性状.....	(113)
二、原料的物料特性.....	(114)
(一) 粒度.....	(114)
(二) 容 积 重.....	(114)
(三) 安息角.....	(114)
第二节 备料工艺流程.....	(115)
一、树皮类原料备料流程.....	(115)
二、橡胶原料备料流程.....	(116)
第三节 原料的贮存.....	(117)
一、贮存条件对原料质量的影响.....	(117)
(一) 湿原料贮存的变质情况.....	(117)
(二) 气干原料贮存时的变质情况.....	(118)
(三) 原料经适当处理后贮存的质量情况.....	(120)
二、原料贮存的要求.....	(121)
三、原料贮存的方式.....	(121)
(一) 仓库贮存.....	(121)
(二) 露天堆垛贮存.....	(122)
(三) 堆垛场地及仓库面积的计 算.....	(122)
第四节 原料的粉碎.....	(123)
一、粉碎的目的和要求.....	(123)
(一) 粉碎的目的.....	(123)
(二) 粉碎的要求.....	(123)
二、原料的粉碎设备.....	(123)
(一) 锤式粉碎机.....	(124)
(二) 滚筒破碎机.....	(126)
(三) 切断机.....	(127)
(四) 削片机.....	(128)
(五) 盘式粉碎机.....	(128)
(六) 压片机.....	(129)
第五节 原料的筛选和净化.....	(129)
一、原料筛选与净化的目的.....	(129)
二、原料的筛选设备.....	(130)
(一) 振 动 筛.....	(130)
(二) 圆 筒 筛.....	(131)
三、原料的净化方法.....	(131)
(一) 风 选.....	(131)
(二) 水 洗.....	(131)

(三) 除铁.....	(132)
第六节 原料的装卸、输送和计量.....	(134)
一、原料的装卸设备.....	(134)
(一) 门式抓斗起重机.....	(134)
(二) 齿斗式装料机.....	(135)
(三) 成捆树皮装运机.....	(136)
二、原料运输设备.....	(136)
(一) 皮带运输机.....	(136)
(二) 斗式提升机.....	(141)
(三) 螺旋输送机.....	(142)
(四) 气力输送装置.....	(145)
(五) 其它.....	(149)
三、原料的计量.....	(149)
四、加料斗.....	(150)
五、除尘.....	(150)
第四章 栲胶原料的浸提.....	(152)
第一节 浸提工艺流程.....	(152)
第二节 浸提基本原理.....	(152)
一、扩散的基本原理.....	(152)
(一) 扩散速率.....	(153)
(二) 物料衡算.....	(157)
二、亚硫酸盐浸提.....	(163)
第三节 浸提设备及辅助设备.....	(164)
一、浸提设备.....	(164)
(一) 罐组浸提设备.....	(164)
(二) 连续浸提设备.....	(169)
二、浸提辅助设备.....	(173)
(一) 过滤器.....	(173)
(二) 阀门组.....	(173)
(三) 其它.....	(175)
第四节 浸提的工艺要求、影响因素及工艺条件.....	(175)
一、浸提工艺要求.....	(175)
(一) 浸提液质量.....	(175)
(二) 抽出率.....	(175)
(三) 浸提液浓度.....	(177)
(四) 生产率.....	(177)
二、影响浸提的因素.....	(177)
(一) 原料的内在性质及粒度.....	(177)
(二) 浸提温度.....	(179)
(三) 浸提时间.....	(181)
(四) 浸提次数.....	(182)
(五) 出液系数.....	(183)
(六) 搅拌和溶液流动.....	(183)
(七) 化学添加剂.....	(184)

(八) 水质及其它	(187)
(九) 各因素的关系	(189)
三、浸提工艺条件	(190)
第五章 浸提液的蒸发	(192)
第一节 蒸发工艺流程	(192)
第二节 多效真空蒸发原理	(192)
一、传热	(192)
二、多效真空蒸发	(194)
(一) 多效蒸发	(194)
(二) 真空蒸发	(195)
第三节 蒸发设备	(195)
一、蒸发器	(195)
(一) 要求	(195)
(二) 蒸发器型式	(195)
二、蒸发附属设备	(203)
(一) 冷凝设备	(203)
(二) 真空设备	(204)
(三) 冷凝水排除装置	(208)
第四节 蒸发的工艺要求、工艺条件和影响因素	(209)
一、工艺要求	(209)
二、工艺条件	(209)
三、影响蒸发生产效率的因素	(210)
(一) 有效温度差	(210)
(二) 传热系数	(210)
第五节 蒸发器的防垢、除垢	(211)
一、防垢	(212)
(一) 六偏磷酸钠防垢	(212)
(二) 电磁防垢	(212)
二、除垢	(213)
(一) 机械法	(213)
(二) 化学法	(214)
第六节 蒸发的自动控制	(214)
一、蒸发器进液控制器	(214)
二、蒸发器液面控制系统	(215)
三、三效蒸发器自动控制系统	(215)
第六章 浓胶的干燥	(217)
第一节 喷雾干燥	(217)
一、喷雾干燥原理	(218)
(一) 湿空气 $t-H$ 图的应用	(218)
(二) 浓胶的喷雾	(221)
(三) 浓胶的干燥	(232)
(四) 塔内气体和雾滴的运动	(234)
二、喷雾干燥设备	(240)
(一) 供料装置	(240)

(二) 喷雾器	(241)
(三) 干燥塔	(244)
(四) 空气过滤器	(245)
(五) 空气加热器和热风炉	(245)
(六) 分离装置	(246)
(七) 成品的排出装置	(249)
(八) 成品风送系统	(250)
(九) 风机	(251)
(十) 星形排料器	(251)
三、喷雾干燥的工艺要求、工艺条件及其影响因素	(251)
(一) 喷雾干燥的工艺要求	(251)
(二) 喷雾干燥工艺条件及影响因素	(252)
第二节 其它干燥	(253)
一、薄膜干燥	(253)
二、真空箱式干燥	(256)
第七章 半成品的处理和栲胶质量要求	(257)
第一节 半成品的处理	(257)
一、溶液的净化处理	(257)
(一) 物理净化法	(257)
(二) 化学净化法	(258)
二、其它处理	(265)
第二节 栲胶质量要求	(266)
一、单宁、非单宁	(268)
二、不溶物与沉淀物	(268)
三、水分	(268)
四、pH 值	(269)
五、灰分	(270)
六、颜色	(270)
七、溶解性能	(271)
八、鞣制性能	(271)
第八章 栲胶的用途及废渣处理	(273)
第一节 栲胶的用途	(273)
一、制革工业鞣皮剂	(273)
(一) 栲胶在制革工业中使用范围	(273)
(二) 制革工业对栲胶的选用	(273)
(三) 植鞣方法	(274)
(四) 植鞣工艺举例	(278)
二、中小型锅炉的除垢、防垢剂	(278)
(一) 中小型锅炉的除垢剂	(278)
(二) 小型锅炉防垢剂	(278)
(三) 中型锅炉钠离子交换器辅助水处理剂	(280)
(四) 化工热交换器和汽车水箱的除垢、防垢剂	(280)
三、钻井泥浆处理剂	(281)
(一) 栲胶在泥浆中的作用	(281)

(二) 磺甲基化改性栲胶生产原理·····	(281)
(三) 磺甲基化改性栲胶的生产步骤·····	(281)
(四) 使用效果·····	(282)
四、栲胶用于合成氨工业脱硫·····	(282)
(一) 栲胶法脱硫原理·····	(282)
(二) 脱硫流程·····	(284)
(三) 脱硫工艺条件·····	(284)
(四) 主要效果·····	(284)
(五) 结论·····	(285)
五、矿石浮选抑制剂·····	(286)
(一) 在铅锌矿中的应用·····	(286)
(二) 在硫化铜矿中的应用·····	(286)
(三) 在镍矿中的应用·····	(287)
(四) 在稀土矿上的应用·····	(287)
六、人造板胶合剂和加速剂·····	(287)
(一) 人造板胶合剂·····	(287)
(二) 做胶合板酚醛树脂胶的加速剂·····	(288)
七、金属防腐、防锈剂·····	(289)
(一) 国外使用栲胶于金属防腐、防锈·····	(289)
(二) 国内关于单宁防锈涂料的研究·····	(293)
八、废水处理剂·····	(293)
(一) 坚木胺化栲胶处理饮用水和造纸废水·····	(293)
(二) 除去废水中的金属·····	(294)
(三) 处理含表面活性剂的废水·····	(294)
(四) 处理含聚乙烯醇的废水·····	(294)
(五) 做废水除臭剂·····	(295)
(六) 有色废水净化·····	(295)
九、在水泥工业中的应用·····	(295)
(一) 湿法水泥生产中的浆料稀释剂·····	(295)
(二) 在水泥施工中的应用·····	(295)
(三) 含单宁的化学薄浆代替水泥薄浆·····	(295)
十、低温蓄电池负极板添加剂·····	(297)
十一、病毒抑制剂·····	(299)
(一) 用于农业生产·····	(299)
(二) 在渔业上的应用·····	(299)
(三) 在医药上的运用·····	(299)
十二、其它用途·····	(299)
(一) 医药工业·····	(299)
(二) 玻璃防污剂·····	(300)
第二节 废渣的利用·····	(300)
一、废渣的成分·····	(301)
二、废渣去水·····	(301)
(一) 压榨去水·····	(302)
(二) 废渣干燥·····	(304)

概 论

栲胶生产工艺学是一门应用科学,它主要研究栲胶生产的基本理论和生产技术。

第一节 栲胶及其在国民经济中的作用

栲胶 (vegetable tannin extract) 是从含单宁的植物性物料提取制成的浓缩的产品。用含单宁丰富的木材、树皮或果壳等作原料,经浸提、浓缩等过程制成的栲胶,为棕黄到棕褐色的固体(粉状、粒状或块状)或浆状体,它是由许多不同物质组成的复杂的混合物,其中主要的、有效的组分是单宁。栲胶是鞣制生皮使之成革的一种化工材料,制革业又称栲胶为植物鞣剂、鞣料浸膏。商业上通称栲胶。

栲胶是森林资源综合利用的产品之一,在林产化学工业中属于树木提取物。树木提取物是树木中的少量成分,也称非细胞壁提取物,大部分存在于细胞腔和胞间层中,可以用水或其它溶剂提取出来,如栲胶、松香、松节油、脂肪酸、樟脑、芳香油等。

栲胶主要用作制革工业的鞣皮剂,此外还用作锅炉除垢防垢剂、泥浆减水剂、选矿抑制剂、胶粘剂、污水处理剂、涂料、染料、电池电极添加剂,并用于气体脱硫、医药等方面。在我国和许多国家,栲胶是国民经济中不可缺少的一种产品。近年来,我国的栲胶生产随着国民经济的发展和栲胶用途的扩大而不断发展。由于森林是有机物的再生资源,可以人工培育、永续不息,栲胶等林产品有可能随着不可再生资源的日益减少而增加其重要性。

第二节 栲胶生产概况

栲胶工业是随着制革工业而发展的。早在史前期人类就知道将生皮鞣制成革。在我国“商时始有革工”。埃及在公元前14世纪已具有相当合理的鞣皮技术。到18世纪,制革技术几乎遍至全球。当时,是把含单宁植物破碎后,撒在生皮上或与生皮一起用水浸泡来直接进行鞣皮。这些含单宁丰富且可用于鞣革的植物性物料(通常是植物的皮、干、根、叶、果实)被制革者称为植物鞣料。如槲树皮、五倍子、漆叶、云杉树皮、栗木等。

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,并开始采用鞣液鞣法,即将植物鞣料先用水浸提制成鞣液再用来鞣革。1803年已经有槲树皮液体栲胶的生产。以后又有块状栲胶及粉状栲胶,品种有坚木、栗木、荆树皮、云杉树皮、栎木、槲树皮、漆叶、柯子、橡碗、栲树皮等栲胶。用栲胶鞣革比用植物鞣料鞣革的优点是:使用方便,可配成较高浓度的鞣液而缩短鞣制时间,便于运输及保存,便于不同品种的栲胶搭配使用等。

含单宁植物品种繁多,分布广泛,世界上约有600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约有50多种,最常用的约20种。我国有含单宁植物约有300种,目前用作栲胶生产原料的约10种。

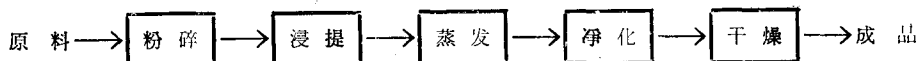
世界的栲胶产量没有准确的数据。据不完全统计,目前约有80个国家从事栲胶或栲胶原料生产,1976年国外栲胶总产量估计为50万吨,我国目前年产栲胶约4万吨。主要的栲胶生产国家有我国、阿根廷、南非、苏联、巴拉圭、坦桑尼亚、意大利、法国、巴西和印度等国,其中阿根廷及南非的产量最高,合计约占总产量的1/3,也是最主要的栲胶出口国。

世界栲胶市场的主要品种是坚木、荆树皮及栗木栲胶,此外还有橡碗、柯子栲胶等。我国栲胶生产的主要品种是橡碗、落叶松、杨梅及油柑栲胶。我国从五十年代初期开始利用本国资源发展栲胶生产,现有栲胶厂约34个,产量已基本上满足了国内的需要,并略有出口。

本世纪六十年代前后,随着石油化学工业的发展,出现了使用合成产品代替天然产品的趋势。一贯使用栲胶鞣制的皮革很大一部分为合成产品所代替。合成鞣料的比重也不断增加。尽管如此,用栲胶鞣制的皮革,特别是高级皮革,具有独特的性能,如不易变形、富有弹性、透气性和吸湿性良好等优点。这是合成产品还不能代替的。加之近年植鞣工艺作了较大革新,采用了快速鞣法,给栲胶用于鞣革提供了新的有利条件。因此,主要品种栲胶的世界需要量和一些国家的栲胶消费量,尽管在六十年代有所下降,七十年代以来又趋于稳定。

近年来,由于“能源危机”的出现,工农业生产对化工药品需求的增加和环境污染的严重等,栲胶作为酚的代用品已经受到注意。栲胶的新用途也在不断增加,预计今后若干年内,栲胶生产还可能有新的发展。我国当前的栲胶消费量正在逐年增长。

栲胶生产的基本工艺流程如下:



栲胶生产的主要工序均属于化工单元操作,栲胶厂是化工类型的工厂。

栲胶生产各环节的工作内容主要有:入厂原料的计量、卸车、入库堆放、贮存保管、出库装运;原料的切断粉碎(或轧碎、压片)、筛选或除铁,水洗、风选等净化处理;浸提加料、浸提、排渣、浸提水的输送和预热、浸提液的排出、过滤及计量;废渣的运输、脱水;浸提液的蒸发;浓胶的计量、净化;浓胶的干燥、产品的回收、包装、计量、入库等。

栲胶厂的辅助生产部门有:锅炉房、配电或发电间、给水排水站、机修间、运输部门等。此外,有化验室、废渣利用车间等。有时,栲胶生产与木材加工或皮革生产设置在同一工厂内。

栲胶厂的生产规模,我国为500—8000吨/年,多数1000—2000吨/年。印度平均不到2000吨/年,苏联3000—4000吨/年,南非及阿根廷约为1万吨/年。工厂的生产规模在很大程度上决定于原料资源的数量及其集中的程度。

第三节 栲胶生产发展中的几个主要问题

我国地广人众,且生皮资源丰富,具有发展栲胶生产的良好前景。但目前在栲胶原料及栲胶质量上还存在着一定程度的不足。发展栲胶生产的几个主要问题如下:

一、栲胶原料基地

栲胶原料的采集方式,依树木的分布情况而异。例如我国的落叶松多为野生天然林,在大面积内集中生长,树皮的生产是结合大规模的木材采伐运输进行的,产量大,成本低。而栎树、杨梅等多分散生长,原料的采集只能零散地进行,质量差异大、耗用劳动较多,成本较高。当树木的更新速度低于采剥速度时,原料资源就日趋减少,不能满足栲胶生产的需要。

最好的方法是选择速生优质的树种,建立栲胶原料基地,分区轮流采伐,原料的质量优良稳定,供应均衡及时,资源再生不断,长期地满足栲胶的生产、扩大再生产的需要。

人工栽培的原料基地最成功的是黑荆树。它是世界公认的最好的栲胶原料树种,生长快,7—8年成材,木材用处大,树皮含单宁高,所制栲胶的鞣性好。在南非有大面积的黑荆树基地,九个栲胶厂(年生产能力共10万吨)沿着基地林带均匀地分布,就近取得原料。在剥皮季节剥下的新鲜树皮进厂后立即用于生产,制得颜色极浅的优质栲胶。坦桑尼亚、肯尼亚、巴西、印度、印度尼西亚、菲律宾等许多国家,都先后引种。我国近年来在南部发展黑荆树原料基地,已取得了相当的进展。

此外,各国人工栽培的本国的植物鞣料基地有:德国早期的槲树,法国的栗木,苏联的高山蓼,印度的耳状决明等。

发掘和利用本国新的植物鞣料资源 also 具有很大的现实意义。我国的油柑、杨梅等鞣料资源,都是在建国后发掘利用的。

二、栲胶质量及品种

传统的制革生产对栲胶质量的要求是单宁含量高、沉淀少、渗透快、结合牢、颜色浅、不易发霉变质等。近十多年来,皮革工业发展了各种速鞣法,使鞣期大大缩短,对栲胶的质量也有了更多的要求,特别要使用易溶解的、渗透快的粉状或粒状栲胶。此外,从一种原料制成的栲胶,已由单一的品种发展为多个品种,如冷溶、半冷溶、脱色等不同品种,以适应于不同的皮革或不同的鞣制阶段的需要。

近年来国产栲胶的质量有明显的改进,主要是溶解性能和渗透性能的提高、沉淀物的减少和颜色的浅化。但主要品种的栲胶仍存在着渗透较慢、结合较弱、颜色较深等缺陷。

栲胶厂提高栲胶质量的主要措施是:采用未变质的原料、原料的净化处理(筛分、风选、水洗、去铁、预浸提等)、采用合理的生产工艺条件和合适的生产设备、溶液的净化处理(澄清、亚硫酸盐处理等)及改性处理等。几种不同的栲胶搭配使用,可以取长补短,得到较好的鞣制效果。

就目前情况而言,对栲胶质量具有决定性影响的仍是原料的品种及所含单宁的固有的

理化性质。发展优良品种栲胶(如黑荆树皮栲胶等)是提高国产栲胶质量水平的有效途径。

三、生产工艺及设备

栲胶生产的主要工序,各地的栲胶厂基本上是相同的,但具体的工艺条件及设备则有很大的差异。

在国外,坚木、栗木、栎木栲胶厂的浸提设备目前以压力式浸提罐组为主。苏联在第二次世界大战后普遍地用金属罐淘汰了常压罐。制造浸提罐的材料主要是不锈钢。浸提工艺条件向着缩短浸提时间发展,连续浸提器有利于实现生产的自动控制。我国已有螺旋移动床式及平转型连续浸提器用于生产。国外试验的几种连续浸提器近年来未见有新的进展。

国外过去主要生产块状栲胶,但粉状栲胶的比重不断增长。1973年粉状栲胶在荆树皮、栗木、坚木三种栲胶产量中占百分之四十。近年来又有粒状栲胶,它易于溶解,比粉状栲胶扬尘少。苏联仍采用薄膜式干燥器生产块状栲胶为主。我国几乎全部采用喷雾干燥器生产粉状栲胶。

近年来栲胶工业已经采用或试验的新型生产设备有:原料的各种装卸运搬机械、产品包装入库的综合机械化、连续浸提设备、浸提蒸发干燥设备的自动控制、热压缩降膜式蒸发器、水射式冷凝器、螺旋板换热器、蒸发罐的电磁防垢、高转速离心喷雾器、连续离心过滤器、原料及溶液的连续计量装置、栲胶水分连续测定仪等。

四、栲胶应用

近年皮革工业的栲胶用量占栲胶总消费量的90%左右。在合成材料的竞争和能源危机的影响下,栲胶的新用途正迅速增加。扩大新用途的研究是栲胶科研的重点内容之一。单宁是多元酚衍生物的混合物,可以代替酚类原料用于许多方面。栲胶做为锅炉除垢防垢剂、泥浆减水剂、矿石浮选剂等早已在生产上使用。栲胶用做胶粘剂、金属防护涂料已取得可观的成效。目前国产栲胶已应用于锅炉防垢除垢、泥浆减水、气体脱硫、电池电极、染料、选矿等方面。从发展趋势看,栲胶将做为一种化工原料而被应用于更多更广的领域。

五、原料的综合利用

经过浸提的栲胶原料的废渣,约占原料量的50—80%,其主要成分(如纤维素、木素、半纤维素等)及细胞结构并没有根本的变化,可进一步加工利用。

废渣除用做燃料外,还可以按其化学组成及物理性质加工利用,如:制各种人造板、热解法制渗碳剂、活性炭。水解法制糠醛、半纤维素减水剂。蒸煮法制木素磺酸钠、碱活化木素等。在国外某些以木材(例如栗木)为原料的栲胶厂,废渣的加工利用率已达100%。我国栲胶原料以树皮及橡碗为主,现已有渗碳剂等几种产品投入生产,还有一批产品处于试生产或试验阶段。废渣的全面合理的利用,将使栲胶厂发展成为综合性的生产企业。

六、应用理论的研究

单宁的基本理化性质和化学组成的研究,是改进栲胶质量,扩大栲胶用途的理论基础。单宁是多种理化性质极为接近的多元酚衍生物的混合物,化学性质比较活泼,它的

分离提纯较为困难，长期以来，由于缺乏有效的分离提纯手段，单宁化学的研究进展缓慢。直到1949年纸层析用于分离单宁组分后，才有了重大的发展。随着近代有机分析技术的进展，紫外、红外、质谱、核磁共振和各种色谱方法已应用于单宁化学的研究，成功地解决了许多单宁的化学组分及其化学结构式，特别是弄清了单宁分子内的化学键及其位置，以及构型和构象等方面的问题。目前，主要的水解类单宁如五倍子、柯子、栎木、栗木及橡碗单宁的主要组分已经基本上清楚了。凝缩类单宁与水解类单宁相比，其分离更为困难，结构更为复杂，研究进展不及水解类单宁。但对黑荆树皮、坚木等所含单宁的研究，特别是对它们的各种前身化合物如黄烷-3-醇、黄烷-3,4-二醇等黄酮体化合物的研究都有了显著的进展。对于凝缩单宁的聚缩和形成的过程有着不同的理论。对黄酮类单宁的研究，个别的已经达到了四聚物的水平。

研究单宁的各种化学反应，特别是单宁与亚硫酸盐、甲醛、金属离子、胺类等的反应，以及单宁溶液的表面与胶体化学性质，对于栲胶质量的改进和栲胶应用的扩大，起着指导性的作用。

第一章 栲胶的组成和基本性质

栲胶是复杂的混合物。根据实用上的需要，把栲胶成分粗略地分为单宁、非单宁、不溶物和水。单宁和非单宁均溶于水，二者合称为可溶物。可溶物与不溶物一起合称为总固体物。

事实上单宁与非单宁之间、可溶物与不溶物之间，并没有严格的界限。因此对栲胶的分析检验，需采用公认的分析方法，在规定的操作条件下进行，才能得到比较可靠的、一致的结果。

纯度，是单宁在可溶物中的比率值，即单宁在单宁与非单宁总量中的重量百分比。如下式：

$$P = \frac{T}{T + NT} \times 100 = \frac{T}{S} \times 100 \quad (1-1)$$

式中：P——纯度（%）

T、NT、S——分别为单宁、非单宁、可溶物的含量（%）

第一节 单 宁

单宁，是 tannins 的译音，即植物单宁（vegetable tannins），又名鞣质或植物鞣质，是含于植物体内的能将生皮鞣制成皮革的多元酚衍生物。植物体内的单宁，通常是由不同的、相似的多种多元酚衍生物组成的复杂的混合物。1796年塞格因（Seguin）在阐明槲树栲子中的能使生皮成革的物质时，首次使用了 tannin 一词。

天然的植物单宁一般为有色的非晶形固体，溶于水，也部分地溶于丙酮、乙酸乙酯、甲醇、乙醇等有机溶剂，不溶于乙醚、石油醚、氯仿、二硫化碳、苯等溶剂。水溶液呈酸性。味苦涩、有收敛性。在碱性溶液内易氧化而颜色变深。与明胶、生物碱产生沉淀，遇三价铁离子呈有色（蓝或绿色）反应。

单宁具有酚类物质的通性，如铁盐颜色反应、碱性条件下氧化，易起芳环亲电取代反应、与重氮盐或醛类相偶联等。因此在植物化学中，曾将某些不是单宁的多元酚，如儿茶素、没食子酸、鞣原酸误认为单宁。单宁与非单宁多元酚的区别，在于单宁具有鞣制能力，即具有使生皮成革的能力，而非单宁多元酚不具有这种能力。多元酚使生皮成革的条件是：（1）分子中有足够多的酚羟基，能与多肽形成多点结合。（2）分子应大到可在相邻的多肽键间产生交联结构，即分子量应大于500左右。（3）分子应小到能够进入胶原纤维的内部空间，即分子量小于2000—3000。因此单宁的更为具体的定义是：分子量500—3000的，能使明胶及其它蛋白质产生沉淀的水溶性多元酚。

能使生皮成革的物质除单宁外，还有多种其它物质，如碱式三价铬盐、甲醛、不饱和

油脂、合成单宁等，统称为鞣剂。

单宁在植物体内的生理职能尚不清楚。它可能是植物体内代谢的废物。但它的涩味可防止植物被动物噬食。含单宁的心材不易腐烂。由于具有结合蛋白质的能力，单宁在植物体内可以抑制微生物酶和病毒的生长。植物体受到外伤后，单宁的聚合物形成了不溶性保护膜，可以抵抗微生物的侵入。叶子在合成多元酚时，可以将日光的强紫外辐射线转化为较少有害的辐射。此外，单宁可能参与了植物的呼吸和木质化过程。

对于单宁的化学结构的研究始于上世纪后期。由于天然单宁是性质十分接近的多种化合物的混合物，其分离提纯十分困难，因此研究工作进展缓慢。直到本世纪四十年代起，纸层析法应用于单宁的分离之后才有了较大的进展，重要的水解类单宁的化学结构已经大部分比较清楚了。从事单宁化学研究的主要学者有费歇尔 (E. Fischer) (德国)、弗里登伯格 (K. Freudenberg) (德国)、施密特 (O. Schmidt) (德国)、万给斯 (K. Weinges) (德国)、麦尔 (W. Mayer) (德国)、哈斯拉姆 (F. Haslam) (英国)、怀特 (T. White) (英国)、洛克斯 (G. Roux) (南非) 等人。

一、单宁的分类

公认的单宁分类法，是弗里登伯格于1930年提出的方法，按照单宁的化学结构特征分为水解类单宁和凝缩类单宁两大类。

水解类单宁 (hydrolyzable tannins)，又称可水解单宁。分子内具有酯键，通常是以一个碳水化合物 (或与多元醇有关的物质) 为核心，通过酯键与多个多元酚羧酸相连接而成。在酸、碱或酶的作用下发生水解，产生组成水解类单宁的简单的组分—糖 (或多元醇) 和多元酚羧酸。根据所得的多元酚羧酸的不同，又将主要的水解类单宁分为没食子单宁和鞣花单宁。

凝缩类单宁 (condensed tannins)，又称缩合单宁，或不可水解单宁 (non-hydrolyzable tannins)，分子中的芳香环均以碳碳键相连，也不以糖构成分子的整体结构，在上述的水解条件下难于分解。在强酸作用下缩合成不溶于水的物质。多数凝缩类单宁是黄烷醇的聚缩物。在一定条件下 (例如在醇—盐酸溶液中加热)，凝缩单宁可被降解为较简单的组分。

更早的单宁分类法，是蒲劳克脱 (Procter) 于1894年提出的。根据栲胶在热解 (200℃，20分钟) 或碱融时的分解产物不同，将单宁分为 (1) 焦性没食子类单宁 (pyrogallol tannins)：热解产物含有焦性没食子酸 (连苯三酚)。(2) 儿茶酚类单宁 (catechol tannins)：热解产物含有儿茶酚 (邻苯二酚)。(3) 混合类单宁 (mixed tannins)：热解产物含有上述两种物质。

大体上，儿茶酚类单宁相当于凝缩类单宁，焦性没食子类单宁相当于水解类单宁。蒲劳克脱的分类法在人们尚未弄清楚单宁的化学结构以前，曾有过较大的实用意义。但这一方法不能反映两类单宁的本质区别，对某些单宁会混淆不清。例如荆树皮单宁是凝缩单宁，但它的热解产物含有焦性没食子酸和儿茶酚，做为混合类单宁是不合理的。目前热解分类法只有参考的意义，而弗里登伯格的分类法则反映了各类单宁在本质上的共同性和差异性。

但是有少数单宁的化学结构较为特殊。如红茶单宁属于凝缩类单宁，是由(一)-表儿茶素鞣酸酯等单体物质去酶的催化氧化下聚合形成的二聚物的复杂混合物，分子中仍保存着酯键，水解时也产生没食子酸。又如橡碗单宁及栗木单宁属于水解类单宁。这些单宁的许多组的分子内，除了有许多酯键外，还存在着葡萄糖第一位碳原子与黄鞣酮酸间的C—C键。尽管如此，仍然能够根据它们的化学结构的总体上的特征进行分类。

单宁的定性反应很多。最基本的定性反应是使明胶溶液变混浊或生沉淀。利用各种定性方法可以大体上辨认单宁的类别。例如：(1)三价铁盐与多数凝缩类单宁显绿色，与水解类单宁显蓝色。绿色反应来源于分子中的邻苯二酚基，蓝色反应来源于分子中的连苯三酚基。黑荆树皮单宁(分子中有较多的连苯三酚基)、云杉树皮单宁等凝缩类单宁与铁盐呈污灰色至蓝色。(2)与HCHO—HCl共沸时，凝缩类单宁由于分子中具有间苯二酚或间苯三酚基而与甲醛聚合，基本上全部沉淀出来。水解类单宁则不生沉淀。(3)溴水与凝缩类单宁生沉淀，与水解类单宁不生沉淀。(4)水解类单宁与PbAc—HAc产生沉淀。凝缩类单宁一般不生沉淀。(5)凝缩类单宁溶液遇浓硫酸变红色，水解类单宁仍保持黄或褐色不变。(6)在石英灯下不同的栲胶溶液在白底上显示不同的萤光色。例如黄色(落叶松树皮、荆树皮、坚木栲胶)、蓝紫色(云杉树皮栲胶)、灰红色(栲树皮栲胶)、浅绿色(檳榔栲胶)等。(7)鞣花类单宁遇NaNO₂—HCl产生红色(以后逐渐变深)，非鞣花单宁产生黄色或灰色。此外鞣花单宁加NaOH静置水解产生针状的鞣花酸晶体，可以放大辨认出来。

二、水解类单宁(可水解单宁)(hydrolyzable tannins)

水解类单宁的分子内具有酯键，在酸、碱或酶的作用下能被水解成为组成该类单宁的简单的组分。根据水解后产生的多元酚羧酸的不同，主要的水解类单宁又分为(1)没食子单宁(或鞣单宁)(gallotannins)——水解后产生没食子酸。(2)鞣花单宁(ellagitannins)——水解后产生鞣花酸或与鞣花酸有生源关系的物质。

(一) 没食子单宁

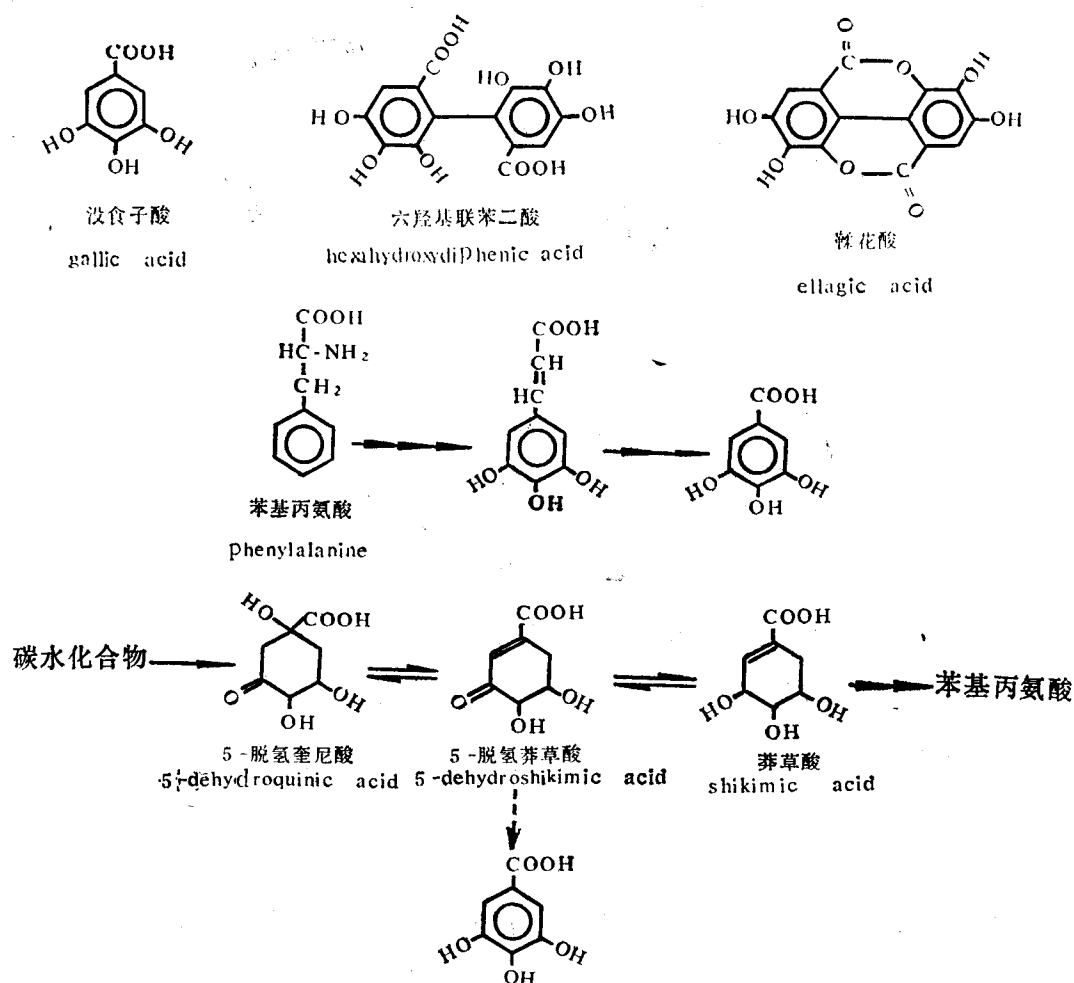
没食子单宁是一种天然的没食子酰酯，由没食子酰基与糖(或多元醇、酚)以酯键结合。简单的酯如β-D-葡萄糖素、茶素等不具有鞣革能力，不属于单宁之列。属于单宁的酯为数不多，如五倍子单宁、土耳其倍子单宁、漆叶单宁、刺云实单宁等。它们的分子中含有较多的酯基，分子量多在1000左右，而且一部分酯基以缩鞣酸(depside)的形式存在。

没食子酸在植物体内有游离状态存在，但多数成酯状物存在，由没食子酸与有关的醇类物质酯化而成。分子中只含一个没食子酰基的单酯在许多植物内广泛分布(如β-D-葡萄糖素、茶素等)，但分子中含7—8个没食子酰基的复杂的没食子单宁的分布则很有限，这可能与植物体内的酶的系统有关。

植物体内的没食子酸可能来源于苯基丙氨酸(C₆·C₃型)，经代谢作用分解为没食子酸(C₆·C₁型)。也可能是5-脱氢莽草酸脱氢而产生没食子酸。

1. 五倍子单宁(chinese gallotannin)

五倍子单宁含于盐肤木(Rhus chinensis)上的虫瘿(倍子)内，为我国特产。



商品名称叫单宁酸 (tannic acid)。它是最早在化学结构上受到详细研究的单宁之一。早期 (1914—1919) 确认的五倍子单宁的化学结构式大致相当于 β -五-O-间-双没食子酰-

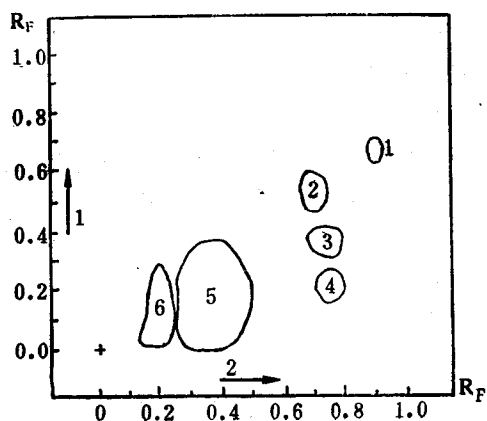


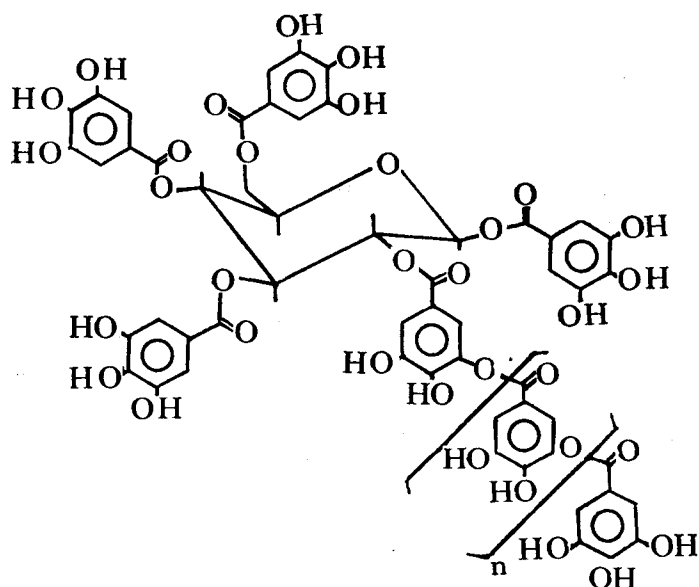
图1-1 五倍子单宁纸色谱图

1. 五倍子单宁 2. 没食子酸
3. 间-双没食子酸 4. 一种三没食子酸
5. 五倍子单宁 6. 未知物质

(展开剂第1相用10%醋酸, 第2相用 4:1:5
正丁醇-醋酸-水)

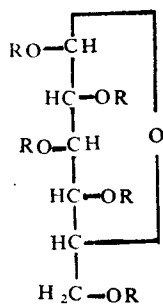
D-葡萄糖。但以后经纸层析法证实单宁酸是一种复杂的混合物(图1—1)，其中五倍子单宁约占70%、还有没食子酸21%、间-双没食子酸7%、五倍酰葡萄糖3%、三没食子酸1%。

近期(1961—1967年)确认的五倍子单宁的化学结构式为1,3,4,6-四-O-没食子酰-2-多-O-没食子酰- β -D-葡萄糖。式子中的多没食子酰平均含3个棣酰基，以缩酚酸的形式存在。分子中的葡萄糖具有椅式构象，棣酰基联在平伏键上。其它的没食子单宁一般也如此。



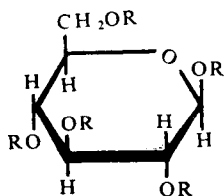
五倍子单宁 $n = 0, 1 \text{ 或 } 2$

五倍子单宁的平均分子量为 1250 ± 60 。单宁分子在水溶液中有缔合现象，使分子量增加，且缔合程度随浓度而增加。在1%的水溶液中分子量为2500(± 125)，相当于二聚物。在10%及20%水溶液中各为4016及5450。在丙酮溶液中呈单体存在。



五-O-没食子酰葡萄糖 (R = 棣酰基)

Penta- α -galloyl glucose



五倍酰葡萄糖的分子式是 β -1,2,3,4,6-五-O-没食子酰-D-葡萄糖，具有鞣性，在五倍子的单宁中有少量存在，在柯子单宁中含量较多。

五倍子单宁和五-O-没食子酰葡萄糖被酸完全水解时均产生葡萄糖和没食子酸。五-O-没食子酰葡萄糖的水解过程的顺序如下式所示，并不经过1,3,6-三-O-没食子酰的阶段。

