

包光迪 著

甲壳质的利用

科技卫生出版社

32

61

內 容 提 要

甲壳質过去虽曾有过人研究，但没有注意到有很多用途，因此吃剩下来的蟹壳和蝦壳都弃掉不去利用。本書將甲壳質在工业上的許多重要用途分別加以整理，其中一部分曾經作者試过，并經实际应用取得良好的結果。甲壳的来源很丰富，本書叙述制造方法及其各种用途，是一本研究甲壳質者的重要参考書。

甲 壳 質 的 利 用

著 者 包 光 迪

*

科技卫生出版社出版

(上海南京西路 2004 号)

上海市書刊出版業營業許可証出 093 号

上海市印刷三厂印刷 新华書店上海发行所总經售

*

开本 787×1092 1/32 • 印張 1 3/4 • 字數 38,000

1958 年 11 月 第 1 版

1958 年 11 月 第 1 次印刷 • 印數 1—5,000

1041

統一書号: 15 · 1409

定 价: (7) 0.17 元

目 录

(一)甲壳質的制法、性質与用途	1
(二)甲壳質上漿剂，防雨漿与織物整理	6
(三)甲壳質制造調味料，味精与鮮醬油	9
(四)甲壳質制造酒石酸	12
(五)顏料印染与甲壳質无光印白	14
(六)甲壳質制造薄膜，透明紙	30
(七)甲壳質塑膠，甲壳質細紗皮鞣	33
(八)甲壳質纖維，化学变性角質纖維	35
(九)碱性甲壳質与乙二醇化甲壳質	47
(十)結語	53
参考文献	54

(一)甲壳質的制法、性質与用途

甲壳質的分布

甲壳質(Chitin, Хитин)又名甲壳素、明角質、壳蛋白,系有机膠狀含氮多醣的物質。甲壳質在自然界中存在极富,是構成非脊椎动物甲壳構造的主要成分,其分布情况如下:

一、节足动物,軟体动物,甲壳动物短尾类,苔虫类等的骨骼(骸骨)部分均含有甲壳質。

二、动物关节,蹄、足坚硬部分。

三、动物肌肉与骨接合处的腱蛋白。

四、龙蝦壳、河蝦壳及蟹壳;短翅类的甲虫蜚蠊;蚕蛹壳均含有較純淨的甲壳質。

五、植物的菌类,蕈及苔蘚类(地衣)等細胞壁構成的物質,細菌中亦有。

甲壳質的制法

(1)由甲壳动物短尾类甲壳(如蝦壳、蟹壳)提煉甲壳質的 Offer 氏法。將蝦蟹壳(愈新鮮愈好,成品可制成純白半透明的片屑)用机械方法使附着于甲壳上可見的肉質刮除,然后浸漬于廢酸(上海制藥一厂在制造磺胺噻唑,用氯磺酸磺化退热冰时,有一批总酸量 20~25% 的廢酸出来,内含約 1/3 多些的 HCl , 2/3 少些的 H_2SO_4 , 此廢酸轉售于制造冰晶粉,氟硅酸钠的大丰化工厂,庆余化工厂。經处理后的廢酸,总酸量为 9~10%, 1/3 为 HCl , 2/3 为 H_2SO_4 及不超过 1% 的氟硅酸钠。此酸并不計价,仅耗少量車力即可使用)或 2~5% 稀鹽酸

中。在数天内須时时更換以新的稀酸或廢酸（須稀釋至一倍）液，待壳中碳酸鈣質全部溶去（不再有气泡发生），即將已变軟的壳，充分冲洗，务須將附着的蛋白質等雜質除淨。將甲壳冲洗并浸漬于水中数天后，移入稀碱液中（5~10% 氢氧化鈉液，可用印染厂絲光及煮煉棉布后回收的廢碱，内含淀粉等雜質，但无碍于使用）煮沸数回，浸漬于其中，并时时更換以新的稀碱液，至成不含蛋白質的无色軟壳为止。將軟壳（經压榨后）再放入稀鹽酸中，中和殘余的碱，再以1%高錳酸鉀的酸性（硫酸）液处理，氧化除去雜質，并以重亞硫酸鈉的1%稀溶液洗去过剩的錳酸根，再反复水洗，压榨后即得美丽无色的玻璃狀膠体。用試剂試驗，并无蛋白質反应，其灰分仅0.3%，得量为20~25%。

（2）自菌类植物一輩，提煉甲壳質的Scholl氏法。將草帽、草柄干燥磨碎成粉末，以20倍量的水浸漬，时时更換，洗至无色为止。過濾，將渣压榨后，以10倍量的10% 氢氧化鉀液在迴流冷凝器下加热煮沸一小时，冷后压榨，并將渣滓用水冲洗至无色为止。如此反复四回，再將黃灰色的膠狀物質用1%的高錳酸鉀液泡浸，氧化除去雜質，冲洗并压榨后用1:40的淡鹽酸煮沸处理后，用水、醇、醚等順序冲洗，濾干，即得精制甲壳質。

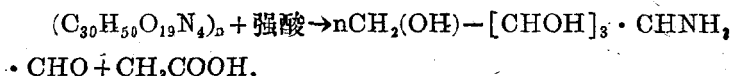
（3）甲壳質去掉醋酸基制成粘性甲壳質的Löwy氏法。

称取甲壳質碎屑40~50克，用4倍量的粉末狀氢氧化鈉（或5~10倍量35~40% 氢氧化鈉液）在鍍銀的反应鍋中，用油浴加热至170~180℃左右（油浴温度，反应物温度为140~150°），約半小时，將鍋内反应物不断攪拌，至完全分解为止。冷却后用95%酒精在迴流冷凝器下反复煮沸数回，除

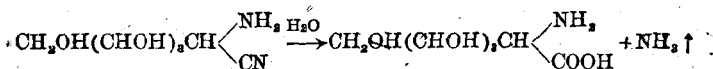
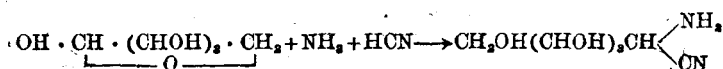
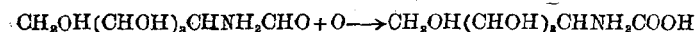
去余剩碱質，吸濾压榨后，用水、醇冲洗；此时甲壳質已去掉醋酸基而为粘性甲壳質 (Chitosan, Хитозан)，但仍显示其固有結構。再溶入2~5%稀醋酸中，過濾，并加入氨水至呈微碱性，粘性甲壳質即成白色或淡黄色块粒沉淀，充分水洗，吸濾，干燥即得。

甲壳質的反应

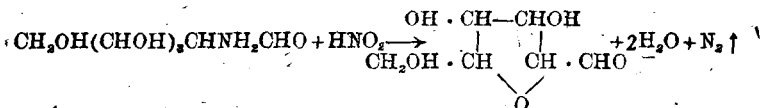
(1) 加强酸于甲壳質，起加水分解，即得甲壳糖胺 (Chitosamine 或 Glucosamine) 及醋酸。甲壳糖胺 ($C_6H_{13}O_5N$) 系屬胺糖的一种，其反应如下：



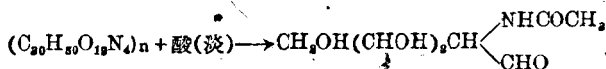
將甲壳糖胺氧化，或將阿拉伯树膠糖 (Arabinose) 与氨及氰尿酸合成氨基腈化物 (Amino-nitrile)，再水解，均得氨基甲壳糖酸 Chitosaminic 或 Chitaminic acid)：



將甲壳糖胺以亞硝酸处理，即得甲壳糖 (Chitose)：



(2) 用稀酸將甲壳質加水分解，即得乙酰基胺糖 (Chitobiose) 及乙酰(代)甲壳糖胺 (N-acetyl-glucosamine)：



上述反应，說明甲壳質上的乙酰基至少有一部分是与氨基結合。根据文献，甲壳質中的成分是以乙酰基胺糖 (Acetyl amino-dextrose) 与胺糖 (Amino dextrose) 3:1 的比例結構而成。

(3) 甲壳質在强碱中加热，可成为去掉醋酸基的甲壳質。此物的性質与甲壳質相似，但有微碱性。系黄白色片屑，不溶于水，也不溶于碱性溶液，只溶于 1~2% 的醋酸中，形成如玻璃狀的粘液，具有很大稠度。

在蝸牛或螺 (Snails) 的內臟腸管中，可以分离一种酵素 (酶 Chitinase)。它可分解甲壳質与去掉醋酸基的甲壳質，使甲壳質分解成乙酰 (代) 甲壳糖胺，而去掉醋酸基的甲壳質分解为甲壳糖胺。去掉醋酸基的甲壳質能生成結晶性的鹽类，如以亞硝酸处理，則轉化为甲壳糖。

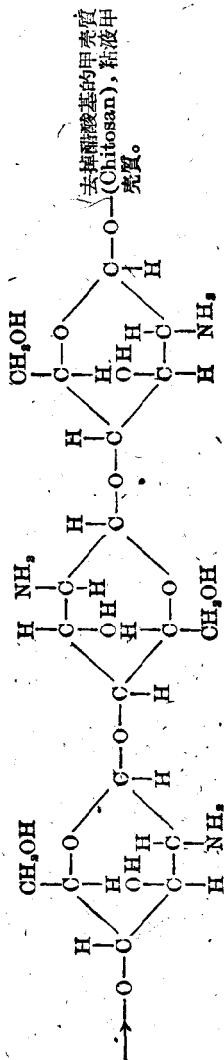
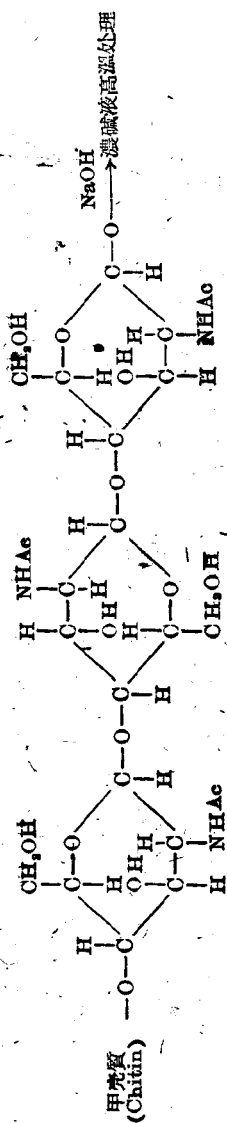
甲壳質与粘液甲壳質的構造見第 5 頁。

甲壳質的用途

甲壳質的用途日广，目前在國內印染厂、針織厂及絲綢厂已用甲壳質作織物整理和顏料印染无光印白的固着剂，如以粘液甲壳質的醋酸液調制印花漿和以白色顏料 (如鈦白粉，苯二甲酸鋁等)，另加平平加 (Peregal) 为軟化剂，經印花，烘焙蒸发处理后的印花綢布即具有耐光、洗、汗、擦等堅牢度。出口花布中白地白花 (无光印白) 即使用甲壳質。

甲壳質的用途可总结如下：

1. 針織品，絲織品，如珠罗紗，網眼汗衫，襪褲，袜子的永久整理剂 (可耐水洗)，使織物賦有滑爽光洁及挺括的手



感和外觀；

2. 襯領，內衣墊襯的硬挺劑；

3. 紡織物处理后，提高耐洗、耐摩擦堅牢度，具有固色及增强的作用；

4. 新型防水劑，可作印花防雨布(薄質制品)材料之用；

5. 作印花綢布中顏料印花，无光印白固着劑；

6. 防染印花防染劑；

7. 電綫包布，絕緣綫，防水夾板，裝訂紙張的整理劑；

8. 加水分解后为助染料及調味料；

9. 可以制造純白或有色透明紙，或具有彈性的薄膜，或透明玻璃片；

10. 聚氯乙烯在加工成型时掺入相应量的甲壳質与醇酸树脂，耐热解电等性質有所提高，除降低成本外，并可扩大其使用范围；

11. 进一步氧化为酒石酸，亦可加工导入羧甲基，羥乙基后制成新型漿料；

12. 可以紡制化学变性角質纖維，它是非燃，耐油，絕緣，絕热，經丙烯腈处理氰乙基化后不蛀，不霉，耐光，耐气候，質量可能比羊毛好而价格不会太貴，可考慮作与棉、粘膠、羊毛混紡的紡織原料。

(二)甲壳質上漿劑，防雨漿与織物整理

甲壳質上漿劑

Ф. И. 沙道夫氏所著的纖維材料化学工艺学 754 ~ 755 頁

介紹一種可耐水洗的織物整理劑 Хитозановый аппрет, 是甲壳質制劑, 可使坯布具有與亞麻織物整理同樣的效果。這種制劑對紡織品的服用性有增強效率 (杭州聯合經緯廠用甲壳質漿絲, 絲的強力可提高20~25%, 滑爽, 硬挺, 紡織時不斷頭, 不起毛, 效果極好) 及賦予織物挺括、丰满的性能, 并能耐水洗, 價廉而應用方便, 穿著可較久, 使布匹更能合於勞動人民的要求。原料是用水產公司罐頭工廠蝦壳、蟹壳等廢品, 加工回收甲壳質後, 在35~40%碱液中加熱, 去掉醋酸基, 即得上漿劑。

甲壳質防雨漿

過去國產防雨漿不外使用醋酸鋁, 鋁皂, 石蠟, 松香, 黃白蜂蠟, 明膠, 酪素, 骨膠甲醛及脲醛樹脂等原料, 價格既貴, 又不耐水洗, 在防雨效果上, 如用正反面滴水數量法或用防水壓力法等試驗, 結果均不能如進口貨 Velan 為佳。茲用甲壳質配制防雨漿, 價格既廉, 效果亦好, 情況如下。

甲壳質防雨漿是用醋酸鋁和硬脂酸鈉 (絲光皂) 的水溶液中添加甲壳質制成。醋酸鋁過去一般亦多用醋酸鉛與硫酸鋁配制, 價格既貴, 又將大量硫酸鉛廢棄。茲改用木材干餾副產品醋石加工所得的精制醋酸鈣與硫酸鋁配制, 成本便宜了40~60%左右。甲壳質添加的分量每件雨衣約用10~20克, 價約五分至一角。醋酸鋁亦可自明礬加碱析出氫氧化鋁, 沉淀後用醋酸溶解制得。原料都很便宜, 且可供應無缺。

甲壳質防雨漿的原理是布帛經上漿後; 醋酸鋁與硬脂酸鈉結合為硬脂酸鋁鹽, 附着于布帛表面而具防水性能。如單用硬脂酸鋁時, 系以粉末狀態附着于織物表面而形成不均一的膜

层，不耐摩擦，容易剥离，处理后的织物又乏光泽而易洗去，为其缺点。加入此种可溶性甲壳质（粘性甲壳质）能渗入纤维内部，干燥后形成一层耐摩擦的坚牢皮膜，使生成的脂酸铝包住不易剥离。织物经甲壳质防雨浆处理后，不仅内外密布有效防水力的附着层，且保持原有的光泽和强力，又耐水洗和摩擦，其处方实例如下：

配方一 醋酸铝，10~15%的水溶液 50%

甲壳质，3%溶于1~2%醋酸的溶液 50%

将醋酸铝溶液徐徐调入用1~2%醋酸溶解的3%粘液甲壳质浆液中，如发生凝冻或析出块粒情况，可在水浴中加热片刻或酌加醋酸少量以改善之。

配方二 醋酸铝，22%的水溶液 30%

甲壳质，3%溶于1~2%醋酸的溶液 30%

硬脂酸钠，3%的水溶液 40%

上述各溶液混和搅拌，并通过胶体研磨机即得。

甲壳质防雨浆的效能试验结果如下：

浆布时间：一分钟。

轧布机紧度：紧轧。

起烫温度：100~120°C。

正面滴水数量：33毫升。

反面滴水数量：8毫升。

防水压水：16½吋，粘水中。

在75°C烘干，氨熏或吃碱处理，再烘干。

甲壳质上浆剂后处理试验结果，分述于下：

1. 甲壳质的溶解。将甲壳质于30~40°C时，溶于0.5~2%醋酸中，10~15分钟后完全溶解（或泡置过夜）制

成 1.5% 溶液备用。

2. 处理方法。將直接性染料染色的布样干燥后，于 60° 时經上述溶液轧过，在烘箱中以 60~70° 烘燥，烘后用碱水浸轧，隨即洗去碱液，再烘干，針織厂則用氨熏处理。

3. 試驗結果。处理前后的染色坚牢度变化如下：

染料名称	处理前后	日晒牢度	皂洗牢度		汗渍牢度		摩擦牢度	
			原样	白布	原样	白布	干	湿
2.5% 直接紅糖 (C.I.247)	原 样	3~4	2	1	1	2	4~5	2
	处理后	3~4	3	1	2	3	4~5	2
2.5% 直接墨綠 (C.I.226)	原 样	3~4	2	1	3~4	1	4~5	2
	处理后	3~4	3	2	3~4	1	4~5	2

根据上述結果，經甲壳質处理后的直接性染料所染織物，40° 时的皂洗牢度比原样可提高一級，汗渍牢度略有提高，其他牢度无影响。

(三) 甲壳質制造調味料、味精与鮮酱油

蝦、蟹等甲壳类动物的壳，如以酸（可用廢酸，如制造磺胺噻唑藥厂的廢酸）溶去石灰質后所得的甲壳質，以濃鹽酸分解，放冷后，甲壳糖胺的鹽酸鹽即結晶析出。其濾液以純碱中和，即得液体調味料。制造过程大体与水解面筋質相同。制得的甲壳糖胺鹽酸鹽可作藥剂制造原料、特殊細菌培养剂及調味品，而由母液中和所得液体調味料（鮮酱油）成本低廉，在节约粮食运动中，甚有考虑价值。

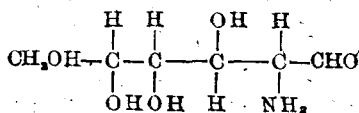
以蝦、蟹壳为原料代替面筋（麩素）用濃鹽酸分解，其操

作方法大体与制造味精相同，但麩素味精分解時間需10小时以上，甲壳質調味料則仅需1、2小时。

制造实例如下：蟹壳3,000克，以20升2規定的鹽酸溶液或同样濃度的廢酸 $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ （不能完全用 H_2SO_4 ，因將生成硫酸鈣不溶物）浸漬一晝夜，溶出并除去壳內石灰質。將脫去石灰質的壳充分水洗，风干后得风干物約1,000克置于2,000毫升濃鹽酸中，加热煮沸2小时（用空气冷凝器迴流煮沸），冷至室温后，將粗甲壳糖胺鹽酸鹽晶体吸濾以分离母液。濾渣以适量蒸餾水溶解，并加入活性炭脫色。將脫色后的水溶液濃縮，即得甲壳糖胺鹽酸鹽的純白色晶体300克；母液以純碱中和后，得鮮醬油2,000毫升。

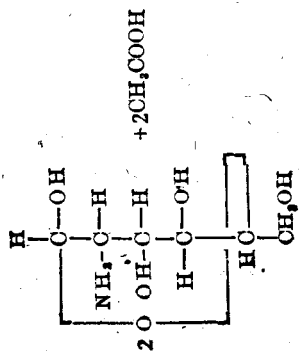
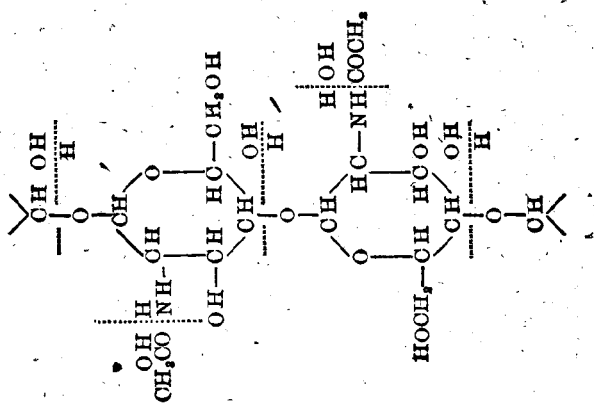
甲壳糖胺系 Ledderhose 氏在水解甲壳質时首先发现，分析其成分为 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$ ，与苯肼的醋酸溶液作用时生成的脎，与葡萄糖及甘露糖生成的相同。甲壳糖胺是 α -氨基己糖的一种，經适当处理，可使轉化为葡萄糖及甘露糖。

甲壳糖胺是針狀晶体，能溶于水，呈碱性，性不稳定，不耐久貯，其構造式如下：



甲壳糖胺鹽酸鹽的晶体，易溶于水，旋光度为 $[\alpha]_D^{25} = +72.5^\circ$ （終值），能还原斐林試液，其溶液中如加入二乙胺的酒精溶液，即得游离胺。

从甲壳質水解甲壳糖胺的反应式如下：



根据各地讀者函告，制造調味料时，有时发生产品味甜而不鮮，据我的体会，水解反应可能会同时产生氨基甲壳糖酸

(Chitaminic acid), $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_3, \text{CH} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{cases}$ 它

是氨基酸的一种，它的鈉鹽才是真正有鮮味的东西，甲壳糖胺是否需再經氧化剂（如 H_2O_2 ）处理，請同志們研究参考。

(四)甲壳質制造酒石酸

自甲壳質制造調味料甲壳糖胺鹽酸鹽已詳于前，甲壳糖胺用硝酸氧化可得酒石酸，得量达60%左右，茲將有关資料介紹如下：

用硝酸氧化甲壳糖胺須分二个工段施行。甲壳糖胺鹽酸鹽在第一次硝酸加入后，在水浴上保持80°C以下，不断攪拌，加热蒸发，可得如橡膠狀的物質^①。

然后第二次再加入硝酸溶解后，在75°C以下真空濃縮至全量1/3~1/4时，加入清水，再濃縮至結晶析出为止。

甲壳糖胺 鹽酸鹽 (克)	第一次反应			第二次反应			反应 時間	酒石酸得量	
	HNO ₃		反应溫度 °C	HNO ₃		反应溫度 °C		克	%
	比重	毫升		比重	毫升				
5	1.15	17	80°以下	1.15	17	75°	2	1.8	52
100	1.15	340	80°以下	1.15	255	75°	3	37.8	54

如不按上法，一次加入硝酸，則溫度不易調節，甲壳糖胺

① 在第一次硝酸氧化时，生成如橡膠狀物質，使攪拌非常困难。

容易氧化为草酸。数量较大时，反应非常激烈，导致内容物喷出或爆炸危险。

甲壳糖胺鹽水溶液		硝 酸		溫 度	时 間	酒石酸得量		备 注
克	水, 毫升	比重	毫升			克	%	
5	14	1.38	30	75°	6	0.2	6	草酸9.3克
50	140	1.38	200	75~80°	6	9.2	22	
300	525	1.38	750	发生爆炸		0	0	

較好的办法，是將所需硝酸的一次量，徐徐滴入，保持一定温度，进行氧化反应。如在甲壳糖胺鹽酸鹽的水溶液中，徐徐滴入硝酸，不断搅拌，反应物温度徐徐上升，如发现有褐色气体，則須注意，防止发生危险。硝酸滴加完毕后，真空蒸发，回收硝酸，酒石酸結晶即自母液中析出。

甲壳糖胺鹽 酸鹽水溶液		硝 酸		反应溫度		酒石酸得量		备注
克	水, 毫升	比重	毫升	速度 滴/秒	开始	繼續	克 %	
5	20	1.38	44	2	95°	75-80°	0.8 23	63%得量 中內消旋 酒石酸 196克,消 旋(等旋) 酒石酸 21.9克草 酸7.1克
100	240	1.38	350	0.5	94°	75-80°	26.5 38	
500	500	1.38	715	0.5~1	93°	80°	217.9 63	
	后再加	1.15	910	2~3		80°		

本法的流程如下:

湿蟹壳 3750克 $\xrightarrow[\text{砂和肉}]{\text{水洗, 除去}}$ 干蟹壳 2165克, 57.7% $\xrightarrow[\text{浸漬}]{\text{稀鹽酸}}$ 脫灰

甲壳質 933 克, 25.0% $\xrightarrow[\text{浸漬}]{\text{稀碱液}}$ 脫脂甲壳質 615 克, 16.4% $\xrightarrow[\text{还原}]{\text{氧化}}$

漂白精制甲壳質 450 克, 12.0% $\xrightarrow[\text{酸, 加水分解}]{29.5\% \text{ 溴鹽}}$ 甲壳糖 胺鹽 酸鹽

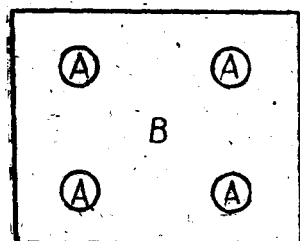
131 克, 3.5% $\xrightarrow[\text{化}]{\text{氧化}}$ 酒石酸 57 克, 1.5%。

(五) 顏料印染与甲壳質無光印白

顏料 印 染

近年来合成树脂有了飞跃的发展, 除了可作織物的防皺、防縮等永久性整理加工以外, 可以与高度分散顏料形成網狀化薄膜, 固着在纖維上作印染之用。这种方法不必依賴染料与纖維間的亲和力, 加工工序簡單, 色譜齐全, 色泽鮮明, 堅牢度好, 花紋清晰, 印花工艺过程可变范围也大, 自白地至防染都可应用。

顏料印染和树脂加工的种类, 有溶剂型、水/油相型、油/



乳狀液簡圖

水相型及水分散型四种。溶剂型因手感粗硬, 不耐摩擦, 早已淘汰。应用最多最广的是水/油相和油/水相二种。这两种都是用合成树脂的初期縮合物(热固性树脂)乳膠聚合体(热塑性树脂), 与石油屬溶剂經高速攪拌后制成的乳狀液, 当

加入催化劑(如釋酸剂等)并經加热焙固时, 即起縮聚或重合