龍眼殼單寧之研究

駱　承　庠

本文承農林公司前技術室主任賈伊箴先生及本所技正鄭謀平先生校正特此誌謝

龍眼俗稱桂圓，盛產於華南一帶，每屆收穫季節，或供生食，或以加工，果殼盡棄於地，未加利用，幾如垃圾，徒勞清除之煩。本室有鑒於此，遂設法利用，知其中含有單寧成分，似可供鞣革之用。僅就其單寧含量言，雖未盡合理想，但其產量極豐，且採集便利，在極度缺乏鞣劑之我國，或可稍補漏巵於萬一。本研究之動機即在於此。

（一）龍眼殼單寧之抽浸及分析：

本項試驗之目的，在求龍眼壳中單寧對抽出溫度及時間之影響，以求出在何種溫度及時間之下，可使其所含單寧高度抽出。

（I）試驗材料：本試驗所採用之材料，因其種類不同，故單寧含量亦異：一種壳色較黑，一種壳色較赤，本文暫以壳色較黑者名爲黑壳，壳色較赤者名爲赤壳，該項果壳係購自臺南縣產地加工所，因限於經費，未能收集大量新鮮龍眼親自剝壳處理，故其中單寧含量難免因醱酵有所變化，故本試驗所得之單寧含量，僅可謂較低之數字。

表一　供試材料之成分

種　類	水　分（%）	單　寧（%）	非　單　寧（%）	不溶成分（%）
赤　壳	14.5712	2.6145	8.7788	62.6422
黑　壳	13.8286	3.0505	10.1394	59.7516

（II）試驗方法：

1. 不同溫度對龍眼壳單寧抽出量之影響：

溫度不同對抽出量之影響頗大，茲以 60°C 至 100°C 分成五組，抽出其含量，並分析其結果，列表如下：

表二　不同溫度處理後單寧含量之變化表

溫　度	種　類	水　分(%)	可溶性成分(%)	非單寧成分(%)	單　寧　分(%)	不溶成分(%)
60°C	赤　壳	13.1135	8.0765	6.5017	1.5748	73.8331
	黑　壳	13.1724	10.4333	8.0825	2.3508	65.9510
70°C	赤　壳	12.9835	9.1066	7.3097	1.7096	68.8033
	黑　壳	12.3057	10.9666	8.6430	2.3770	65.7070

80°C	赤　　壳	13.1341	9.3600	6.9047	2.4553	68.1459
	黑　　壳	12.5627	11.2349	8.3323	2.9026	64.9775
90°C	赤　　壳	12.9647	10.5120	7.9078	2.6042	66.0113
	黑　　壳	12.5201	12.7560	9.7546	3.0014	61.9859
100°C	赤　　壳	14.5712	11.3933	8.7788	2.6145	62.6422
	黑　　壳	13.8286	13.1899	10.1394	3.0505	59.7916

由上表觀之，龍眼壳單寧含量，在100°C以內時與抽出溫度成正比，卽溫度愈高單寧抽出量愈多，但自80°C以上，單寧含量雖微有增加，却並不顯著，而非單寧成分則激增，由此可以決定，抽出溫度以80°C至90°C之間最爲適宜。

2. 抽浸時間不同對龍眼壳單寧含量之影響：

抽浸時間不同，對龍眼壳含有物之溶解度大有出入；茲將處理情形及其結果列表如下：

表三　不同時間處理後龍眼壳單寧含量之變化表

時　間	溫　度	種　類	水　分 (%)	可溶性成分 (%)	非單寧分 (%)	單　寧　分 (%)	不溶成分 (%)	備　　註
半小時	90°C	赤　壳	13.1670	8.8100	6.3641	2.4459	69.2130	分三次抽出每次各10分鐘
		黑　壳	13.2458	10.6733	7.9766	2.6967	65.4036	
1 小時	90°C	赤　壳	13.5672	9.9899	7.3960	2.5939	66.4530	分三次抽出第一次30分第二次第三次各15分
		黑　壳	13.3068	11.2166	8.1891	3.0275	64.2600	
2 小時	90°C	赤　壳	13.9680	10.7432	8.0802	2.6631	65.5454	分三次抽出第一次1小時第二次第三次各30分
		黑　壳	13.6701	11.9466	8.9344	3.0033	63.4366	
3 小時	90°C	赤　壳	13.7934	11.7666	9.2488	2.5178	62.2734	分三次抽出第一次1.5小時第二次1小時第三次半小時
		黑　壳	13.3199	13.9666	11.0887	2.8779	58.7469	

由上表觀之，抽出時間，自1小時以後，時間增長單寧分反有減少趨向，雖則可溶性分隨時間加長而增加，而可溶性非單寧成分之增加反較單寧成分之增加爲速，因此單寧成分有逐漸減少趨向，所以最適宜的抽浸時間不得超過1小時，過長不僅枉費勞力與費用，且有使單寧質變劣之趨勢；半小時以下則因單寧成分未能全部抽出，故亦非所宜。

（Ⅲ）　結論：

1. 抽浸龍眼壳單寧時，溫度以80°C爲最適宜。
2. 抽浸龍眼壳單寧時，時間以30分至1小時爲最適宜。

（二）龍眼殼單寧精製造試驗：

本項試驗，係根據以上所得之時間與溫度兩種因子，將龍眼壳之抽出液，濃縮製成固體單寧精，而考慮濃縮時下列各因子，對於單寧成分之影響：

1. 濃縮溫度對單寧之影響。
2. 濃縮時間對單寧之影響。

3. 眞空濃縮之效用。

（I） 試驗材料：

本試驗係採用上述黑壳爲試驗材料，因黑壳較赤壳單寧含量爲多，其他性質則大致相同，爲方便計僅取黑壳而作供試材料，其成分如表一。製造單寧精時，所用抽出液，係利用普通自來水，在90°C～100°C分三次浸出，第一次半小時，第二第三次各15分鐘，其浸出液混合於一個容器中，共用龍眼壳51kg，抽得浸出液 62.3kg，爲避免釀酵，將全部浸出液煮沸五分鐘，然後貯於滅菌缸中，以備逐漸取用，其組成爲：

表四 龍眼壳抽浸液之組成

水分（%）	單寧（%）	非單寧（%）	不溶成分（%）
94.3271	1.8371	3.3173	0.5180

（II） 試驗方法：

本試驗根據上列三種因子，用各種不同處理製成單寧精，然後分析製品之單寧成分，以作比較。單寧分析法係根據1928年萬國公定單寧定量法施行，定量時所用之皮粉，爲本研究室製造者，其成分如下：

水分（%）	可溶性物（%）	灰分（%）	PH
18.93	0.74	0.55	6.00

茲將單寧精製造時，應用各種處理法，列表如下：

表五 單寧精製造時各種處理表

試驗號數	浸出液用量（kg）	濃縮溫度（°C）	蒸發用具	攪拌與否	備註
1	3.000	93°*	二重銅鍋	有	
2	3.000	92°	二重銅鍋	有	
3	3.000	92°	二重銅鍋	否	
4	6.000	92.5°	二重銅鍋	否	
5	3.000	91°	二重銅鍋	否	
6	1.500	90°	二重銅鍋	有	
7	1.500	76°	二重磁鍋	否	二層鍋之內層磁製，外層銅質，二層之間加水。
8	3.000	80°	二重磁鍋	有	
9	3.000	85°	二重磁鍋	否	
10	3.000	69°	眞空二重鍋	否	
11	3.000	70°	眞空二重鍋	否	
12	3.000	71°	眞空二重鍋	否	
13	3.000	99°	直火二重鍋	有	二層間不加水。
14	3.000	100.5°	直火一重及二重	有	先用一重鍋，待濃縮至相當程度後再用二重鍋。
15	1.500	101°	一重銅鍋	有	

* 濃縮溫度以濃縮過程中，保持時間最長之溫度爲標準。

蒸發濃縮用具計分四種：（一）爲內磁外銅之二重鍋上加玻璃罩，罩頂連通抽氣機，並插一溫度計。（二）爲內外皆銅質之兩層鍋。（三）爲內磁外銅之二層鍋。（四）爲銅質單層鍋，直接加熱於鍋底。除（一）之外其餘皆開口。

取用浸出液時，每次在取用前，先攪拌均勻，取出後再密蓋容器，以防水分蒸發，濃度改變。濃縮時間如以 3kg計算，則二層銅鍋約需10小時，內磁二重鍋約需19小時，眞空二重鍋約需15小時。濃縮完畢並冷却後，將單寧精移裝於密閉廣口瓶中，以備分析成分。

（Ⅵ） 試驗結果：

茲將各種方法製成之單寧精列表如下：

表六　單寧精產量表

試驗號數	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
浸出液用量(kg)	3.000	3.000	3.000	6.000	3.000	1.500	1.500	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	3.000	1.500
單寧精產量(kg)	155	165	170	325	165	85	85	170	170	185	190	180	165	165	85
單寧精量/浸出液用量(%)	5.2	5.5	5.7	5.4	5.5	5.7	5.7	5.7	5.7	6.2	6.2	6.0	5.5	5.5	5.5

茲將製成之單寧精成分列表如下：

表七　單寧精成分表

試驗號數	水　分(%)	固形分(%)	可溶性分(%)	不溶成分(%)	單　寧　分(%)	非單寧分(%)	非單寧/單　寧
1	5.6734	94.3266	79.9710	14.3556	28.5920	51.3790	1.7970
2	12.8907	87.1093	76.5714	10.5379	26.9684	49.6030	1.8393
3	8.4137	91.5863	80.7713	10.8150	28.1769	52.5944	1.8666
4	9.9848	90.0152	76.7142	13.3010	26.2054	50.5088	1.9274
5	9.4374	90.5626	78.7142	11.8484	26.3507	52.3635	1.9872
6	12.9732	87.0268	78.0571	8.9697	27.6871	50.3700	1.8893
7	12.0018	87.9982	80.2857	9.7125	27.3563	52.9294	1.9348
8	12.6170	87.3830	75.7200	11.6630	25.4100	50.3100	1.9799
9	12.5637	87.4363	76.4285	11.0078	26.0976	50.3309	1.9285
10	13.0874	86.9126	78.2571	8.6555	28.1165	50.1406	1.7833
11	15.8824	84.1176	76.4285	7.6891	27.2639	49.1886	1.8058
12	15.6672	84.3328	76.5142	7.8186	27.2494	49.2648	1.8079
13	8.1985	91.8015	80.0000	11.8015	28.4742	51.5258	1.8095
14	9.3364	90.6636	74.2857	16.3779	24.2655	50.0202	2.0614
15	15.0919	84.9081	71.7145	13.1936	23.1425	48.5720	2.0988

茲再將表七之分析數值，以乾物量計算，其成分之百分率列於下表：

表八　單寧精乾物成分及濃縮時間表

試驗號數	單　寧(%)	非 單 寧(%)	不溶成分(%)	非單寧/單寧	濃縮時間(小時)
1	30.3117	54.4693	15.2190	1.7970	9.5
2	30.9593	56.9434	12.0973	1.8393	9
3	30.7654	57.2573	11.8085	1.8666	11.5
4	29.1122	56.1114	14.7763	1.9274	29.3
5	29.0967	57.8202	13.0831	1.9872	11
6	31.8144	57.8787	10.3068	1.8193	4.5
7	30.3965	58.8116	10.7918	1.9348	12.5
8	29.0789	57.5741	13.3469	1.9799	18.5
9	29.8246	57.2075	12.5895	1.9285	19.5
10	32.3503	57.6908	9.9588	1.7833	15
11	32.3831	58.4759	9.1408	1.8058	14.5
12	32.3117	58.4171	9.2711	1.8079	15
13	31.0171	56.1274	12.8554	1.8095	7
14	26.7643	55.1274	18.0644	2.0614	4
15	27.2559	57.2054	15.5570	2.0988	2.5

Ⅳ　討論：

1.　關於溫度對單寧之影響：

茲將各種溫度對單寧濃縮之影響列表比較如下：

試驗號數	溫　度 (°C)	單　寧 (%)	非 單 寧 (%)	非單寧/單寧
10	69	32.3503	57.6908	1.7833
11	70	32.3831	58.4759	1.8058
12	71	32.3117	58.4171	1.8079
14	100.5	26.7643	55.1274	2.0614
15	101	27.2559	57.2054	2.0988

由上表觀之，以高溫濃縮時，單寧成分有顯著減少之傾向，此或係龍眼壳單寧對熱之抵抗較弱，高溫能使單寧成分變質。再自非單寧與單寧之比率觀之，其比率隨溫度之增高，有顯著增加之趨向，故亦可斷定，單寧成分因受熱之影響變爲溶解性非單寧成分，由此可以證明，製造龍眼壳單寧精時，以低溫可得較佳之結果。

2.　濃縮時間對單寧之影響：

茲將各種不同時間處理所得結果列表比較如下：

試驗號數	濃縮時間（小時）	單　　寧（%）	非　單　寧（%）	濃縮時取樣（kg）
6	4.5	31.8144	57.8787	1.500
13	7.0	31.0171	56.1274	3.000
3	9.0	30.7654	57.2573	3.000
8	18.5	29.0789	57.5741	3.000
9	19.5	29.8246	57.2075	3.000
4	29.3	29.1122	56.1114	6.000

由上表觀之，單寧成分隨濃縮時間之增長而減少，此或係濃縮時因久與空氣接觸而使單寧變質，故製造單寧精時，濃縮時間應盡量縮短，使單寧成分不致因時間增長而減少。

3. 眞空濃縮之效用：

試驗號數	蒸發用具	單　　寧（%）	非　單　寧（%）	非單寧 / 單寧
1	二重銅鍋	30.3117	54.4693	1.7970
2	二重銅鍋	30.9593	56.9434	1.8393
3	二重銅鍋	30.7654	57.2573	1.8666
4	二重銅鍋	29.1122	56.1114	1.9274
5	二重銅鍋	29.0967	57.8202	1.9872
6	二重銅鍋	31.8144	57.8787	1.8193
7	二重磁鍋	30.3965	58.8116	1.9348
8	二重磁鍋	29.0789	57.7741	1.9799
9	二重磁鍋	29.8246	57.2075	1.9285
10	眞空二重鍋	32.3503	57.6908	1.7833
11	眞空二重鍋	32.3831	58.4759	1.8058
12	眞空二重鍋	32.3117	58.4171	1.8079
13	直火二重鍋	31.0171	56.1274	1.8095
14	直火一重及二重	26.7643	55.1274	2.0614
15	一重銅鍋	27.2559	57.2054	2.0988

由上表觀之，眞空二層鍋（10,11,12, 三組）所濃縮之單寧精，其單寧成分比任何其他各組爲高，可見眞空濃縮之效用極大，故製造單寧精時，眞空濃縮可得優良之結果。

V. 結論：

1. 龍眼壳單寧對熱不安定，以低溫濃縮可得較佳之結果。
2. 龍眼壳抽出液中，非單寧含量較多，純度較低，故可用於初期鞣製，以減低收斂性。
3. 濃縮時間應盡量縮短，以免單寧發生變化，使成分減低。
4. 製造單寧精時，眞空濃縮可得優良之結果。

參 考 文 獻

山崎金五郎：植物タンニン材料及其の化學。

村田喜一：皮革實驗學。

Wilson, J. A. : The Chemistry of Leather Manufacture.

Procter, H. R. : The Principles of Leather Manufacture.

Wilson & Merrill : Analysis of Leather.

W. R. Atkin & F. C. Thompson : Procter's Leather Chemists' pocketbook.

附註：1. 本試驗時所用之單寧分析方法係根據1927年國際公定第三次單寧分析方法施行。

2. 單寧精利用部份正在進行中，待續報。

A STUDY OF TANNIN IN THE PERICARP OF LONGAN

By

C. H. Loh

Summary

Longan (Nephelium longana, Camb) is a native fruit tree in south China. The pulp is edible, while the pericarps were thrown away as rubbish, the quantity of which is considerable. In order to utilize this wasted part, the writer made an analysis of the pericarp and found that it contains tannin which may be used for tanning leather. Further study was made on the properties of tannin contained in it. The study consists of following two steps:—

I. Extracting and analyzing of the tannin of the pericarp of Longan.

II. Refining of the tannin extracted from the pericarp of Longan.

The experimental results are summarized as follows:

1. The optimum temperature for extracting tannin from the pericarp should be 80°C.

2. The duration of soaking is considered to be most favorable between 30-60 min.

3. Since the tannin thus extracted from the pericarp is thermo-unstable, lower temperature must be used during condensing procedure.

4. The extract solution showed comparatively high Non-tannin contents low degree of purity. It can be, therefor, used for head liquor tannin to save shrinkage.

5. To avoid any chemical change of tannin, which may result a loss of tannin, the duration of condensing procedure should be shortened as much as possible.

6. The best result has been obtained when a vacuum condenser is used for condensing the extracted solution.