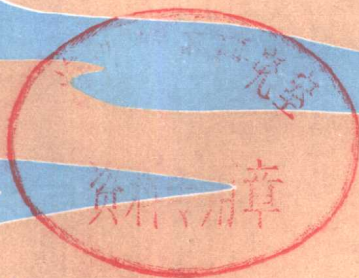


SHUICHAN DONGWU MINGJIAO

施惠群 邹胜祥 许文苾编著

农业出版社



水产动物明胶

水产动物明胶

施惠群 邹胜祥 许文苾 编著

农业出版社

水产动物明胶

施惠群 邹胜祥 许文政 编著

农业出版社出版 (北京朝内大街136号)

新华书店北京发行所发行 农业出版社印刷厂印刷

787×1092毫米32开本 8印张 164千字

1982年12月第1版 1982年12月北京第1次印刷

印数 1—1,600册

统一书号 16144·2519 定价 1.30元

前 言

随着工农业生产的不断发展，明胶已成了一千多种轻、化工产品的配套原材料，特别是感光胶片、医药和食品等许多工业部门更是离不开明胶，它们对明胶的要求，数量越来越大，质量越来越高。但是，目前明胶的生产，无论在数量上还是在质量上都满足不了当前的实际需要。因此，利用丰富的水产动物资源生产高质量、多品种的水产动物明胶，具有很大意义。

1958年以后，我国才开始有少量水产动物明胶生产。1976年以来，我们对它的生产、性质、用途、原料等方面的专业知识及其基础理论作了调查、实验和研究，为了合理利用水产资源、交流生产经验，扩大利用途径，普及科学知识，在我们实践的基础上，参阅了国内外的有关资料，编著成《水产动物明胶》一书，以供有关部门参考。

在实验过程中，承沈全元、徐柏良等同志的大力支持、协助，特致以谢意。由于时间短促，加上我们的经验不足，错漏之处，恳请批评指正。

编 者 1979.12.

13/11

目 录

第一章 概述	1
第二章 原料	8
第一节 鱼皮	9
第二节 鱼鳞	14
第三节 鱼鳔	16
第四节 龟鳖甲	18
第五节 其它	20
第六节 原料的保藏	21
第三章 制胶技术	23
第一节 原料的前处理	23
第二节 明胶的提取	43
第三节 胶液的处理	54
第四节 几种水产动物明胶的生产技术	62
第五节 几种水产动物胶的传统加工方法	76
第四章 制胶设备	85
第一节 前处理设备	86
第二节 熬胶、过滤和浓缩设备	87
第三节 冻胶、干燥和粉碎设备	95
第五章 明胶化学	100
第一节 蛋白质化学	100
第二节 动物体内胶原的分布	109

第三节	胶原的结构	113
第四节	明胶的氨基酸组成	121
第五节	明胶的等电点和滴定曲线	131
第六章	明胶的理化性质	133
第一节	透析、电渗析和渗透压	134
第二节	光学性质	138
第三节	比重、热容与表面张力	143
第四节	吸湿和膨胀	144
第五节	融点、冻点和胶凝	148
第六节	明胶的溶解和盐析	153
第七节	粘度和冻力	154
第八节	保护胶体	163
第九节	水合性与可塑性	165
第七章	明胶的应用	168
第一节	明胶在食品中的应用	171
第二节	明胶在医药上的应用	191
第三节	明胶在工业上的应用	195
第八章	明胶的分析	206
第一节	常规分析	206
第二节	粘度及粘度下降的测定	214
第三节	凝胶强度的测定	222
第四节	羟脯氨酸的测定	226
第五节	明胶溶液浓度的测定	229
第六节	明胶中各种水解产物含氮量的测定	232
第七节	其它	236
第九章	明胶生产中的副产品利用	242
第一节	浸渍废液的利用	242
第二节	角蛋白废料的利用	245

第一章 概 述

人们应用动物胶已有悠久的历史，早在二千多年前的后汉时期就发明用松烟和动物胶制造书写用的墨。驴皮胶的入药也在汉代就有记载了。在水产动物方面，有鳖甲胶、龟板（甲）胶和黄鱼胶，都是我国古代劳动人民的创造。古代埃及，传说也很早就制造动物胶了，当时仅是用为粘合剂，用极原始的方法制造。据传早在1690年荷兰就开始工业化生产了。其后传到英国，一直到十八世纪，动物胶工业在英国占了相当重要的地位。在美国，由十九世纪初叶起到1950年前后止，产量增加了800倍。在日本，明胶工业的历史还不长，不过是近五十年才发展起来的。明胶的最大消费量，在美国主要是食品，其次是照相；在日本恰相反，主要是照相，其次才用于食品。我国的明胶工业，基本上在解放后才开始发展的。解放前仅是生产些粗胶，设备简陋，工艺落后，产量也很低，目前我国的明胶工业已具有相当的规模。

胶原 (collagen) 是胶原蛋白 (胶朊) 的简称，是明胶的前身，它大量存在于动物的皮、骨、腱……等结缔组织中。人们把存在于骨中的胶原称为生胶质，又叫骨胶原 (ossein)，也有称之为骨素的，所以从含义上可以说生胶质是胶原的一种，是指骨中的胶原，但不能反过来说胶原就是生胶质。

不管什么组织的胶原，都不溶于冷水、稀酸、稀碱和有机溶剂，但在冷水中膨胀，在pH值为2.2和12时，膨胀最大，能吸收250%的水，在等电点pH值为6时，膨胀最小。在水中受热到一定程度（约45~60℃）时，会收缩（收缩量为原来长度1/3）。如在水中长时间加热，就会改变结构而成明胶。在酸、碱、酶或高温的作用下，会逐步水解，最后水解成约十八种 α -氨基酸，主要是甘氨酸、丙氨酸（占44%），其中的羟脯氨酸是一般蛋白质中所没有的，因此，检查蛋白质中是否含有羟脯氨酸，可以确定它是不是胶原，通过羟脯氨酸含量的测定，可以算出胶原的含量。

胶就是指动物胶，又叫粗胶（glue，又名colla）；明胶又叫白明胶（gelatin），也属于动物胶的范畴；都是由胶原蛋白经轻度水解而得，都不是一种纯粹的有机物，而是除明胶蛋白外，还不同程度地含有一定数量的脲、胨等水解产物的混合物；两者在本质上没有很大的差别，所以有人把它们都称之为动物胶，其实这种说法未必妥当，它们之间毕竟还是有一定差别的，其中有：

1. 纯度上的差别 胶的纯度大多比较低，杂质含量高，或脲、胨等水解产物多。明胶的纯度一般都比较高，杂质含量低，或脲、胨等水解产物少。许多粗胶如加以提纯，除去不纯物之后，粗胶也就成了明胶，所以胶与明胶的差别，主要是指纯度的差别。

2. 原料上的差别 生产胶的原料，大多是兽类的骨、龟鳖的甲、鲨鱼的胃囊……等含胶原蛋白较低、而其它杂质（主要是脂肪、无机物）较高的原料；生产明胶的原料，则大多

采用兽皮、鱼皮、鱼鳞……等含胶原蛋白比较丰富的原料。这种差别也不是绝对的，譬如有些生产胶的原料，如含油脂、无机盐高的骨料，通过脱脂、脱盐后，也可以生产明胶；但有些原料，即使通过精工纯制，但其成品有的纯度虽高，但物理性能不好；有的物理性能虽好，但成本太高，凡此种都不宜于生产明胶了。

3. 工艺上的差别 生产胶时，原料一般无须进行前处理，可以直接用热水熬煮或加压熬煮；生产明胶时，一般就不能直接熬煮，原料必须通过前处理后才能进行熬胶。

4. 应用上的差别 胶大多用作粘合剂，而明胶则广泛用于食品、照相和医药等，所以两者的理化指标要求也不同。

通常所说的明胶，实际上是一种混合物，当然，其中主要是明胶蛋白，但还或多或少地含有少量脲、脛甚至氨基酸等水解产物，所以明胶的质量主要视明胶蛋白含量的高低而定。

明胶为微黄色、无臭、无味的薄片或粗粉(大多水产动物胶还略带有正常的鱼腥味)，质脆而透明。在冷水中膨胀，能吸收 5—10 倍量的水，能溶于热水、丙三醇、醋酸，不溶于有机溶剂，遇鞣酸则凝析，遇甲醛则硬化。明胶溶液在室温下很容易腐败，其腐败物最初呈酸性，进一步则生成氨。如果将明胶溶液反复进行冷却凝固和加热融解，则其凝固力会逐渐减弱以至消失。明胶溶液的粘度也会随机械搅拌而降低，轻度搅拌，则降低后还可恢复，如激烈搅拌，则往往会产生不可逆的结果。明胶溶液的浓度每增加 1%，其粘度可加大 10—30%。明胶的粘度和膨胀度随 pH 的变化而不同，在 pH

4.7 时，其粘度和膨胀度都是最小。

普通的酸、碱不能使明胶从溶液中沉淀，明矾、氯化钙、醋酸铅、氯化镁、硫酸亚铁等都不能使之沉淀，但磷钨酸或过量的升汞，则能使之沉淀，在其水溶液中加入硫酸铵、硫酸镁、硫酸锌等达到饱和时则能使之完全沉淀，加单宁酸则生成白色沉淀。在明胶的溶胶体中加入电解质，能改变其凝固速度和温度，特别是阴离子的影响很大，如硫酸、酒石酸、醋酸等阴离子能增加其凝固速度（即缩短凝固时间），并使凝固温度上升，而盐酸、硝酸、溴酸等阴离子的作用则恰相反。同样，加入非电解质亦能给以影响，如甘油、蔗糖等亦可提高其凝固温度。

明胶具有十分广泛的用途，在食品工业上，明胶常用作生产果酱、胶质点心、肉冻、香肠、罐头、糖饴水果、冰淇淋、乳脂果子冻、果泥糕、蛋黄酱和其它食品的胶粘剂、稳定剂和乳化剂等。在医药工业上，明胶被用于加工各种胶丸、空心胶囊、针剂、止血剂、明胶海绵、甘油明胶、氧化聚明胶等。在摄影工业上，明胶又被用以制造干板、摄影胶片、胶卷、照相纸的感光层中银盐乳剂的主要材料；明胶和硫酸钡等的混合物用于照相纸上的白色层液中的粘着材料，这种白色底层作为涂布感光液时的基础。在印刷工业上，明胶还可用作高级纸、钞票纸等的填料、印刷轴的制造、染色液的组成部分、美术装璜的图书、杂志和复制画片的出版等。在传真、半导体印刷电路等工艺中也需要明胶。鱼胶更可用以澄清酒类；鱼胶与重铬酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$ 配合，可做成高级的摄影药膜。此外，明胶还被应用于纺织工业、制

革工业、火柴工业、木材工业、仪器制造工业以及农业生产等许多方面约有三、四十个行业一千多种产品中,可见明胶的重要性及其需要量之巨大了。总之,明胶在发展工农业生产、加强国防建设、开展科学研究、丰富人民生活等许多方面都占有相当重要的地位。

目前世界上生产明胶的工艺,不外乎碱处理、酸处理和酶处理三种,其中主要是碱处理。美国等一些国家也有生产供食用的酸处理明胶,日本几乎不生产酸处理明胶,我国生产的明胶,主要也是碱处理明胶。至于酶处理明胶,为数还不多,因为有些具体问题尚未很好地得以解决,有待于进一步研究,它是一个很有前途很有希望的明胶生产新工艺。碱处理明胶的主要优点是:有机杂质比较低,羟脯氨酸含量比较高,明胶质量比较好,唯一的缺点是生产周期比较长。

我国用于生产明胶的原料,主要是猪、牛、羊、马、驴等的骨、皮、肌腱和韧带等结缔组织,其中以猪、牛的骨和皮居多,但是皮的来源受到了制革工业的牵制,用于生产明胶的皮,大多是边角料、废次料和下脚料。由于原料来源不足,明胶的产量就不能大幅度地增长,而明胶的需要量,则随着工农业生产的发展而不断增长和扩大。目前明胶的供应还远远不能满足国民经济发展的需要。

利用水产动物组织生产胶或明胶的,在我国还不多,仅有极少量的鱼鳔胶和鱼鳞胶,其它还没有或者很少。国外,则有一定的规模和相当的产量。美国、苏联、英国、日本、印度和其它一些欧洲国家都有生产。在水产动物组织中,可

用于生产胶或明胶的原料不少，大致有皮、鳞、骨及内脏膜等部分。用于制胶的内脏膜，主要是各种鱼鳔、鲨鱼等的胃囊及某些鱼类的腹腔膜。其它还有鲸骨、龟甲、鲨鳍以及鲸、海豚等的皮下脂肪层经萃取油脂后的余渣，即油渣。例如美国有鲨皮胶、鲨鳍胶；日本有鱼皮胶、鲸骨胶；苏联有鳔胶、鱼鳞胶、油渣胶，更有不少国家都生产了鱼鳔胶，其中苏联的鳔胶是闻名于全球的产品。

近年来，马面鱼产量上升，是新发现的水产资源，而马面鱼的可食部分只有47%，不可食部分却占了53%，其中皮就占了1/6，为整个马面鱼重量的9%。目前大多地区都用来加工鱼粉，这种鱼粉质量不高、价值不大，更有一些地区用作农肥，利用价值很低。如果利用马面鱼皮制取明胶，那就物尽其用，更是用得其所了。但是至今还很少用于提取明胶，原因是由于马面鱼皮中的胶原含量比较低，经济利润不大，处理又麻烦，加上原料的收藏、保管等都有困难。为此，本书特介绍了热压熬胶和混合熬胶工艺，以适应马面鱼皮的具体情况，这样可以弥补因马面鱼皮的胶原含量低而影响胶液浓度稀，从而使成本高的缺点。再加上如果能利用一些机械设备来清洗马面鱼皮的话，则劳动力更可大大减少，成本还可下降些。另外，对原料的收藏、保管等问题，也作了简单的介绍。

随着水产事业特别是远洋捕捞及水产养殖事业的发展，必将推动我国水产加工事业的发展，通过水产加工的途径要逐步实现世界先进国家水产品以成品、半成品的包装商品即方便食品等形式的销售目标，这为水产动物明胶的原料来源

如皮、鳞、鳔、骨、甲……等的收集，提供了更有利的条件，对开辟胶源、满足市场需要、支援国家“四化”建设，意义十分重大。

第二章 原 料

生产明胶的原料主要是动物的骨和皮，特别是牛、猪、马、羊、驴等家畜的骨和皮。随着国民经济的不断发展和人民生活的逐步提高，明胶的需要量和明胶的应用范围正日益增长和扩大，但是动物皮的来源更由于皮革工业的大量需要，势必影响了明胶工业的发展，以致如何扩大明胶的原料来源，对发展明胶生产是具有很大意义的。

我国是一个水产资源极其丰富的国家，随着渔业生产的发展，水产加工事业亦将不断发展起来，而作为加工的废弃物——鱼皮、鱼鳞等可用于生产明胶的原料也会不断增多，因此，利用这部分丰富的天然资源以补充明胶的生产，乃是很有价值的。

鱼皮、鱼鳞的组成虽与陆栖动物的皮、骨有很多相似之处，但也毕竟有区别。某些生产工艺虽可以借鉴，但决不能生搬硬套，须结合水产原料的具体特点，加以适当的改革是必要的。因此，对几种可用于生产明胶的主要原料——鱼皮、鱼鳞、鱼鳔等的结构组成等情况作一些简单的介绍，对今后制胶工艺的进一步改革是有好处的。

第一节 鱼 皮

一般动物皮的构造基本上可分为三层，即表皮、真皮层和皮下层，见图 2.1。

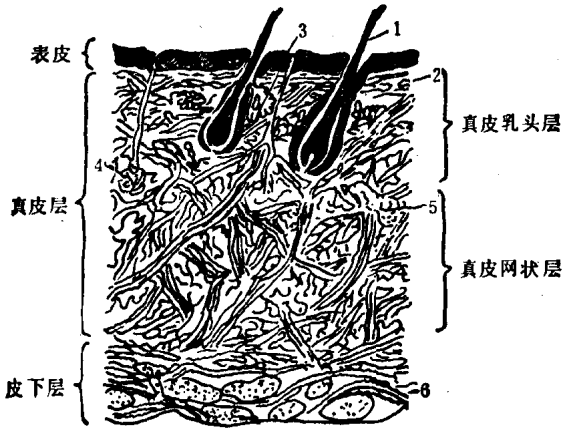


图 2.1 皮的生理构造

1.毛 2.毛囊 3.皮脂腺 4.汗腺 5.胶原纤维束 6.脂肪体

大多鱼类的身体上覆盖着鳞片，鳞片象瓦片似的重叠着，鳞片的下面为鱼皮，鱼皮的结构基本上和其它动物一样，也由外层的表皮和内层的真皮组成，如图 2.2。

一、表 皮

表皮是动物皮的最外层。鱼皮的表皮起源于外胚层，只有一些低等动物（如圆口鱼类）的表皮仅由一层细胞构成，而其它高等脊椎动物的表皮则为多层上皮细胞构成。真鱼的表

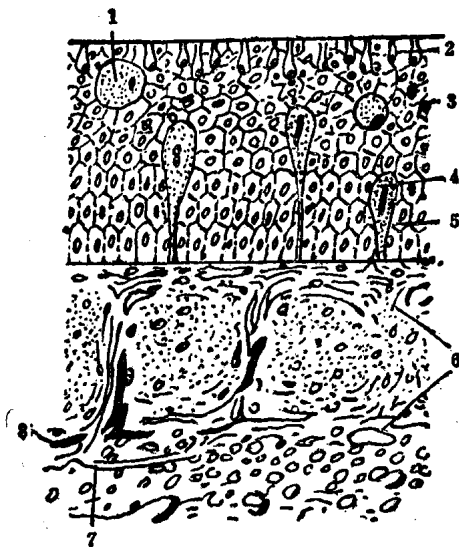


图 2.2 鱼类皮肤结构模式图

- 1.球状细胞 2.环状细胞 3.表皮 4.瓶状细胞 5.表皮的基
层 6.真皮 7.血管 8.神经

皮也由多层上皮细胞组成，并且富含腺细胞——粘液细胞、浆液细胞和瓶状细胞，仅鲨鱼缺乏粘液细胞。表皮又分二层，外面的一层叫角质层，里面为基质。上皮细胞彼此之间就是凭借基质互相维持的。基质为生长层，它是一些不断地成长的新生细胞。该层细胞是具有分生能力的长柱形细胞。细胞在分裂后，母细胞就向表面推移，而在原来母细胞占据的位置上，被子细胞取而代之。在外界各种因素的影响下，外表面的细胞不断遭到损伤并成皮屑而脱落，这时母细胞就被慢慢地逐渐移到表面，同时成了扁平状或鳞状。但鱼类由于长

期栖息在水中，并在水中不断游动，所以鱼类的身体表面并没有覆盖一层死亡的含有角质素的鳞状细胞，而是覆盖着一层鱼鳞。这样鱼体的表皮是薄而柔软的，其角质化的程度很低，甚至有的点也没有。而鱼鳞不显著鱼体表面也光滑而柔软。这些特点就是在鱼皮胶的生产中，鱼皮的前处理与陆栖动物皮的前处理有不相同的原因之一。

二、真皮层

真皮位于表皮的内侧，是动物皮最厚的部分。陆栖动物的真皮层也可分为两层：即与表皮相联结而具有保持动物体温功能的乳头层（也叫恒温层）和比乳头层厚的网状层。鱼类的真皮层与陆栖动物的真皮层大致一样，也分为两层：即上层较薄的疏松层和下层较厚的致密层。它们系由纵横交错的纤维结缔组织（胶原纤维和弹性纤维）构成的，富有血管及神经末梢。胶原纤维在真皮层中彼此互相交叉编织形成网状结构。而且是一条胶原纤维交叉编织入另一纤维之中，许许多多胶原纤维交织在一起，几乎找不到它们的起头与末端，这是胶原纤维编织成网状结构的特点。胶原纤维呈束状，由数量不等而极细的胶原原纤维组成了初胶原纤维，许多初胶原纤维组成了细的胶原纤维束，再由细的胶原纤维束构成粗的胶原纤维。胶原原纤维其断面在普通状况下是圆的，显微镜下观察测得其直径为 0.5 微米左右（图 5.1）。

鱼类真皮层的疏松层中纤维结缔组织的排列疏松而且不规则。除此以外，还有色素细胞、纤维细胞和变形细胞。致密层的纤维结缔组织的排列致密而平行，通常不含色素