

甘景镐 著

生漆的化学

5.9

科学出版社

生 漆 的 化 学

甘景镐 著

科 学 出 版 社

1 9 8 4

内 容 简 介

福建师范大学高分子研究所从事生漆的科研工作已有三十余年,积累了大量的文献资料,也取得了一定的成果。本书就是在这些基础上写成的关于生漆化学方面的一部专著。

本书内容主要分为三部分:(1)漆酚的化学;(2)漆酶的化学;(3)漆膜的应用。

本书适于从事高分子化学、酶化学的专业人员及生漆研究和生产的技术人员参考。

生 漆 的 化 学

甘景镐 著

责任编辑 杨淑兰

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984年8月第一版 开本:850×1168 1/32

1984年8月第一次印刷 印张:6 3/8

精 1—2,100 插页:精 2

印数:平 1—2,600 字数:165,000

统一书号:13031·2617

本社书号:3608·13—4

定价: 布脊精装 1.90 元
平 装 1.20 元

序

生漆为我国的一种特产,素有“涂料之王”的美称.我们的祖先在栽培、收割、使用生漆等方面积累了丰富的经验,但应用近代科学技术方法研究生漆化学却是最近几十年来的事.国外也有人早已认识到生漆成膜的优越性能,由于受生漆样品来源的限制,迄今发表的文献并未完全反映生漆化学的全部内容.国外有些学者,如法国的 Bertrand, 日本的真岛,美国的 Dawson 等都曾长期致力于生漆化学的研究,获得不少成果,值得我们借鉴.我国学者近四十年来也陆续开展了对生漆化学的研究.

福建师范大学高分子研究所,在近三十年来的生漆化学科研中,搜集了不少有关文献,除发表文摘汇编(福建省科学技术情报研究所出版,1981)与生漆化学译文集(商业部全国生漆研究所出版,1982)外,特编写本书供国内外同行参考.

在生漆化学发展过程中,各家立论常有矛盾之处,遇到这种情况时,本书作者只能根据自己的意见归纳整理,当然有些不一定很合适,百家争鸣,自觉无伤大雅,谨以此就正于同行.

其次,书中引用的试验结果,许多出自我们研究所,也有一些引自其他单位的公开文献.限于篇幅,本书不可能全部列出详细数据,如有需要,读者可与有关单位直接联系,以便进一步探讨.

生漆化学国内外成书很少,即有一、二,亦已失却时效,或过于简略.生漆既为我国特产,进一步开发和研究这一资源,乃是我们义不容辞的责任.但作者心余力绌,只能抛砖引玉,望识者谅而教之,幸甚.

在整稿过程中,我们研究所有关同志提供很多实验材料,有关的协作单位也给予帮助.甘纯玓同志翻译了许多原始资料,并协助整理文献,在此均致谢忱! 亡妻林端珍同志,几十年来协助我整理

全部文献,并协助翻译部分资料,她终不及见本书的出版,谨志以作纪念。

1983年3月于福州

目 录

第一章 生漆简史·····	1
第二章 漆树·····	3
第一节 漆树的生物学概述·····	3
第二节 漆树的产漆量·····	8
第三章 割漆技术与漆化学·····	15
第四章 生漆化学研究简史·····	21
第五章 漆酚的化学·····	28
第一节 漆酚及其结构·····	28
第二节 漆酚衍生物的制备·····	45
第三节 漆膜干燥的机理·····	50
第四节 漆酚的合成·····	56
第六章 酶学概述·····	61
第一节 有关漆酶的几个概念·····	61
第二节 含铜酶在生物体中的地位·····	65
第七章 漆树漆酶与真菌漆酶·····	73
第一节 中国漆树漆酶与越南漆树漆酶的异同·····	73
第二节 漆树酶的组成——蛋白质·····	79
第三节 漆树酶的组成——铜·····	80
第四节 真菌漆酶·····	81
第八章 漆酶反应动力学·····	87
第九章 漆酶中铜的价态·····	93
第十章 漆酶的抑制与重建·····	105
第一节 漆酶的抑制·····	105
第二节 漆酶的重建·····	108
第十一章 漆酶的生物合成·····	113
第十二章 漆酶的提纯·····	118

第一节	提纯的过程	118
第二节	纯度的检查	120
第三节	异构酶的形成	121
第四节	漆酶的用途	122
第十三章	漆酶的催化机理	125
第十四章	一些结构分析法在生漆化学中的应用	131
第十五章	生漆的致敏作用化学	143
第十六章	漆树的其它组成	149
第一节	漆树种子油	149
第二节	漆脂	152
第三节	漆树中的鞣质	155
第四节	漆液的其它组分	156
第十七章	漆液的分析	158
第一节	传统的检验标准	158
第二节	产品检验的暂行标准	160
第三节	漆液中某些重要成分的分析法	165
第四节	生漆的一些常规分析方法的讨论	179
第十八章	生漆的用途概述	186

第一章 生漆简史

漆树(*Rhus vernicifera*, 或 *R. verniciflua*, 或 *Toxicodendron vernicifluum*) 原产我国。明永久次郎称印度也是一个漆树原产国^[1], 从地理环境上看, 是有可能的, 但目前印度却不产漆。在历史发展的过程中, 生漆从我国陆续传入日本、朝鲜与印度支那等地, 现在它们都是次要的产地。此外, 漆的种植与用漆技术也曾由波斯人、阿拉伯人和中亚人传到中东和欧洲, 但是在这些地区现在都未见成林的漆树, 只留下用漆的记载。据估计, 一方面是受自然环境的限制, 未能培育成林; 一方面是因为已找到了某些代用品(如性质上与生漆相类似的楸如果壳油等)。

我国何时开始产漆, 历史上并无确实记载, 但稽查古籍, 并与考古发掘材料相印证, 可能在史前。

从近年来发现的古物中, 我们见到不少我国早期使用生漆的例证。例如 1978 年^[2]在浙江省余姚县河姆渡村发掘出距今 7000 年前的涂漆木碗。1950 年中国科学院考古研究所在河南安阳殷墟武官村大墓中, 发现在很多“雕花木器印痕”中有生漆的残迹^[3], 等等。这些都是实物的证明。

据文字记载, 我国先秦时代就已发展种植漆树与用漆技术。《诗经·鄘风》中载有: “定之方中, 作于楚宫, 揆之以日, 作于楚室, 树之榛、栗、桐、梓、漆”。可见先秦时代, 漆树已是我国常有的栽培经济树种。《庄子传》曰: “蒙(河北邯郸)人也, 名周, 周尝为蒙漆园吏。”可见在庄周时, 我们祖先即已大面积地种植漆树, 达到设官管理的规模。

又据世界最古的史书之一《尚书》《禹贡》中载有: “兖州, 厥贡漆丝”, 与“豫州, 厥贡漆枲(即不结实的大麻)”。可见当时种植漆树的地区, 并不限于一地、而且已经发明了用生漆加工纤维

(如近代的栲绸, 香云纱), 以达到防腐的目的。《周礼》载: “漆树之征, 二十而五”。如是, 货物达到可以课税的规模, 可见生产量并不太少。

至于产区, 也是很广泛的。《中山经》中记载: “熊耳之山, 其上多漆”。熊耳山脉系在陕西、河南一带, 可见其时已利用野漆树生产生漆。又载: “翼望(河南内乡)之山, 其下多漆样”。可知陕西, 河南等地自古以来, 就是产漆地区。

漆树的培育、收割与利用, 我国早有许多独特的发明创造, 不过用科学方法整理有关生漆的成分、结构、干燥机理与改性应用等, 在我国只是近年代才开始发展起来的。在此之前几十年的工作都系日本、欧美等国学者在进行^[4]。可是, 他们所用的样品, 除日本外, 都系采用萃取物的干品, 多是要经过长途运输, 长时间贮放的陈品, 其成分已难代表原来植物成分, 所以许多问题尚未能澄清并得出准确的答案; 这些工作还有待于盛产生漆的国家, 特别是我国科技工作者的努力。我们在参考和利用这些文献时, 还需加以鉴别和印证。

关于生漆的历史, 近年来已有许多专文^[5-9]叙述, 这里不能详列, 作者仅简述其起源与传播的简单过程如上。

参 考 文 献

- [1] 明永久次郎, 周丕振译, 陕西生漆, 第三期(1979)。
- [2] 光明日报, 1978年5月19日, 第三版。
- [3] 郭宝钧, 考古学报, 第五期(1950)。
- [4] 甘景镐, 生漆化学文献汇编, 福建科技情报研究所出版(1981)。
- [5] 朱遵度, 漆经(原书已失, 系据宋史艺文志记载)。
- [6] 黄成, 髹漆录。
- [7] 林剑鸣, 中国劳动人民对生漆的发展与利用, 西北大学学报 自然科学版(1978)。
- [8] 曹金柱, 陕西生漆, 第三期 10(1979)。
- [9] 西北农学院林学系, 陕西生漆, 第二期, 26(1979)。

第二章 漆 树

第一节 漆树的生物学概述

漆树属于被子植物漆树科 (*Anacardiaceae*) 漆树属 (*Toxicodendron*)。原来漆树属的属名称为 *Rhus*。其后,植物分类学家发现在这一类植物体中有能使人体皮肤过敏的毒素,所以建议^[1]从 *Rhus* 属中分出,别称: *Toxicodendron*, 按此把通称的漆树的学名定为: *Toxicodendron vernicifera* (Stok), Barkley。但文献中,与习惯上我们仍多用原来学名: *Rhus vernicifera*。漆液中的主要成膜物质为漆酚。在商品名称上通常按产区(产地的中心地区)命名该种生漆,如:“毛坝漆”,“建始漆”,“平利漆”等等。在我国,因为是国内特产,统称为“国漆”或“中国漆”,也有称“大漆”的。

漆树是高大的阔叶落叶乔木,一般高度为5—15米,胸径为12—40厘米;树高最高达20米,胸径达1米。漆树每年在春暖季节,顶芽萌发放叶,夏季叶茂,秋冬开始落叶,冬季则完全脱叶。它在生长和发育过程中要求有较多的水分与暖气候,所以盛产在常年气温较高的地区。漆树植物体的各个部分,几乎都含有一定分量的漆液。新割的漆液呈白色,但暴露在空气中以后,就逐渐变化(氧化为主)成为有色物质。以前人们只认为漆液均贮在树干部分,也就是割漆的部位,后来人们逐渐认识到其他器官也含漆,所以也开始从果实或树叶等器官萃取漆液。

漆树植物体各类器官中的漆液是蓄于漆汁道中的。例如,成长的树茎,无论是主干或枝条中都有漆汁道。如剖视树干的横切面,它是由四部分组成的。从外到里,依次为:死树皮(周皮)、次生韧皮部、维管形成层和次生木质部。

树皮是木栓形成层,是由死细胞构成的,一般较薄,已经木栓

化的细胞壁不透气、不透水。次生的韧皮部是由维管形成层向外产生的，是由韧皮射线、筛管、伴胞、韧皮薄壁细胞、石细胞与漆汁道等组成的，它在植物生存期内起输送养料的作用。维管形成层是由几层排列整齐的分生组织细胞所组成的。它分别向外和向内产生次生的韧皮部和次生的木质部。次生木质部位于茎的中央，占树干的大部分、它由木射线、导管、木纤维和木薄壁细胞四个部分组成。较粗的树干横切面还可以区分为年轮、边材与心材几部分。树干的横切面如图 2-1。

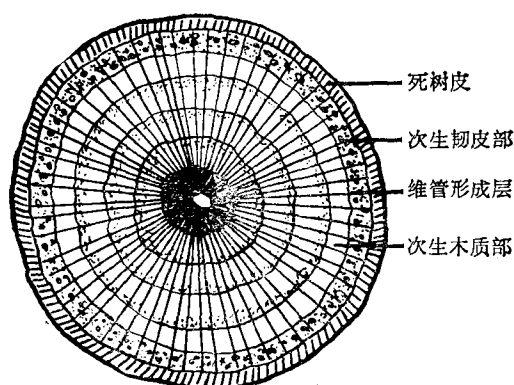


图 2-1 漆树树干横切面。

详细的植物学讨论，另有专书^[2]，本书仅能略述，作为理解漆化学有关问题的帮助。

与漆化学有密切关系的漆树器官是漆汁道。漆汁道是一种细胞间道^[3]。从其横切面观察(图 2-2)，它在次生韧皮部中是一种椭圆形或近圆形的孔道，孔内充满了漆汁。这种孔道的直径为 85—350 微米。它的周围被一层原生质浓厚、染色较深的上皮细胞所包围。上皮细胞层的外围又被 2-3 层小型薄壁组织细胞组成的鞘所包围。如从树皮的径向和弦向切面观察，漆汁道的形状却是卵

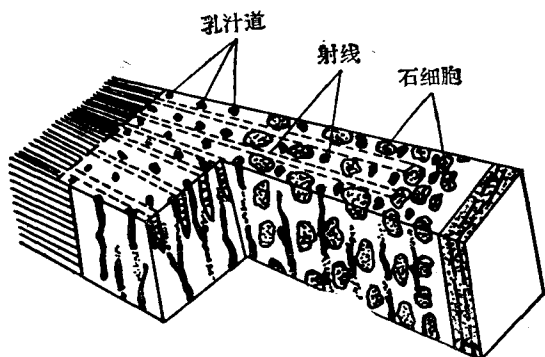


图 2-2 漆树的漆汁道在次生韧皮部中分布的图解。

【引自：胡正海等，西北大学学报，第一期，64(1978)】

形腔道(图 2-3)。在腔道的周围也可见到上皮细胞与薄壁组织鞘。

漆汁道是漆树体的分泌道，漆液是从上皮细胞产生的，贮蓄在腔道之中。漆汁道分布在幼茎、树干、根、叶等各器官的韧皮部中。

表 2-1 不同品种漆树漆汁道分布情况¹⁾

品 种	产 地	产漆量	漆汁道(每平方毫米数目)	漆汁道直径(微米)	树皮内石细胞群的层数
大 红 袍	陕 西	高	7—8	120—204	4—5
灯台小木	四 川	高	7—8	90—120	4—5
高 八 尺	陕 西	中	5—6	110—170	6—7
阳高小木	湖 北	中	5—6	90—120	4—5
西阳小木	四 川	中	4—5	90—120	6—7
阳高大木	湖 北	中	4—5	120—170	6—7
镇雄大木	云 南	低	3—4	90—102	6—7
野生大木漆	陕 西	低	3—4	90—120	6—7

1) 本表引自：胡正海等，全国林化学术会议论文，南京(1979)。

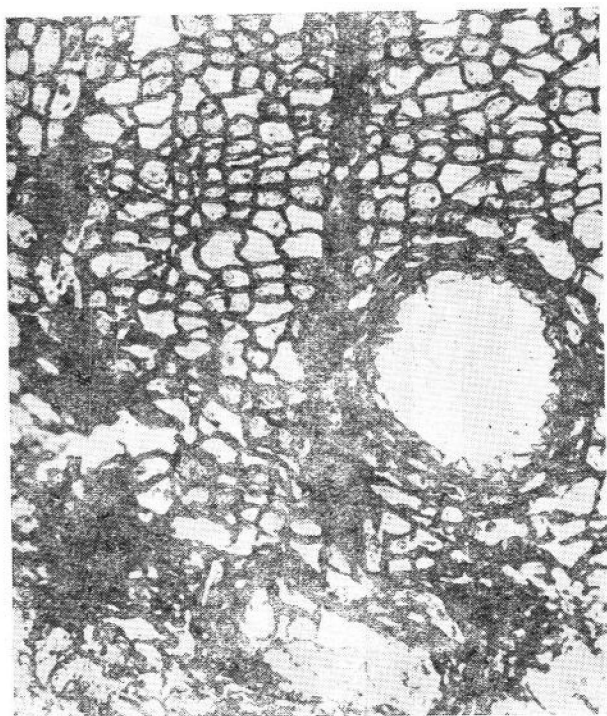


图 2-3 漆树皮漆汁道的显微照片。×100

[本图由西北大学胡正海同志提供]

表 2-2 几种不同品种漆树漆汁道的比较¹⁾

品种名称	观察株数 (株)	采集时间	漆液道数 (每毫米 ²)	漆液道平 均面积 (毫米 ²)	漆液道总 面 积 (毫米 ²)	无石细胞 区的厚度 (毫米)	无石细胞 区内漆液 道层数
火焰子	4	1979.8.5	5.13	0.0088	0.0458	0.98	1—3
大红袍	3	1977.8 1977.11	3.66	0.0144	0.0529	1.30	2—4
贵州红	1	1978.6.17	2.80	0.0115	0.0318	0.67	1—2
红皮高八尺	4	1978.6.15	4.20	0.0100	0.0420	0.67	2—3
黄茸高八尺	5	1978.6.15	2.76	0.0134	0.0370	0.60	2—3

1) 本表引自: 冯志坚等, 中国生漆科技, 第二期 (1980)。

生漆是漆树次生韧皮部中代谢过程的产物。次生韧皮部由韧皮射线分隔成许多长条形,并在各列射线之间分布着许多漆汁道。石细胞则成群地分布在邻近的死树皮部位。

在显微镜下观察,平均每 1 平方毫米横切面上有 3—8 个的漆汁道;其数目随品种不同而异。各研究工作者,所得数据,较为接近(表 2-1, 2-2)。

实际上漆汁道并不一定是直的。由于在漆树发育过程中,有的生来就是弯曲的,有的被其他类型的细胞所挤压,有的尚出现分枝或不规则连接的现象。

漆汁道形成的过程是: 漆树在每年生长中,由维管形成的层中细胞,不断地进行分裂,细胞间质通过溶解,消失等过程逐渐形成由上皮细胞包围的细胞间道,这就是所谓漆汁道,随着上皮细胞进一步分裂和生长,这种间隙就逐渐扩大成为近似椭圆形或圆形。在漆汁道发育的后期中,上皮细胞逐渐破坏,留不住其中贮畜的漆液,就要流出植物体外。还有一部分如未经割取,就会干涸在里面。

随着生漆树的地理分布不断扩大,各地产出的品种也有变异。在文献记载中,就出现有不同“品种”的漆科植物。在记载中命名也不一样。例如^[4]:

产 地	文献中拟定的学名
中国、日本、朝鲜	<i>Rhus vernicifera</i>
越南	<i>Rhus succedanea</i>
缅甸、老挝	<i>Melanorrhoea usitata</i>
泰国、柬埔寨 }	<i>Melanorrhoea laccifera</i>

随着植物品种不同,在文献中对其中主要的成膜成分(漆酚)的命名也有不同。我们初步拟订的译名为^[5]中国漆酚(urushiol),越南漆酚(laccol)和缅甸漆酚(thitsiol)。它们的成分稍有不同(将在第五章提及)。

第二节 漆树的产漆量

漆树有野生的,俗称野漆树;也有人工培育的,俗称家生漆树。野漆树与家生(培育)漆树在植物学特征上有所不同(表 2-3)。但这种区分,并没有确切的根据。事实上,在老产区里,野生漆树与培育漆树,是并存的。

表 2-3 野漆树与培育漆树的鉴定¹⁾

类 别 培育特征(植物学)	野 漆 树	培 育 漆 树
根 育	不发芽,或发芽率低	发芽率高
籽 育	发芽率高,遗传性不稳定,变异系数大	发芽率低,遗传性较稳定,变异系数小
植物有性器官	胚发育正常,结实率高,漆籽饱满	退化或极度退化,胚不发育,或是发育不完全,不结实或是结实很少,漆籽空壳率高
宿 萼	成熟果实一般具有宿萼	成熟果实一般无宿萼
茸 毛	一年生枝不被茸毛	一年生枝被茸毛
寿 命	50 年以上	12—25 年
果 实	果实小	果实大
石 细 胞	多,树皮硬	少,树皮软

1) 本表引自:曾瑞龙,中国生漆科技,第二期,56(1981)。

我国产的漆树,按传统习惯,可分为大木漆树与小木漆树两类。大木漆树,主要分布在海拔较高的高山地带,海拔低的地方较少。这种树较高大,高约 10—15 米,有时可达 20 米。树干一般较粗,树皮较厚,树的寿命可达 50 年以上。

小木漆树，一般产在低山丘陵地带。一般是人工培植的。树较矮，成年的树也不过 5—12 米。树的寿命较短。

但这种区分，没有很多的科学数据可寻。一般要根据其产出的漆液性状加以区分。习惯的性状标准如表 2-4^[6]。

表 2-4 大木漆树与小木漆树漆液性状的区别

漆液性状	类 型	大 木 漆	小 木 漆
掩 皮		结皮快，粗泡，色黑	结皮慢，细而有皱纹，深黑
质 地		质粗，松散	质细腻，紧凑
气 味		酸味或酸甜味，味浓	芳香，味浓
颜 色		淡黄到深黄，呈栗色	深黄到紫，棕褐色
粒 状		颗粒大，多而密	颗粒少，少而稀
转 色		转色较快	转色较慢
拉 丝		悬丝短，回弹力小	悬丝细长，回弹力大
骨 浆		色白，占 1%	色黄白，约占 0.5%
干 燥 性		好，结膜快	较差，结膜慢

生漆是优良的涂料，在化工、国防与工艺品上用途广泛，但产漆量由于种种原因尚未能较大幅度地增产。特别是我国目前产漆很大部分还是依靠野生漆树，成片（大面积）培育的漆树多尚未成林。由于原有漆树植株距离很大，不能采用机械作业；每株每日产漆量过少，耗费劳力很多；加以漆毒，交通等原因，短期内尚未能扭转这种局面。所以，选择可供大面积培植的优良品种，寻找性能相似的代用品，进而设法合成代用品都是急需研究的课题；这些也是研究漆化学的主要任务。

当前，就植物化学范围说来，首要任务是了解漆树的“一生”，及成长以后“常年”可以割取多少漆？因为漆树虽然是可以综合利用的一种树种，但是它的主要贡献是生产生漆，产漆多少是关键问题。据此才能作出选种和准备大面积种植的依据。目前在这一方面尚无很多的数据可资对比，但经过调查，人们对有些传统的、表观的丰产树种，却有一些记录。例如，我国陕西土产公司和有关

单位曾经对一个在陕西境内较为丰产的品种,即火焰子,种植二万亩,并作过典型的产量剖析的调查^[7]。

火焰子又名火罐子是最矮小的品种之一,最高高度不过7米,一般为5米。据冯志坚等观察^[8],它每平方毫米内的漆汁道为数较多,与其他常见品种比较见表2-5。毛泽恩等还对该品种漆树各茬的割漆量作出调查(表2-6)。

表 2-5 火焰子与其他品种漆树产漆能力比较¹⁾

品 种	调查人数	刀口产漆量 (千克/刀口)	朝产漆量 (千克/朝)	单 产 (千克/人)
野 漆 树	67	0.02027	10.12	70.85
山混子漆树	54	0.05747	12.74	50.93
火焰子漆树	82	0.06990	16.82	31.95

1) 本表引自:毛泽恩等,中国生漆科技,总第三期,25(1981)。

注:原文献中说明,割火焰子的漆农仅割了2—3朝,其他两种品种却割了7朝或4朝。所以列出的数字仅供参考。

表 2-6 火焰子漆树产漆量¹⁾

开割茬数	调查人数	调查株数	割刀口数	割漆量 (千克)	平均每株 割刀口数 (刀口/株)	平均每株 产漆量 (千克)	比 例 (%)
头茬树	8	1960	1960	284.9	1	0.0932	22.41
二茬树	5	739	1478	138.8	2	0.1809	43.58
三茬树	3	430	810	34.6	1.9	0.0826	19.87
穷刀树	7	873	1610	51.6	1.8	0.0591	14.14
合 计	23	4002	5858	409.5	6.7	0.4157	100.00

1) 本表引自:毛泽恩等,中国生漆科技,总第三期,24(1981)。

我国产漆区遍布十余省区,百余县,是世界上最大的产区(表2-7)。

根据漆液在漆树各个器官中的分布情况,如求快速增产的方法,作者认为^[10]除上述的选育良种、扩大种植面积等措施外,可以试行整株萃取法。即先选育良种,大面积种植,待漆树培育到一定时期后(例如6—7年),即行砍伐,整株用适当溶剂萃取,“竭泽而渔”取出全部漆的主成分。这样就能够在短期内,较大幅度地增