

~~2071(2)~~

骨胶明胶的生产

苏州化工厂三结合编写组编

上海人民出版社

骨胶明胶的生产

上

487



骨胶明胶的生产

苏州化工厂三结合编写组

上海人民出版社出版

(上海绍兴路5号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷三厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 3.875 字数 84,000

1973年10月第1版 1973年10月第1次印刷

印数 1—14,500

统一书号: 15171·111 定价: 0.24元

毛主席语录

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

社会主义不仅从旧社会解放了劳动者和生产资料，也解放了旧社会所无法利用的广大的自然界。

前 言

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，各条战线的斗、批、改运动不断深入，工农业生产飞速发展，呈现出一派欣欣向荣、蓬蓬勃勃的景象。在这空前大好形势下，我国制胶生产战线的广大工人和技术人员、革命干部，坚持“独立自主、自力更生”的方针，狠批刘少奇一伙所推行的“洋奴哲学”、“爬行主义”等修正主义黑货，努力改革工艺，大搞技术革新和综合利用，取得了显著成绩，积累了不少经验，使制胶生产得到了很大的发展。

为了进一步执行以农业为基础，以工业为主导的发展国民经济总方针，我们总结了我厂工人、干部、技术人员十多年来在骨胶、明胶生产中的实践经验，编写了这本小册子，以期达到互相交流，取长补短，把制胶生产推向一个新水平，生产出数量更多、质量更好的骨胶、明胶，以适应工农业生产和国际贸易交往的需要。由于我们局限在自己的生产实践范围，经验很不足，水平很低，有错误之处，希望读者提出批评指正。

编 者

目 录

第一章 概述	1
一、制胶生产中几种产品	1
二、骨胶、明胶的用途和性能	2
第二章 骨胶生产	9
一、牲骨介绍	9
二、牲骨粉碎	15
三、骨油的提炼	18
四、脱油骨预处理	26
五、蒸胶	33
六、清胶、蒸发	38
七、成形、干燥	45
八、骨粉	50
第三章 明胶生产	54
一、牲骨的选料	54
二、骨素	56
三、脱油	58
四、浸灰	59
五、水洗、中和	61
六、熬胶	63
七、清胶、蒸发	65
八、冷冻、干燥	65
九、酸法制取明胶	67
十、磷酸氢钙	68
第四章 检验	72
一、骨胶检验	72
二、明胶检验	78
三、照相明胶检验	89
四、骨油检验	101
五、骨粉检验	103
六、磷酸氢钙检验	107

第一章 概 述

从动物体的皮、骨、肌腱、韧带等结缔组织中制取的胶，称为动物胶。在我国又统称为“三胶”（即皮胶、骨胶、明胶）。动物胶最原始的是由皮革制取的明胶，从骨骼中制取骨胶、明胶，在我国还只是近四、五十年才发展起来的。

解放前，由于帝国主义的侵略，国民党反动政府对劳动人民的残酷剥削、压迫，我国的制胶工业得不到发展，国内市场所需要的骨胶、明胶产品，大部分长期依赖进口。解放后，制胶战线上的工人阶级，在伟大领袖毛主席的英明领导下，树雄心、立壮志，“打破洋框框，走自己工业发展道路”，改革了骨胶、明胶烘干设备，提高了食用、聚氯乙烯合成以及照相、电影用明胶的质量，成功制造出新产品骨胶、明胶珠，不仅有力地支援了工农业生产，满足了国内市场的需要，而且从1954年开始，我国已从一个骨胶、明胶进口国家，变为出口国家，为发展国际贸易作出了贡献。

随着我国工农业生产的迅速发展，对制胶生产提出了更高的要求。如何在原有的基础上进一步生产出更多更好的骨胶、明胶，以适应国民经济发展的需要，适应国际贸易交往的需要，是当前制胶生产一项十分重要的任务。

一、制胶生产中几种产品

（一）骨胶是由动物骨骼中的生胶质制取的一种不纯白明胶，属于蛋白质类含氮的有机物质之一，是动物胶中的一种主要产品。骨胶色泽金黄，呈半透明的固体片、粒或粉末状。

(二)明胶是由动物的皮、骨、肌腱、韧带等结缔组织的生胶质中制取的蛋白质。明胶和骨胶的区别，只是明胶对原料精选和杂质清除、处理的要求较骨胶为高。因此，制品更加清洁，色泽比骨胶淡而明彻。明胶根据用途不同，又分食用明胶（医药、食品）、照相明胶和工业用明胶数种。

(三)骨油是从动物的骨骼中用蒸汽或有机溶剂提取所得的棕色脂肪油。其中主要含有碳氢化合物、吡啶及胺类。有难闻的臭味。比重 $0.914\sim 0.916$ (15.5)，熔点 $21\sim 22^{\circ}\text{C}$ ，碘值 $43\sim 56$ ，皂化值 $190\sim 196$ 。用于制肥皂、润滑剂或提炼甘油等。

(四)骨粉是经过提油、提胶后的动物骨骼，再经干燥粉碎后的粉末颗粒。骨粉内含氮约 $1\sim 4\%$ ，含五氧化二磷 $22\sim 30\%$ ，是一种良好的长效磷肥。骨粉不溶于水，植物吸收慢，特别是在石灰性土壤中，吸收更慢，但在酸性土壤中则吸收较快，可作基肥。在混合堆肥或厩肥中发酵后施用，可提高肥效。也可用作动物饲料。

(五)磷酸氢钙又称磷酸二钙($\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。是由动物的骨骼经稀盐酸作用，使骨骼内钙质溶解，再用石灰乳处理，经沉淀、水洗、烘干、粉碎而成的白色粉状物。比重 2.306 。稍溶于水，溶于稀盐酸、硝酸、醋酸，不溶于乙醇。可用作医药、牙膏、塑料稳定剂，也可作食品添加剂，还可做肥料。磷酸氢钙也可以由钙盐与磷酸氢二钠作用或由不含氟的磷酸与石灰乳作用而制取。

二、骨胶、明胶的用途和性能

(一)用 途

骨胶、明胶是工业生产上普遍使用的原料。它直接或间

接地为农、轻、重、手工、国防工业等 30 多个行业、1000 多个产品品种服务，对支援工农业生产，发展国民经济，大搞综合利用，国际贸易交往等方面都有重大意义。同时，它在我们日常生活中，也是一个不可缺少的产品。

单就骨胶来说，它在棉布、丝绸、毛毯、纱布、印染等纺织工业生产中，在造纸、皮革工业以及草帽编织加工时，用于上浆上光，可使织物、产品美观光泽。骨胶又是良好的胶合剂，可用作胶合砂布、砂轮、砂纸、纸盒、家具、木箱、铅笔、模型、玩具、乐器、书箱和制花玻璃等。在调合印刷胶、火柴磷皮、药头，制造橡胶轮胎、防雨浆、防氧化染料、电镀液时，也需用骨胶。骨胶在国际贸易上每年的贸易量也相当可观。

明胶除工业应用外，主要应用于医药治疗和饮食。

医药治疗方面用于外科敷料，调制丸剂、药膏，制取胶囊，治疗血友病、紫斑病、婴儿黑粪、动静脉病症等，还可作止血剂用。我们通常服用的各种霉素药丸的外壳、鱼肝油丸的外皮都是用明胶加工制成的。

在食用上，我们接触到的就更多了。例如，将明胶直接制成浓汤、冻肉、色拉、布丁、羊羔、糖霜、蛋黄汁等。在食品商店所出售的软糖、奶油糖、巧克力、奶油蛋糕、各种点心、香味酱、冰淇淋、汽水、啤酒中也都将明胶作滋醇增厚剂。

明胶还有一个重要用途，就是用来制取照相胶卷、电影胶片、X 光片和感光用纸。

随着现代工业的发展，明胶还用于塑料工业、培养细菌等方面。

(二) 物理性能

骨胶、明胶一般为金黄色、白色半透明或透明的固体，呈

片状、颗粒或粉末状。无特殊臭味，无挥发性，不溶于有机溶剂中，但可溶于醋酸、苯酚醋酸、水杨酸和苯二甲酸等有机酸中，还可溶于尿素、硫脲、硫氰酸盐以及浓度较高的溴化钾或碘化钾溶液中。干胶一般含水分在 16% 以下，比重为 1.37，胶化力在 24~28°C。干燥的胶体在灼烧时变软，胀大而变化，并发出一种象燃烧羽毛时的臭味。

胶片、胶粒及胶粉都能吸收很多的冷水，膨胀而不溶解，当它吸收水分到 5~10 倍时，即形成坚固柔软而富有弹性的胶冻，并能承受一定压力。若将此胶冻加热即变成胶液，但冷却后又凝成胶冻。胶冻的稠度与含水量关系很大，水分越少越能凝冻。冻胶在干燥时性质逐渐改变，硬度增大，体积缩小，呈片状固体时，不易折断，在强力变形后可以恢复原状。胶冻力和胶的粘度成正比。制胶的原料不同，成品胶的性质也不同。

骨胶、明胶还具有一定的起泡能力，外加物质对胶的起泡性能有一定影响。一般情况如下：

1. 加入亚麻仁油、鱼油、油酸和润滑油，能降低泡沫性能。
2. 加入不溶性物质一般能增加泡沫，细度越高，作用越大（如玻璃粉、硫磺、二氧化锰、松香、碳黑、氧化锌）。

3. 低级胶中的部分明胶质过度水解，产生较多的胨，有显著增加泡沫的作用。因此，低级胶泡沫通常比高级胶为多。骨胶、明胶溶液或胶冻是良好的细菌培养剂，极易受水分及空气湿度、温度的影响而变质。故骨胶或明胶在溶液或胶冻状态，往往因处理不当，在短时间内发生水解或变质。变质可分为高温水解及细菌分解，因为细菌在 20°C 以上开始繁殖，在 37°C 左右繁殖最快，当温度逐渐升至 65~70°C 时，细菌虽然可以杀死，但温度继续上升，尤其是沸腾时，胶液就会继续水

解，生成各种衍生蛋白质的混合物，就会遭到粘度下降不可弥补的损失。

(三) 化学性能

骨胶、明胶的化学组织在生物化学中是胶原蛋白的水解产物，在分子化学中是天然多肽的高聚物。它不是从一个物质转变到另一个物质，而是从一批复杂的物质转变到另一批同等复杂的物质。因此它不能综合制造。

骨胶、明胶的胶原是一种纤维蛋白，存在于动物的结缔组织中。这种胶原蛋白是 18 种氨基酸的混合体(见表 1)。

表 1 胶原蛋白的成分

氨基酸	结构式	骨胶 (%)	明胶 (%)
甘氨酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	41.4	26
脯氨酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{---COOH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	13.2	15
羟基脯氨酸	$\begin{array}{c} \text{OH---CH---CH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH---COOH} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$		14
谷氨酸	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	8.2	8
天冬氨酸	$\begin{array}{c} \text{HOOC---CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	3.1	4.5
丙氨酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{---COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	11.3	6.5

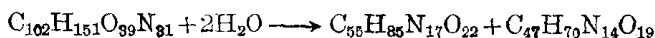
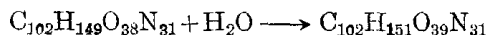
(续表)

氨基酸	结 构 式	骨 胶 (%)	明 胶 (%)
苯基丙氨酸	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	1.7	1.8
精氨酸	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NCONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{NH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	5.8	6.5
赖氨酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	3.3	4.5
羟基赖氨酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$		0.8
丝氨酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	3.0	2.5
白氨酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	2.8	2.3
缬氨酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCHCOOH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	2.9	1.8
苏氨酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCHCOOH} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	1.5	1.8
组氨酸	$\begin{array}{c} \text{N} - \text{CH} \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{C} - \text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \quad / \quad \\ \text{N} \quad \text{H} \quad \text{NH}_2 \end{array}$		0.8
酪氨酸	$\begin{array}{c} \text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	0.3	1.1
蛋氨酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \quad \\ \text{SCH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$		0.8
异白氨酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCHCOOH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	1.3	

注: 表中明胶根据格拉夫基德著《照相化学》(第二册)摘录。

骨胶根据中国科学院上海生化所 1971 年 12 月分析报告摘录。

胶朊经聚合作用和连结作用结合成很大的链状。借原子的共价键的力量形成不易断裂的链状或网状结构，因而具有较强的机械强度，并能吸水膨胀而不溶于水。当与水共热时，因聚合作用和连结作用的结合力减弱，较易断裂，结果生成较小的明胶质分子溶解于水中，可用以下方程式示意：

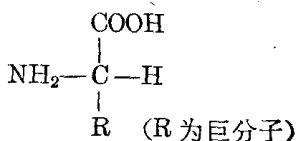


如果明胶胶质继续与水进行加热，还会发生二级水解作用，由原子共价键的力量所产生的聚合体继续水解，产生一系列的衍化物。

明胶质→膘→朊→胜→氨基酸。由生胶质经过加热水解的产品，并不完全是明胶质而是从明胶质衍生出的各种蛋白质的混合物。

在高级纯的照相明胶中约有 1000 个氨基酸，其平均分子量均为：50,000~60,000。故氨基酸在其胶链的排列程序非常复杂，有待继续探讨。

胶的一般结构式仅能以下式表示：



它的元素组成(%)为：

碳：50.0~55.0

氢：6.5~7.5

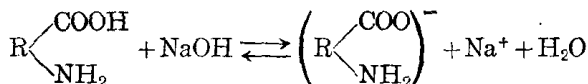
氮：15.0~19.0

氧：20.0~23.5

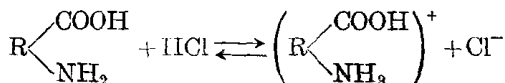
硫：0.3~0.5

由于胶的分子中含有羧基和氨基，故它们具有双重化合

性。在碱性溶液中，分子离解为负电荷，变成阴离子：



在酸性溶液中离子带正电荷，分子的性质变为阳离子：



因此分子的性质是随着 pH 的变化而定。在一定 pH 值时会发生变化这个点称为等电点。一般的等电点约为 pH 4.5~

5.0。明胶的等电点为 pH 4.7。

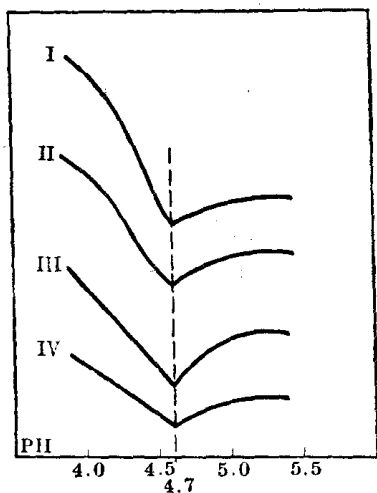


图 1 明胶的特性曲线

I—膨胀；II—粘性；
III—渗透；IV—电导。

例如明胶转变电荷时所需要的氢离子浓度大约相当于 pH 4.7，因此在 pH 大于 4.7 时，明胶的反应象酸一样，它的胶态离子带有负电；在 pH 小于 4.7 时，胶态离子则带正电。但胶质蛋白质的特点，并非在等电点时真正地完全解除了电荷，而是其中一部分带正电，另一部分带负电。它的微粒同时向两个方向移动。膨胀的性能、粘性、渗透在等电点时具有最小值，在等电点的两侧则增加。

明胶在各种 pH 值中的膨胀、粘性、渗透、电导曲线见图 1。

骨胶、明胶加入甲醛之后，能使胶的粘度提高，但胶冻力却降低。这种粘度称为假粘度，这种胶干燥后不易溶化，当它受潮时，变化更为显著。经过几次雨季可使干胶变成完全不溶化的废物。

第二章 骨 胶 生 产

骨胶生产的基本流程是先将牲骨粉碎后，用有机溶剂提出骨油(脂肪油)，再将骨块进行外表处理(擦骨)和内在处理(熏骨)，以达到清洁防腐的目的。水洗后，用蒸汽蒸煮骨块，以热水溶出胶朐，即得骨胶溶液。然后通过清胶、蒸发、冷冻、干燥等工序，制成固体骨胶(生产流程见图2)。

一、牲 骨 介 绍

牲骨主要是指牛、猪、羊、骡、马等家畜的骨骼。根据制胶生产的需要，下面对牲骨的种类、成分和贮存方法分别予以介绍。

(一) 牲骨的种类(图3)

牲畜的骨骼一般可分为管状骨、扁状骨、短骨、跗蹠骨和其他杂骨。

1. 管状骨 管状骨又叫长骨、四肢骨，也有叫硬骨的。骨的中部呈圆筒状，骨体很长，两端粗大而封闭，里面充满了骨髓(骨脂)。属于这一类骨的有：后肢的股骨、前肢的肱骨和前臂骨；跗蹠骨的前肢腕前骨(圆形)和后肢上的蹠骨(扁平)。这类骨可制取骨胶、明胶、食用骨油和骨润滑油等。

2. 扁状骨 扁状骨又叫软骨中的硬骨。这是一些宽长而稍为弯曲的骨头，外覆一层很薄的紧密骨质，内有网状结构。属于这类骨的有：头骨、额骨、髌骨、肋骨和肩胛骨。这类

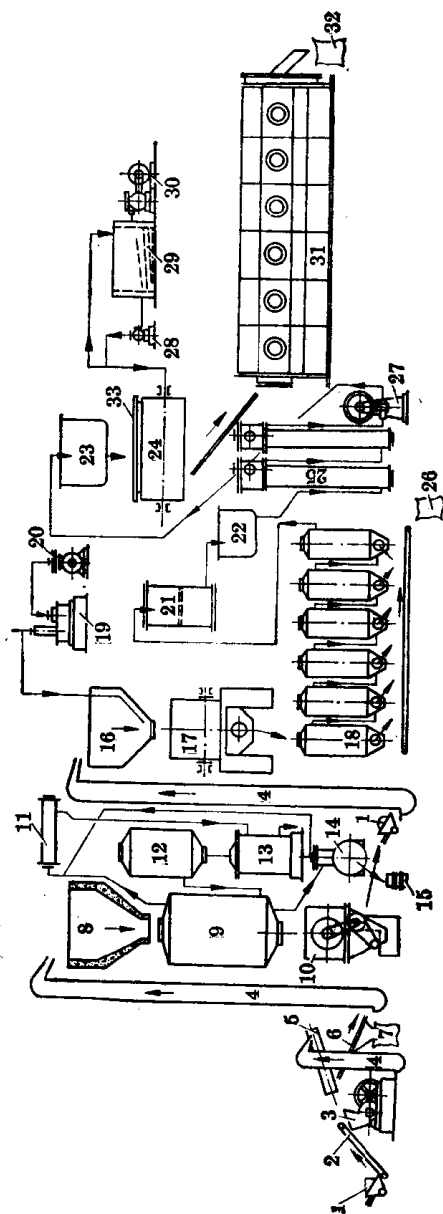


图2 骨胶生产流程示意图

- 1—小车；2—碾骨机；3—提升机；4—圆筛；5—平筛；6—骨土；7—骨斗；8—提油锅；
 10—擦骨机；11—冷凝器；12—苯槽；13—苯水分离器；14—脱苯罐；15—骨油；16—熏骨池；17—洗骨机；
 18—蒸胶锅；19—硫酸机；20—空压机；21—清胶筒；22—贮胶筒；23—成形机；24—成胶筒；25—蒸发器；
 26—骨粉；27—抽胶泵；28—水泵；29—水箱；30—冷冻机；31—烘干机；32—胶珠；33—滴胶管。

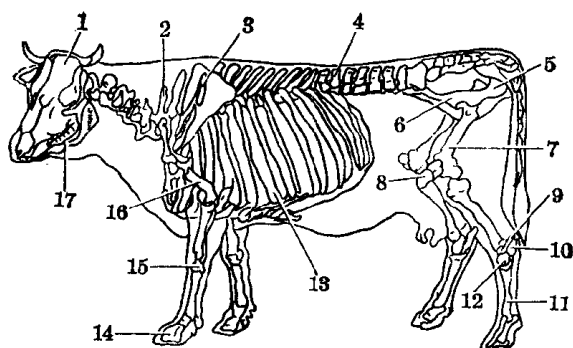


图3 牲骨的种类

- 1—额骨；2—颈椎骨；3—肩胛骨；4—腰椎骨；5—坐骨；
 6—髁骨；7—股骨；8—膝盖骨；9—腓骨；10—跟结骨；
 11—跗骨；12—跗关节；13—肋骨；14—蹄骨；15—腕骨；
 16—肱骨；17—下颌骨。

骨可制取骨胶、明胶、骨油和骨粉等。

3. 短骨 短骨又叫列骨，也叫混成骨。它的长度、宽度和厚度都基本相同。属于这类骨的有椎骨、腕骨、跗骨、膝盖骨和蹄骨等。这类骨只可制取骨胶和骨粉等。

(二) 牲骨的成分

牲骨是一种变形的结缔组织，表层为密实的组织所形成，内层为海绵组织（图4）。牲骨主要由骨的基本组织即软骨所组成。在干骨和去脂骨里软骨约占骨重的30~33%，它富有弹性。骨的硬度坚似花岗石，近似金属（铜、铁）。牲骨具有这些性质是由于特殊的有机物（胶原纤维）和不溶于水的矿物盐类相结合的缘故。牲骨的含水量和动物年龄成反比；牲骨的油脂含量和无机物含量和动物年龄成正比，牲骨的胶朊含量和动物年龄成反比。

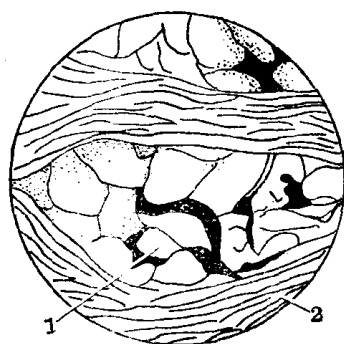


图4 骨的组成(牛肋骨)

1—骨髓的脂肪细胞；2—海绵骨组织薄片。

牲骨的化学成分和骨骼位置有关。一般情况下，新鲜牲骨的化学成分如下：

水	51%
油脂	15%
含氮物	12~16%
矿物质	18~22%

脱脂骨的有机部分由含氮物(骨胶朊)组成(表2)。它不溶于冷水,但和冷水在一起加热,就变为明胶蛋白,并形成胶。冷却后则变为胶冻。其化学过程,一般认为是骨胶朊的水解。纯动物胶基本上是由明胶蛋白所组成。蒸骨时形成的胶,除了有明胶蛋白以外,还含有大量的明胶蛋白分解产物。

表2 牲骨的有机成分

含 氮 物	脱 脂 骨 (%)	未 脱 脂 骨 (%)
胶 朊	88	93.1
弹 力 蛋 白	4	1.2
其 他 蛋 白	8	5.7