相思樹單寧精亞硫酸化之初步研究

朱維和　　李欽淵

緒　　言

相思樹（Acacia, confusa Merrill）在臺省各地產量豐富生長茂盛一般皆以之充薪炭原料，其樹皮中含有單寧頗多，可爲鞣劑，唯其中含有不溶成分及可溶性非單寧甚多，因之單寧含量比較的減少，鞣製效用低下，鞣性遲緩，塡充性小，不適於鞣製底革，本試驗目的在增進其利用價值，加以亞硫酸鹽類處理，使不溶成分溶解，增大單寧含量並改善其鞣性，茲將試驗成果摘要如下：

本研究蒙日本北海道大學農學博士先本勇吉先生之指導並得本所技正鄭謀平先生之援助和校正特此表示深厚謝忱。

（一）供試材料及試驗方法

(1) 供試材料：

本試驗所用之相思樹單寧精，乃本研究室相思樹單寧精製造試驗之製品加以粉碎均勻而混合之其組成如下：

水分%	單寧%	非單寧%	不溶成分%	糖分%		PH值	
				還元糖	全糖分	1%	5%
10.44	29.86	30.54	29.16	8.70	12.59	4.5	4.6

（二）分析方法

(1) 單寧之定量：

單寧之定量法係參照 1928 年國際公定第三次單寧分析法施行茲略述如下：

(a) 可溶性非單寧，定量前一日下午先將皮粉（每次分析約需風乾皮粉 24g）用蒸溜水充分洗滌除去皮粉中之可溶成分後加皮粉重量之十倍水及皮粉等量之鉻明礬溶液（卽 $Cr_2(SO_4)_3 K_2SO_4 24H_2O$ .3%溶液）攪拌一小時放置過夜次日上午將皮粉，洗滌四、五次置於紗布中壓至含水分約 73%爲止，然後精確秤量 24g, 速加供試液 100c.c, 攪拌 10 分鐘，先用乾淨紗布濾過，濾液中約加 1g Kaolin 攪拌均勻後再用濾紙過濾然後置濾液於遠心分離機中廻轉 10 分鐘後吸取其上澄液 25c.c, 置於重湯鍋中蒸發，待其乾燥後再放入 98°C～100°C 電熱乾燥箱中繼續乾燥及至恒量爲止。

(b) 單寧，由全溶解物及溶解性非單寧之差，卽爲被皮粉吸收之單寧量。

(c) 全固形分，百分中減去水分之含量卽爲全固形物。

(d) 不溶性分，全固形物與全溶解物之差是爲不溶性分。

(e) 水分，在廣口秤量瓶中正確秤取試品 1～2g 置於 98～100°C 電熱乾燥箱內到恒量爲止。

(f) 全溶解物，取單寧溶液 100cc 加 Kaolin 1g 攪拌均勻後過濾，將濾液置於離心機中，高速度廻轉 10 分鐘務使不溶物全部沈澱後，吸取上澄液 25cc 於已知重量之蒸發皿中，置重湯鍋蒸發乾

燥，再置於 98°C~100°C 電熱乾燥箱內乾燥直至恒量爲止。

〔附〕：供試品單寧液之調製法，秤取一定量之供試品（此供試品量適可製成含有0.4% 單寧之溶液）用蒸溜水浸漬一夜於第二日上午置於 50~60°C 重湯鍋中半小時後將其溶液取出注入豫先經熱水浸過之 1000cc 瓶中。再用約 80°C 之熱水加入供試品中，於 70~80°C 抽出半小時後，復將抽出液加入前述之瓶中，最後再用 100°C 沸水加於供試品中，於 100°C 抽出半小時，其抽出液亦混於前述之瓶中，然後用沸騰蒸溜水，將殘液洗滌數次，一併混合於前記之抽出液中，待抽出液冷却後，稀釋成一定量以之供分析之用。

(2) 糖分之定量：

秤取定量供試品稀釋爲 200cc 加 20cc 飽和錯酸鉛液攪拌 15 分鐘，以乾燥濾紙過濾後取 100cc 濾液加 10cc 飽和硫酸鈉液，濾過除去其產生之硫酸鉛沈澱後將此濾液以之供下列之測定。

(A) 還元糖分，取上述濾液 20cc 加 Fehling 液 60cc 及 60cc 蒸溜水於 5 分鐘內加熱沸騰並使準確沸騰 3 分鐘後將其產生 Cu_2O 移於 Grooch Crucible 中乾燥秤量之。

(B) 全糖分，取上述濾液 20cc 加 5cc 20% HCl 並加適量水分置重湯鍋中沸騰 1 小時後加 Fehling 液如上法測定之。

(3) 各種形態硫黃之測定：

單寧精受亞硫酸鹽處理後，其硫黃之分佈狀態約可分成四種，即遊離亞硫酸，亞硫酸鹽（不發生反應者或反應結合極輕微者）硫酸鹽及與單寧精結合之硫黃等茲略述定量法如下。

(A) 遊離亞硫酸之定量，取相當於乾物 5g 之單寧精溶於 100cc 水中置於硫黃定量裝置中通入 CO_2 氣體加熱蒸溜 1 小時用定量碘液吸收其所產生之 SO_2 再用 $No_2S_2O_3$ 滴定其剩餘之碘量，由此可算出因 SO_2 消耗去之 I_2 量。1c.c. $N/_{10}$ I_2=0.003203g SO_2

(B) 亞硫酸鹽定量，遊離亞硫酸定量後，將殘液加適量之鹽酸使 PH 值在 2.8~3.2 左右，再以上述方法蒸溜，以計算 SO_2 百分率。

(C) 硫酸鹽之定量，亞硫酸鹽定量後之殘液加 30%HCHO 溶液 15c.c. 及 20% HCl 液 5cc 改用逆流冷却器，煮沸 1 小時，吸引濾過濾液加入 $BaCl_2$ 溫液，秤量其所產生 $BaSO_4$ 之量即可算出 SO_2 之百分率。

(D) 全硫黃量，取相當於無水物 0.5g 之單寧精，加 Na_2O_2 5g 及 Na_2CO_3 3g 於鎳製坩堝中 先加微火後加灼熱 使有機物全部氧化後冷却之 溶於適量熱水中 加入 5 c.c. 飽和溴素水溶液 再加熱煮沸去盡過剩之溴水 後加 20% HCl 液中和濾過 濾液加稍過量之酸煮沸加入溫 $BaCl_2$ 液濾過乾燥秤量其產生之 $BaSO_4$ 量。

(E) 與單寧結合之 SO_2 量，將全硫黃減去游離亞硫酸鹽、硫酸鹽，亞硫酸鹽即(D-A-B-C=E)

(4) PH 值之測定：

本試驗應用銻及甘汞所製成之電極 PH 測定器以測定溶液之 PH 值並以 18°C 爲標準，此 PH 測定器時有發生誤差故每次測定前後皆用 Clerk 與 Lub 二氏緩衝液校正之。

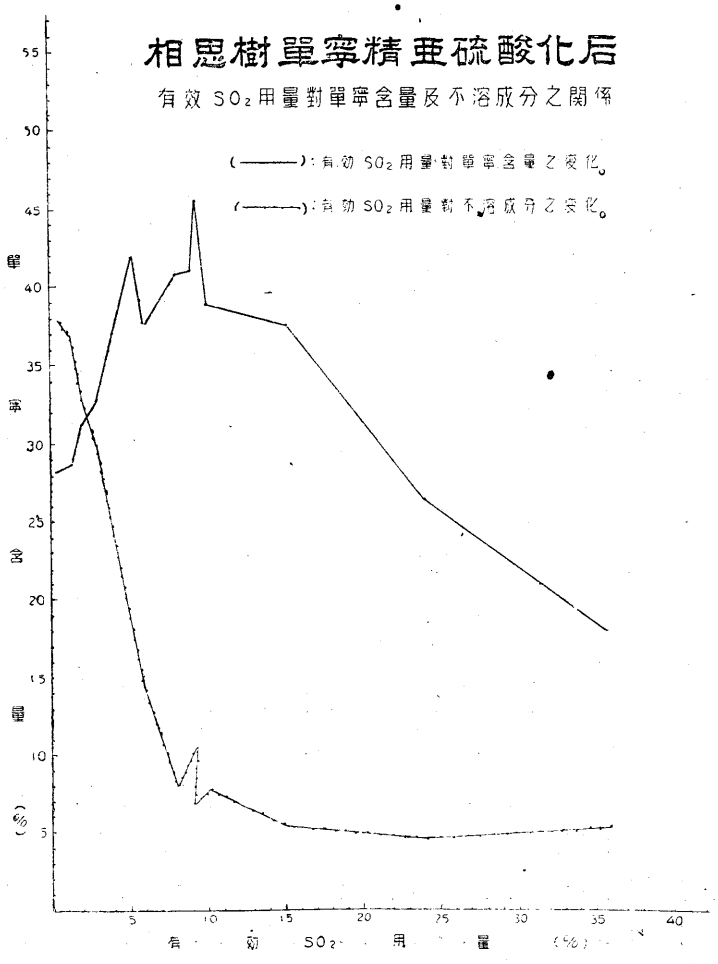
除上列各種分析及測定外，本試驗對單寧精最主要之影響因子，茲假定爲藥量，其次爲溫度亞硫酸鹽種類及處理時間，本試驗因時間與設備關係擬逐步施行本文以藥量之影響爲試驗研究之主題用各

種不同量之亞硫酸鈉處理單寧精而比較，其單寧成分，糖分，糖之增減，PH 值之變化及硫黃分佈情形，並作鞣製試驗，而比較其製品之性質。

（各種處理皆置沸騰鑊水中加溫 4~5小時，亞硫酸鈉據分析含有 40.01% 有效 SO_2）

亞硫酸鹽用量表 （表一）

試驗號數	單寧精乾物量 g	亞硫酸鹽用量	有效 SO^2 量	SO^2量/乾物量(%)
1	100.00	1.2500	0.5001	0.50
2	76.17	2.5000	1.0002	1.31
3	100.00	5.0000	2.0005	2.00
4	100.00	7.5000	3.0007	3.00
5	76.17	10.0000	4.0010	5.25
6	43.12	6.4113	2.5651	5.95
7	100.00	20.0000	8.0020	8.00
8	100.00	22.5000	9.0022	9.00
9	76.17	17.5000	7.0017	9.19
10	100.00	25.0000	10.0025	10.00
11	100.00	37.5000	15.0037	15.00
12	43.12	25.6453	10.2606	23.79
13	43.12	38.4679	15.3910	35.69



(三) 試驗結果

(1) 單寧含量之增減

相思樹單寧精亞硫酸化後之單寧成分

(表二)

試驗號數	有效 SO_2 施用量 (%)	單寧 (%)	非單寧 (%)	不溶成分 (%)	非單寧/單寧
供試品	—	33.34	34.00	32.56	1.0227
1	0.50	28.10	33.75	38.15	1.2011
2	1.31	28.62	34.68	36.70	1.2118
3	2.00	31.18	36.04	32.78	1.1558
4	3.00	32.59	37.56	29.85	1.1525
5	5.25	42.07	40.04	17.89	0.9517
6	5.95	37.36	48.25	14.37	1.2915
7	8.00	40.76	51.33	7.91	1.2593
8	9.00	40.96	50.23	6.80	1.2507
9	9.19	45.69	43.53	10.78	0.9527
10	10.00	38.95	53.21	7.84	1.3661
11	15.00	37.61	57.01	5.38	1.5158
12	23.79	26.15	69.33	4.58	2.6512
13	35.69	17.66	75.52	5.25	4.2763

(2) 糖分之變化

相思樹單寧精亞硫酸化後之糖分含量表

(表三)

試驗號數	有效 SO_2 施用量 (%)	還元糖 (%)	全糖分 (%)
供試品	—	8.70	12.59
1	0.50	6.14	8.84
2	1.31	5.36	11.56
3	2.00	5.54	8.75
4	3.00	7.24	9.51
5	5.25	5.79	10.57
6	5.95	6.13	9.01
7	8.00	6.49	9.65
8	9.00	6.67	9.24
9	9.19	7.01	9.10
10	10.00	6.15	9.51
11	15.00	7.11	10.08
12	23.79	—	—
13	35.69	5.85	8.16

(3) 各種形態硫黃之分佈

相思樹單寧精亞硫酸化後各種形態硫黃含量表 (表四)

試驗號數	有效 SO_2 施用量 (%)	遊離 SO_2 (%)	亞硫酸鹽 SO_2 (%)	硫酸鹽 SO_2 (%)	與單寧精結合之 SO_2 (%)	全硫黃 SO_2 (%)
供試品	—	0.02	0.02	0.11	0.15	0.25
1	0.50	0.09	0.03	0.14	0.24	0.52
2	1.31	0.05	0.05	0.31	0.62	1.23
3	2.00	0.04	0.05	0.43	1.52	2.02
4	3.00	0.06	0.22	0.71	2.29	3.28
5	5.25	0.15	0.44	0.81	2.85	4.25
6	5.95	0.10	0.15	2.42	3.09	5.76
7	8.00	0.10	0.29	3.64	3.79	7.82
8	9.00	0.12	0.64	2.26	5.71	7.82
9	9.19	—	—	—	—	—
10	10.00	0.09	1.12	2.59	6.04	8.73
11	15.00	0.10	2.96	3.42	7.83	14.31
12	23.79	0.13	9.62	3.95	7.85	21.55
13	35.69	0.04	12.54	5.87	11.56	30.21

(4) 亞硫酸化後 PH 值之變化：

下表乃各種不同程度亞硫酸化後相思樹單寧精之 PH 值在 5% 3% 1% 0.5% 等單寧濃度測後者。

亞硫酸化相思樹單寧精之 PH 值表 (表五)

試驗號數	有效 SO_2 施用量(%)	單寧含量 %			
		5	3	1	0.5
供試品	—	4.60	—	4.50	—
1	0.50	5.30	5.10	4.95	4.95
2	1.31	—	—	4.95	5.10
3	2.00	6.30	6.15	5.95	5.55
4	3.00	6.70	6.35	6.15	6.00
5	5.25	—	6.75	8.45	6.15
6	5.95	—	—	6.55	6.55
7	8.00	7.30	7.15	7.15	7.15
8	9.00	7.10	—	7.25	7.25
9	9.19	7.50	7.45	7.20	7.35
10	10.00	8.20	8.05	7.90	7.90
11	15.00	8.35	7.30	7.55	7.15
12	23.79	8.00	8.90	8.25	8.55
13	35.69	—	—	—	—

(5) 鞣製過程及結果表 (表六)

試驗號數	有效 SO_2 用量(%)	鞣製總日數	滲透速度	成革品質
供試品	—	7.5日	甚慢	色淡赤銀面有規則的皺紋革質較爲膨脹
2	1.31	5.0	較慢	色較淡白銀面無皺紋革質較柔軟
4	3.00	5.0	〃	〃
5	5.25	3.0	較速	〃
8	9.00	1.0	速	色暗黑銀面無皺紋革質硬緊縮惡劣
10	10.00	1.0	〃	〃
11	15.00	1.0	〃	〃
12	23.79	1.0	〃	〃
13	35.69	1.0	〃	〃

(四) 討　　論

(1) 亞硫酸化後單寧含量之增減：

就第二表結果觀之有效 SO_2 用量在 3% 以下者，單寧含量較未加處理之單寧精爲少非單寧與單寧之比率較大，即非單寧成分反而增加 SO_2 用量以 9.19% 時單寧含量達最高點。

有效 SO_2 用量在 3~15% 之間，單寧含量有顯著的增加傾向，單寧與非單寧的比率有大於未加處理之單寧精者，有小於未加處理之單寧精者就一般言之，單寧與非單寧成比例的增加。

有效 SO_2 用量在 20%以上者單寧含量減少甚多，單寧與非單寧的比率，多在 2 倍以上，即非單寧比單寧多 2 倍以上，此乃亞硫酸鹽與單寧精之混合物中，因亞硫酸鹽用量增高，則亞硫酸化單寧中之非單寧成分成比例的增加。

不溶成分有顯著的減少，隨有效 SO_2 用量成反比關係，即藥量多，不溶成分少例如有效 SO_2 用量在 5.25%時，不溶成分爲 17.89%較未加處理之單寧精減少（32.56~17.89=）14.67%有效用量10%時不溶成分爲 7.84%即減少 24.72%。

單寧成分之增減，就全部程序觀之，成拋物線，有效 SO_2 用量以 9.19 時爲最適點。

就不溶成分之減少，即使不溶成分溶解，及單寧成分之增高上觀之，相思樹皮單寧精加以亞硫酸化有顯著的效果，其有效 SO_2 施用量似以 3~15% 爲限界。

(2) 糖分之增減：

亞硫酸鹽處理後單寧精中之糖分變化，已列於第三表中全糖分及還元糖分皆較未加處理之單寧精減少，但與亞硫酸鹽用量無顯著的關係。

相思樹單寧精含糖分頗高（全糖分在 12 % 左右）普通 Quebracho Extract 之全糖分爲 4.20% Mangrove Extract 僅 3 %而已。

亞硫酸化後糖合減少，完際上化學反應，尙不明瞭據先本勇吉博士對栲樹（Mangrove）單寧精亞硫酸化研究結果，有效 SO_2 用量多， 溫度高時糖分反有減少之傾向，此等結果與本試驗相符合。

單寧之化學分子式構造，尙未定論，但一般學者，多想像單寧爲一種葡萄糖化合物，由此假定觀之亞硫酸化後糖分之減少，或可能一部分轉變爲單寧。

(3) 各種形態硫黃之分佈：

各種形態硫黃之分佈，皆隨亞硫酸鹽用量增加而增大，其增大之程度有差異。

遊離 SO_2 量增加極微或可謂保持常數。

亞硫酸鹽 SO_2 在有效 SO_2 用量 8 %以下時，無顯著增減，有效 SO_2 用量在 8 %以上時，增加甚速。

硫酸鹽 SO_2 在有效 SO_2 用量 6 %以上時，有顯著的影響，在 5.95~15%其增加程度，略保持相似值。

與單寧結合之 SO_2 量，與使用藥量成比例的增加。

全硫黃分析結果，各種形態 SO_2 之和，與理論值略相符，但相思樹單寧精中本身已含有 0.25%之硫黃量，若以此相減，則嫌有比理論值減少之傾，此中可能有誤差存在頗屬疑問。

就以上分析結果論之亞硫酸鹽有效 SO_2 用量以 6~8 % 以下爲適宜，此可由 SO_2 與有機結合量（即與單寧結合之 SO_2）之比率而推定之。

(4) PH 值之變化：

就第五表觀之，單寧精經亞硫酸化後，其溶液 PH 值，有顯著增高，增高之程度與亞硫酸鹽用量成正比關係，溶液稀釋時 PH 測減少此或爲溶液離解度的影響。

(5) 鞣製試驗：

就第六表鞣製試驗結果觀之，單寧液對生皮之滲透速度，隨亞硫酸鹽用量增高而增加，鞣製日數亦大爲減少，可在較短時日內完成鞣製工程此時關係似屬單寧膠質及化學構造變化之影響，亦爲亞硫酸鹽增高溶解性的效用所致，觀察鞣製後之皮革品質而論，有效 SO_2 用量在 5.25%以下者鞣性佳，製成革之品質良好，在 9 %以上者，革質惡劣，此中關係似與上述各種形態硫黃分佈結果之推論符合。

總　　結

本試驗尙擬繼續進行，茲將上述試驗結果括列下：

(1) 相思樹單寧精亞硫酸化後，不溶成分可使變爲易溶解物，且使一部轉變爲單寧。

(2) 亞硫酸鹽之有效 SO_2 使用量以 3~15%爲限界（對單寧乾物量計算）以 8 以下爲佳。

(3) 亞硫化後全糖分及還元糖分皆較無處理之單寧精爲減少。

(4) 與單寧精結合之 SO_2 量，與使用藥量成比例的增加。

(5) PH 值隨亞硫酸化程度增高而增大。

(6) 鞣製試驗結果有效 SO_2 使用量在 5.25%以下者，製成革之品質亦良好。

參 考 文 獻

先本勇吉　栲皮單寧精之亞硫酸化對其鞣製化學影響之研究

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 mannfacture.

Proctev; — Principles of Leathev Mannfacture.

Procter's; — Leather Chnrists Focket-Dook.

SUMMARY

Acacia Confusa Merrill grows abundantly everywhere in Formosa, and it is generally only utilized as fuel by Formosians. Its hark contains a large quantity of Tannin which may be used as a tanning agent, but due to the fact that there are many other insoluble and soluble non-Tannin elements containedg in the barks, the amount of Tannin being relatively decreased in order to make the tanning efficiency degenerate, the diffusion slow, and the filling property poor. Thence it seems unsuitable for the Sole leather manufacturing purpose.

The purpose of this experiment is to advance its utilization with a sulphite treatment, by which the insoluble elements can be dissolved out, Tanning proportion increased, and the diffusion improved. The results derived from the experiment should be briefly narrated as follows:

1) The Acacia Confusa Merrill extract, after adding sulphite, insoluble elements become soluble, and a part of which being transmuted into Tannin.

2) The amount of the efficient SO_2 in the suphite should be used within a limitation between 3-15% (which is accounted according to the dry Acacia Confusa Merrill extract), but an amount below 8%, if used, will get a better result.

3) After sulphuration, the percentages of whole sugar and reducing sugar involved are remarkably reduced.

4) The quantity of SO_2, which combined with the Tannin, is increased proportionally with the amount of the sulphite used.

5) The value of PH will increase as the sulphuration degreelexalted.

6) From the tanning experiment, it shows that when the efficient SO_2 is added to a quantity below 5.25%, the diffusion is excellent and the manufactured leather is also proved to ber of good propetty.