

鱼类胶原蛋白在包装中的应用进展

雷亚君^a, 唐亚丽^{a,b}, 卢立新^{a,b}

(江南大学 a. 机械工程学院; b. 中国包装总公司食品包装技术与安全重点实验室, 无锡 214122)

摘要: **目的** 研究鱼类胶原蛋白在包装中的应用进展。**方法** 介绍了作为天然蛋白质的胶原蛋白具有的良好生物相容性、生物降解性、抗原性低等特点, 以及作为食品包装材料在制备人造肠衣、胶原膜以及胶囊等方面的应用; 简述了国内外对胶原蛋白在包装方面的研究进展, 尤其说明了鱼类胶原蛋白的优势及应用。**结果** 我国是渔业大国, 鱼类胶原蛋白资源丰富, 如果直接作为废弃物丢弃, 不仅浪费资源, 造成环境污染, 而且对企业效益也不利; 反之如果能够充分利用, 不仅可以增加鱼类加工价值, 对保护环境也有利, 而且在安全方面没有任何顾虑。**结论** 与哺乳动物胶原蛋白相比, 鱼类胶原蛋白具有其独特的优势, 将成为人们关注的热点。

关键词: 胶原蛋白; 包装; 人造肠衣; 胶囊

中图分类号: TS206 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2014)13-0043-08

Progress in Application of Fish Collagen in Packaging

LEI Ya-jun^a, TANG Ya-li^{a,b}, LU Li-xin^{a,b}

(Jiangnan University, a. Mechanical Engineering College, b. Key laboratory of Food Packaging Techniques and Safety of China National Packaging Corporation, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the research progress of fish collagen in the packaging field. **Methods** It was introduced that the natural protein collagen has good biocompatibility, biodegradability, and low antigenicity, and that it was used as food packaging material in the preparation of artificial casings, collagen membrane, capsules and so on. The research progress of collagen in packaging was outlined, in particular, the advantages and applications of fish collagen were explained. **Results** Our country is a big fishery country, fish collagen is a rich resource, if it is directly discarded as waste, it would not only waste resources and cause environmental pollution, but would be also detrimental to the business benefits, whereas if it is fully utilized, it can not only increase the value of fish processing, but is also favorable for environmental protection. Besides, there is no concern in terms of security. **Conclusion** Compared to mammalian collagen, fish collagen has its unique advantages. The study on the application of fish collagen has become the focus of attention.

KEY WORDS: collagen; packaging; artificial casings; capsules

随着生活质量的提高, 人们越来越关注环保问题, 而包装废弃物是造成环境污染的一大方面, 因此, 绿色包装、可生物降解包装的发展成为研究趋势。胶原蛋白是一种天然蛋白质, 它主要由甘氨酸、丙氨酸

等19种氨基酸组成, 因为其具有良好的生物相容性、可生物降解性、低抗原性等特点, 被广泛地应用于包装领域。

胶原蛋白(Collagen)属于一种蛋白质, 它主要存

收稿日期: 2014-02-27

基金项目: 苏州市科技支撑计划项目(SNG201240)

作者简介: 雷亚君(1990—), 女, 安徽宁国人, 江南大学硕士研究生, 主攻食品包装材料。

在于动物的皮肤、骨骼中。哺乳动物体内的大多数蛋白质是胶原蛋白,它主要是在皮肤中,其次是在骨骼中,大约占了体内蛋白质总量的30%^[1],是自然界最丰富的蛋白质。胶原蛋白是结构蛋白质,属于硬蛋白类,其分子在细胞外基质中集聚为超分子的机构。胶原通常是透明无分支的原纤维,它的相对分子质量都较大,在水、稀酸碱及盐溶液中难溶,通常有抗蛋白酶的作用。各种类型的胶原蛋白通常由3条 α 多肽链组成,虽然它们结构特征相似,但是在组成其各 α 多肽链的结构上有很大差别。胶原蛋白中甘氨酸约占1/3,且含有在其他蛋白质中没有或少有的羟脯氨酸和羟赖氨酸。在所有的蛋白质中,脯氨酸和羟脯氨酸在胶原蛋白中的含量是最多的^[2]。

动物猪、牛的皮肤和骨是胶原蛋白的重要材料来源。由于宗教信仰的因素,一些地方不接受猪胶原,而由于怕受到口蹄疫等疾病的影响,牛胶原的使用也受到限制。随着水产业的发展,鱼皮、鱼鳞等来源丰富,而且没有安全方面的顾虑。同时,与动物胶原蛋白相比,鱼类胶原蛋白具有制敏性低、热变性低、抗原性低等特性。由此,人们越来越关注鱼胶原蛋白的研究与利用。

1 胶原蛋白在包装中的应用

1.1 蛋白膜成膜机理及胶原蛋白的优越性

天然蛋白质依赖其分子中的离子键、氢键、二硫键,以及偶极相互作用、疏水交互作用,来保持结构的稳定性^[3]。在溶液中,蛋白质分子相对稳定,水化膜包围在其表面,呈现卷曲的紧密结构,对其处理可使蛋白质的亚基解离,其内部的相互作用遭到破坏,分子变性,从而使其分子伸展,暴露其内部的疏水基团,导致分子间的相互作用加强,同时部分二硫键断裂,新的二硫键形成,从而形成立体网络结构而制得有一定阻隔性和强度的膜。由此,蛋白质成膜的先决条件是其适度的变性,而膜的性能会被网络结构的好坏影响。如果要提高膜的性能,可以通过强化分子间的作用力,使分子形成更加均匀致密的网络结构^[4]。

胶原蛋白的优越性有:胶原的螺旋结构和生物大分子晶区的存在使其有一定的热稳定性;胶原天然紧密的纤维结构使胶原材料有较强的韧性和强度,适于

制备薄膜材料;胶原分子链上有大量的亲水基团,有较强结合水的能力。

1.2 食品包装材料中的胶原蛋白

1.2.1 人造肠衣

胶原蛋白是一种制备人工肠衣的理想原料。在热处理中,胶原与肉食的收缩率随着油脂和水分的熔化和蒸发,几乎是一致的,这种特质在其他的可食用包装材料中还没有被发现^[5]。高的透明度、好的口感、简单的制作工艺是用胶原蛋白制作肠衣的优点。此外,相较于天然肠衣,人工肠衣还有些特殊的优点,例如添加某些酶在人工肠衣中可以使之固化酶,从而提高香肠的风味和品质^[6]。

早在20世纪30年代,英国、美国就已开始进行胶原蛋白肠衣的研究。德国于20世纪40年代已经能够生产胶原蛋白肠衣,但其不耐高温蒸煮。到了20世纪七八十年代,美、日、波兰等国已能工业化生产质量好的胶原肠衣,生产设备趋于成熟,而我国在广西建成了第1个生产胶原肠衣的工厂。

1.2.2 包装膜

以胶原蛋白为主要原料,添加甘油、氯化钙等的可食性膜,可以用于包装糖果、糕点等,它不仅外观、力学性能较好,同时可以作为食品的营养强化剂^[7]。复合天然保鲜膜也可由胶原蛋白制备,其对于肉类的保鲜效果很显著^[8]。明胶制成的明胶膜抗拉强度较强,且阻湿、阻气、阻油性良好^[9],非常适合于作为食品的包装,如保鲜水果、肉类,或者直接食用。水解胶原需保持较大的分子量,以此保证包装材料的强度。

陈洁等^[5]以明胶和壳聚糖为成膜材料,研究了交联剂和增塑剂的质量分数、pH值以及成膜温度等对膜的穿刺强度、抗拉强度及水溶性的影响,研制出了抗水抗油性能较好,且强度较大的明胶膜。胶原的成膜性使其可以作为固化酶的膜材料或者标签,欧洲已经将其应用于制作肉食品标签^[10]。

1.2.3 涂层材料

将明胶作为食品涂层材料具有以下特点:避免食品的氧化变质,抑制其褐变反应的发生,延长食品的保存期;明胶溶液能够在水果和蔬菜的表面形成皮膜,保鲜食品,使其拥有天然的风味;防止食品吸潮;能使食品表面具有光泽;能够作为稳定剂;能够减弱食品中挥发性成分的挥发等。

1.3 国外胶原蛋白研究进展

国外胶原蛋白研究进展见表1。国外主要是通过物理化学方法改性来研究胶原蛋白的成膜性。

NobuYuki Takeuchi^[11]用4—丁基硫醇内酯对胶原改性,为使胶原交联更好,将巯基引入其侧链,把O₂溶进膜液中,使巯基氧化形成二硫键。此法制得的膜对胶原酶的稳定性较好,不易溶解。

表1 国外胶原蛋白研究进展
Tab.1 Research progress in collagen in foreign countries

研究阶段	研究进展
20世纪30年代	Freudenberg等开始研究胶原肠衣,在1938年申请了专利。
20世纪60~70年代	深入研究单一胶原的成膜性能,为改善胶原在成膜时某些性能的不足,将其与其他可食材料混合制膜,或者对其进行改性。Emanuel R. Lieber mall研究了用胶原-明胶制备管式肠衣的性能。
20世纪70年代	最为活跃的时期,很多科学家投入其中。日本的Tto Yasuto Tto Takeshi研究分散与水解胶原混合制膜。Yokovama等将石蜡等物质添加到胶原膜中,研究其对胶原肠衣材料透水性能的影响。
20世纪80~90年代以来	更多地研究复合膜。Kai. Massaki等将小麦的外壳混合胶原制备食品的包装盒。Kento等则将明胶混合直链淀粉制作可生物降解的包装材料。

明胶可食膜的抗水性较差,可以将其与钙离子或者单宁酸等交联以提高抗水性。Cao等^[12]研究了在明胶膜中添加不同增塑剂对其力学性能和抗水性的影响。研究表明:添加的几种增塑剂中,能够提高膜的延展性的只有苹果酸;分子量低的聚乙二醇增塑效果较好。Cao等^[13]还研究了明胶复合膜的物理特性,复合物为大豆分离蛋白,研究表明:膜的拉伸强度、弹性模量等随着明胶量增加而增强,而且膜也更加透明,更易加工。

定性显著优于2种单一聚合物制备的膜,添加葡甘聚糖改善了胶原蛋白的力学性能,但胶原蛋白和葡甘聚糖都存在抗水性差的问题。

郭兴凤等^[16]研究得出,当使用胶原蛋白的质量分数为7%时,往其中添加20%的甘油,成膜液热处理温度为50℃、热处理时间为20min、成膜液pH为6时,在室温下干燥所制得的膜有较好的力学性能,适合制作包装膜。此外,还研究了制备条件对凝胶蛋白膜透光性及透气性的影响^[17]。

1.4 国内胶原蛋白研究进展

1989年寇柏权研究了肠衣的制备,陈志强则先后研究了碱性、酸性胶原肠衣的制备方法,黄炳华于1995年、周亚仙于1996年也分别申请了可食胶原膜的专利,但是他们较少研究胶原蛋白的成膜性能,而且没有实现工业化。

贵州大学罗爱平等^[7]初步探究了胶原蛋白的成膜,其中利用氯化钙作为交联剂,研究得出当蛋白质质量分数为12%时,膜具有较好的透光度、表面光滑度、折叠性及韧性,但是并没有评价它的力学性能。

四川大学叶勇等^[14]混合胶原蛋白、壳聚糖及聚乙烯醇,以戊二醛作为交联剂,用溶液共混方法成膜,研究得出当三者的质量比为5:4:1时,能够使共混膜具有较好的各项物理性能。

四川大学王碧等^[15]以胶原蛋白和葡甘聚糖(C-KGM)为原料,用溶液共混法制膜,葡甘聚糖与胶原蛋白之间相容性良好,该共混膜的力学性能和热稳

2 鱼胶原蛋白在包装中的应用

我国是渔业大国,水产业下脚料产量巨大,其中鱼皮、鱼鳞约占10%,而鱼皮、鳞的大约三分之一是胶原蛋白。如果这些下脚料直接作为废弃物丢弃,不仅浪费资源,造成环境污染,对企业效益也不利。反之如果能够充分利用,不仅可以增加鱼类的加工价值,对保护环境也有利,而且在安全方面没有任何顾虑。鱼类胶原蛋白与哺乳动物胶原蛋白特性比较见表2。

2.1 国外鱼胶原蛋白研究进展

郭文宇在研究胶原特性及应用前景时,报道了日本学者高桥豊雄^[18]于20世纪50年代初,研究了海鱼皮中的胶原蛋白与猪皮胶原蛋白的区别,从而开始了对鱼类皮胶原蛋白的研究。Cuq等^[19]研究的鱼胶原蛋白膜是在pH=3的条件下制备出的,对比其他的蛋白质膜,其拉伸强度等明显得到了提高,甚至与低密度的

表2 鱼类胶原蛋白与哺乳动物胶原蛋白特性
Tab.2 Comparison of fish and mammalian collagen

鱼类胶原蛋白	陆地哺乳动物胶原蛋白
天然、纯净、无污染	有疫情风险(疯牛病、口蹄疫)
不含脂肪	脂肪较高
分子量较低,易吸收	分子量相对较高
由3条异种 α 链形成,即为 $\alpha_1(I)\alpha_2(I)\alpha_3(I)$	$[\alpha_1(I)]_2\alpha_2(I)$
纤维较粗,对酶热反应更容易,即其热稳定性比较低,且其热稳定性呈现鱼种的特异性	热稳定性相对较高

聚乙烯薄膜相比也毫不逊色。Kolodziejska 等研究了波罗的海鳕鱼鱼皮明胶凝胶的强度,可以通过添加谷氨酰胺转氨酶得到提高。Akkasit Jongjareonrak 等^[20]用红鳍鲷和大眼鲷鱼皮明胶制备了可食性膜,研究得出蛋白质含量较多,制出的薄膜具有较大的厚度,而且提高了力学性能,但抗水性降低。

鱼皮明胶的熔化和凝胶温度都较低,适于在低温下进行操作,因此适用于维生素、医药产品以及色素等热敏性物质的加工,在微胶囊方面应用得也非常广泛。Soper 等^[21]将鱼皮明胶用于制备植物油、大蒜油及苹果风味物质的微胶囊,得到了较好的效果。相对于猪皮明胶,鱼皮明胶释放包的挥发性香味的效果更好,可用于新产品的开发^[22]。

E. Boanini 等^[23]研究了使用低质量分数的二醛海藻酸钠(ADA)对明胶薄膜的交联和稳定性的影响。薄膜由明胶溶液在含有不同量的氧化海藻酸钠下制备,交联随着 ADA 质量分数的提高,提高约 23%。此外,随着 ADA 质量分数的提高,应力和弹性模量等也得到了提高。

R. Jeya Shakila 等^[24]从红鳍鲷和石斑鱼骨明胶制得的 4 种类型的薄膜(明胶、明胶-蒙脱土、明胶-壳聚糖和明胶-蒙脱土-壳聚糖薄膜)与哺乳动物明胶薄膜进行力学性能和阻隔性能比较。蒙脱土和壳聚糖的掺入改善了薄膜的拉伸强度。相比于简单的明胶薄膜,与壳聚糖结合的薄膜水溶解度降低。鱼和哺乳动物明胶薄膜的水蒸汽传输速率是相似的,但蒙脱土的加入减少了水蒸气透过率。由于较好的力学性能和阻隔性能,蒙脱土和壳聚糖制成的复合鱼明胶薄膜是良好的自然生物降解薄膜。

Z.A.Nur Hanani 等^[25]研究了用牛肉、猪肉和鱼皮中的明胶制造的薄膜的力学性能、水蒸气透过率(WVP)、透氧性,以及耐油和渗透性薄膜的水溶解度。研究表明,质量分数高的明胶薄膜的力学性能、

拉伸强度和穿刺强度都具有优势。采用鱼皮明胶生产的薄膜其 WVP 相对最低,而猪肉明胶衍生的薄膜具有最低的水溶性。所有的明胶薄膜阻隔氧和油的性能都较优异。

牛骨胶和金枪鱼皮胶的特征在于其氨基酸组成和分子量分布上。J.G ó mez-Estaca 等^[26]通过用甘油和山梨糖醇添加作为增塑剂铸造用于制备食用膜。牛阿胶膜的水蒸汽渗透性较高,而金枪鱼皮肤明胶薄膜可变形性更高些(约高 10 倍)。相比之下,破断力和水溶性基本上受明胶来源的影响。2 种薄膜玻璃化转变温度相似,这是由于甘油和山梨糖醇的增塑效果及低水分含量。

Seyed Fakhreddin Hosseini 等^[27]制备鱼明胶-壳聚糖共混膜,研究随着壳聚糖增加,膜的性能变化。结果表明:与明胶薄膜相比,壳聚糖的用量增加引起的抗张强度和弹性模量显著提高,膜的性能更好,但断裂伸长率显著降低。壳聚糖大大减少了水蒸汽渗透性和明胶薄膜的溶解性,薄膜非常透明,且具有抗紫外线优良的阻隔性能。鱼明胶和壳聚糖之间有着明显的相互作用,形成的新材料具有较好的力学性能。

R. N ú ez-Flores 等^[28]研究了木质素磺酸盐对鱼明胶薄膜性能的影响。低胶凝鱼皮明胶制备可食用膜通常通过加入作为增塑剂的甘油和山梨糖醇来进行。加入一定浓度的木质素磺酸盐(LS)能改善明胶薄膜的抗水性。研究表明:当 LS 比值等于或大于 80:20 时,共混物能够更强地干扰明胶螺旋的分子间聚合,木质素显著降低了鱼明胶薄膜的断裂伸长率,且溶解度大大降低。随后 R. N ú ez-Flores 等^[29]又发现强木质素诱导蛋白的构象变化,对复合膜的制备有明显增塑效果。通过与木质素共混,明胶薄膜失去了典型的透明和无色外观,但是得到的复合膜获得了光的阻隔性能,这可应用在某些食品中防止紫外线引起的

脂质氧化。

Phakawat Tongnuanchan 等人^[30]研究了鱼皮明胶结合不同的柑橘精油(包括柠檬、青柠、酸橙),并结合20%和30%等2个水平甘油的薄膜性能,其中,蛋白质占50%。研究表明:不论掺入何种精油,与制备的含质量分数为30%甘油相比,含20%甘油的膜具有较高的拉伸强度(TS),但断裂伸长率较低(EAB)。不同水平精油和甘油的掺入直接影响鱼皮明胶薄膜的性质。

J. Gómez-Estaca 等人^[31]研究往添加增塑剂甘油和山梨糖醇制得的可食用膜中掺入琉璃苣提取物,显著提高了膜的抗氧化性能,轻微地修改了其理化性质,减少了破断拉力,增加了薄膜的不透明性。

2.2 国内鱼胶原蛋白研究进展

明胶是通过胶原部分水解而得到的一类蛋白质。鱼皮明胶有着良好的成膜性,有防止油脂迁移、阻氧性以及抗微生物繁殖等特性。刘丽娜^[32]用质量分数为6%的鲑鱼皮明胶,当明胶和甘油的质量比为6:1时制出的明胶膜透明度高、阻氧性较好、拉伸强度较大,但其抗水性稍差。通常来说,热带鱼皮明胶制成的食用膜与哺乳动物明胶制成的食用膜的延伸性和张力是类似的,但阻湿性普遍较差^[33]。由于脯氨酸和羟脯氨酸在鱼皮明胶中的含量较低,因此其与水形成氢键的能力是小于动物明胶的^[34]。

卢黄华等^[35]用鱼鳞胶原蛋白来制备胶原蛋白膜,其中鱼鳞胶原蛋白是通过倾注法经酸-酶法提取的,其成膜条件等对膜特性影响显著。研究表明:膜的抗张强度及断裂伸长率随着温度上升而显著下降,随着pH值的增加先上升然后下降,而且在中性条件下成膜比较容易;抗张强度随着添加的壳聚糖量的升高而渐渐提高,而断裂伸长率是先上升后下降。

中国海洋大学的曾名涌等^[36]申请了制备改性胶原蛋白的专利,它是以谷氨酰胺转氨酶和壳聚糖联合对鱼皮胶原蛋白进行改性,此法使鱼皮胶原蛋白的凝胶强度得到提高,使其克服了力学性能差的缺点。该专利不仅工艺简单,而且改性效果好,制备的胶原蛋白可以用作食品、药品等包装。

曾名涌等又相继申请了可食性包装膜^[37]和抗菌复合保鲜膜^[38]的专利。可食性包装膜是通过以谷氨酰胺转氨酶与壳聚糖联合对鱼皮胶原蛋白进行改

性,然后经涂膜干燥制备出的可食性包装膜,该膜不仅具有较强的机械强度和抗破断能力,且安全、无毒、可以食用,是替代塑料膜、塑料袋用于食品、药品等领域的重要材料。抗菌复合保鲜膜是将鱼皮胶原蛋白配制成水溶液,然后加热溶解,加入壳聚糖乙酸溶液和一定量的纳米氧化锌(ZnO),经过超声分散后制得复合膜的溶液。它是以鱼皮明胶和壳聚糖为主要的成膜材料,不仅安全、无毒,且可以食用,同时其纳米氧化锌(ZnO)又赋予了该复合膜良好的抗菌性,该膜可以作为抗菌包装广泛地应用于食品的贮藏、保鲜等。

张其清等^[39]也制得了一种可食性鱼皮胶原蛋白抗菌膜^[40]和一种可食性胶原蛋白复合膜。可食性鱼皮胶原蛋白抗菌膜其膜组分中含有鱼皮胶原蛋白、壳聚糖、大豆卵磷脂、植物精油及甘油。将鱼皮胶原粉末溶于蒸馏水中制得溶液,将壳聚糖溶于乙酸溶液中得到壳聚糖溶液,然后将植物精油溶解于大豆卵磷脂的蒸馏水中得到植物精油溶液,混合3种溶液,添加甘油制膜。制得的胶原蛋白抗菌膜抗菌性较好,能够生物降解,不会造成环境污染,且能够抑制食品表面微生物的生长,从而保鲜食品,延长其货架期。可食性胶原蛋白复合膜的主要原料是鱼皮胶原蛋白、壳聚糖以及它的衍生物,先制得胶原蛋白的水溶液,然后将壳聚糖和它的衍生物溶于稀醋酸中制得稀溶液,混合2种溶液,添加增塑剂制膜。该膜不仅生物相容性较好,可以降解,而且保鲜功能较好。

王爱兴等^[41]制得一种鱼明胶软胶囊,是将鱼明胶、甘油及纯水混合,然后加热搅拌,再溶解、脱泡、浓缩,从而制得软胶囊囊材。与现有的技术相比,它的主要特点在于:抗原性、制敏性较低;相比传统明胶的氨基酸组成,其组成比更宽广,比例更适合于人体的健康需要;凝胶强度较高,熔化温度较低,可塑性好,非常适合做软胶囊囊材;胶囊释放的速度增加,软胶囊产品的生物利用度得到提高。刘秀彦等^[42]也制得一种鱼明胶空心胶囊。

李桂凤等^[43]公开了一种关于提取水产品下脚料的胶原蛋白纤维体制备肠衣的生产工艺。该工艺主要包括了材料的初处理、酶解,以及灭活、胶原浆的制备等。此外,该发明公开了材料预处理中最佳的脱钙条件,使得胶原蛋白提取率得到提高。该法采用中性蛋白酶联合风味蛋白酶提取胶原蛋白,它不仅保证了较

高提取率,而且改善了其口感。

3 结语

可食性蛋白膜具有机械强度不足、抗水性低、抗菌性差等缺点,使之仍然难以满足食品包装材料多功能性的要求,大大限制了可食性膜的应用。为了解决这些问题,对于可食性膜的研究已经从单一基质为主发展到多种基质复合上。

交联剂的处理可以加强蛋白质分子间或是分子内的键合作用,可以使膜的结构更加致密均匀,从而提高可食性膜的力学性能和抗水性能^[44]。乙二醛毒性较大,且膜稍硬;戊二醛即使在低质量分数下也有显著的灭菌效果,但透明性较差;聚乙烯醛缩醇不可用于食品,且膜平整性差,膜稍硬。在国内外的研究中,用戊二醛的较多,但 KiYoshi Yamauchi^[11]的研究表明:仍有部分戊二醛在交联后处于游离状态,而且其可以通过水解释放出来,存在着一定的安全隐患。由此从食品安全的角度来看,它不适合于食品包装。

为了提高膜的抗菌性,可以向膜中添加具有抑菌作用的物质,如茶多酚、壳聚糖等。茶多酚是新型天然抗氧化剂,抗氧化和抑菌作用效果显著,目前主要用于保鲜肉制品和海产品^[45-46]。壳聚糖作为天然的抗菌剂,由于其具有可降解性、无毒性、生物相容性和抗菌活性等特点,成为了研究开发天然防腐剂的热点^[47],已经被广泛应用于胶原蛋白膜中。由于壳聚糖的抗菌作用有限,且其耐热性较差、杀菌率低,因此不能被广泛长效使用。

就我国而言,虽然拥有非常广阔的水域,且水产品资源丰富,但水产品的加工研究滞后,尤其是水产加工废弃物的利用滞后。相比于动物胶原蛋白,水产品的胶原蛋白在很多方面都具有优势,如制敏性低、热变性低、抗原性低等。由此,在积极研究开发水产新产品的同时,应该集中研究水产废弃物的利用,不断改进胶原蛋白及其制品的研究和生产工艺,使之更好地满足人们的不同需要。目前,相对于水产胶原蛋白,人们对陆生胶原蛋白的研究更为深入,随着水产胶原蛋白的深入研究,水产胶原将与陆生动物胶原一样具有越来越广阔的应用前景。相信随着科学技术的进步发展,这个产业必将带来更好的经济、社会和

生态效益。

参考文献:

- [1] 蒋挺大,张春萍. 胶原蛋白[M]. 北京:化学工业出版社, 2001.
JIANG Ting-da, ZHANG Chun-ping. Collagen[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [2] 顾其胜,蒋丽霞. 胶原蛋白与临床医学[M]. 上海:第二军医大学出版社, 20036.
GU Qi-sheng, JIANG Li-xia. Collagen and Clinical[M]. Shanghai: Second Military Medical University Press, 2003.
- [3] O. R. 菲尼马. 食品化学[M]. 王璋,译. 中国轻工业出版社, 1991.
FEINIMA O R. Food Chemistry[M]. WANG Zhang, Translated. China Light Industry Press, 1991.
- [4] KUNTE L A, GENNADIOS A, CUPPETT S L, et al. Cast Films Soy Protein Isolates and Fractions[J]. Cereal Chemistry, 1997, 74(2): 115—118.
- [5] 任俊莉,付丽红,邱化玉. 胶原蛋白的应用及其发展前景(续)[J]. 中国皮革, 2004, 33(1): 36—38.
REN Jun-li, FU Li-hong, QIU Hua-yu. Application and Prospect of Collagen (Continued)[J]. Chinese Leather, 2004, 33(1): 36—38.
- [6] 詹东风. 胶原蛋白人工肠衣的制造方法[J]. 食品科学, 1990(3): 16—17.
ZHAN Dong-feng. Manufacturing Method of Artificial Collagen Casings[J]. Food Science, 1990(3): 16—17.
- [7] 罗爱平,樊庆,胡明洪,等. 可食性胶原蛋白成膜技术初探[J]. 贵州农业科学, 2003, 31(4): 44—46.
LUO Ai-ping, FAN Qing, HU Ming-hong, et al. Technology of Edible Collagen Film[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2003, 31(4): 44—46.
- [8] 罗爱平,朱秋劲,郑虹,等. 综合保鲜技术对冷却牛肉的保质研究[J]. 食品科学, 2004, 25(2): 174—179.
LUO Ai-ping, ZHU Qiu-jing, ZHENG Hong, et al. Comprehensive Studies on Preservation Techniques Shelf Cooling Beef[J]. Food Science, 2004, 25(2): 174—179.
- [9] 陈洁,吴海芳. 生物可降解包装膜[J]. 无锡轻工大学学报, 2000, 19(4): 354.
CHEN Jie, WU Hai-fang. Biodegradable Packaging Films[J]. Wuxi University of Light Industry, 2000, 19(4): 354.
- [10] 胡国华. 功能性食品胶[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
HU Guo-hua. Functional Foods Collagen[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [11] YAMAUCHI K, TAKEUCHI N. Films of Collagen CROSS-

- linked by S-S Bonds; Preparation and Characterization [J]. *Biomaterials*, 2001(23):855—863.
- [12] CAO N, YANG X M, FU Y H. Effects of Various Plasticizers on Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of Gelatin Films [J]. *Food Hydrocolloids*, 2009(23):729—735.
- [13] CAO N, FU Y H, HE J H. Preparation and Physical Properties of Soy Protein Isolate and Gelatin Composite Films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2007, 21:1153—1162.
- [14] 叶勇,王坤余,廖隆理,等. 胶原蛋白—壳聚糖—聚乙烯醇共混膜的特性研究[J]. *中国皮革*, 2003, 12(23):1—4.
YE Yong, WANG Kun-yu, LIAO Long-li, et al. Characteristics of a Polyvinyl Alcohol Collagen-cChitosan Blend Films [J]. *China Leather*, 2003, 12 (23):1—4.
- [15] 王碧,王坤余,叶勇,等. 水解胶原蛋白的溶解性和乳化性研究[J]. *皮革化工*, 2003, 20(1):5—8.
WANG Bi, WANG Kun-yu, YE Yong, et al. Solubility and Emulsifying Properties of Hydrolyzed Collagen Research[J]. *Leather Chemicals*, 2003, 20 (1):5—8.
- [16] 郭兴凤,胡二坤. 制备条件对胶原蛋白膜拉伸特性的影响[J]. *河南工业大学学报:自然科学版*, 2008, 29(1):4—6.
GUO Xing-feng, HU Er-kun. Effects of Preparation Conditions on the Tensile Properties of the Collagen Membrane[J]. *Henan University of Technology: Natural Science Edition*, 2008, 29(1):4—6.
- [17] 郭兴凤,段素华,胡二坤. 制备条件对胶原蛋白膜透气性和透光性的影响[J]. *河南工业大学学报:自然科学版*, 2008, 29(2):18—21.
GUO Xing-feng, DUAN Su-hua, HU Er-kun. Effects of Preparation Conditions on the Collagen Membrane Permeability and Light Transmission Properties[J]. *Henan University of Technology: Natural Science*, 2008, 29(2):18—21.
- [18] 郭文字,代敏,杨丽红,等. 水生动物与陆生动物皮胶原特性及应用前景[J]. *中国皮革*, 2007, 36(17):55—58.
GUO Wen-yu, DAI Min, YANG Li-hong, et al. Aquatic and Terrestrial Animal Collagen Characteristics and Application Prospects[J]. *China Leather*, 2007, 36(17):55—58.
- [19] CUP B, AYMARD C, CUQ J L, et al. Edible Packaging Films Based on Fish Myofibrillar Proteins: Formulation and Functional Properties[J]. *Journal of Food Science*, 1995(66):1369—1374.
- [20] AKKASIT J, SOOTTAWAT B, WORMOP V, et al. Characterization of Edible Films from Skin Gelatin of Brownstripe red Snapper and Bigeye Snapper[J]. *Food Hydrocolloids*, 2006(20):492—501.
- [21] SOPER J C. Method of Encapsulating Food or Avor Particles Using Warm Water Fish Gelatin, and Capsules Produced therefrom: US, 5603952[P/OL]. 1997-02-18. <http://www.freepatentsonline.com/5603952.html>.
- [22] CHOI S S, REGENSTEIN J M. Physicochemical and Sensory Characteristics of Fish Gelatin[J]. *Journal of Food Science*, 2000, 65(2):194—199.
- [23] BOANINI E, RUBINI K, PANZAVOLTA S, et al. Chemico-Physical Characterization of Gelatin Films Modified with Oxidized Alginate[J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6:383—388.
- [24] JEYA SHAKILA R, JEEVITHAN E, VARATHARAJAKUMAR A, et al. Comparison of the Properties of Multi-component Fish Gelatin Films with that of Mammalian Gelatin Films [J]. *Food Chemistry*, 2012, 135:2260—2267.
- [25] NUR HANANI Z A, ROOS Y H, KERRY J P. Use of Beef, Pork and Fish Gelatin Sources in the Manufacture of Films and Assessment of Their Composition and Mechanical Properties[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 29:144—151.
- [26] GÓMEZ-ESTACA J, MONTERO P, FERNÁNDEZ-MARTÍN F, et al. Physico-Chemical and Film-forming Properties of Bovine-hide and Tuna-skin Gelatin: A Comparative Study[J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 90:480—486.
- [27] HOSSEINI S F, REZAEI M, ZANDI M, et al. Preparation and Functional Properties of Fish Gelatin-chitosan Blend Edible Films[J]. *Food Chemistry*, 2013, 136:1490—1495.
- [28] NÚÑEZ-FLORES R, GIMÉNEZ B, FERNÁNDEZ-MARTÍN F, et al. Role of Lignosulphonate in Properties of Fish Gelatin Films[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 27:60—71.
- [29] NÚÑEZ-FLORES R, GIMÉNEZ B, FERNÁNDEZ-MARTÍN F, et al. Physical and Functional Characterization of Active Fish Gelatin Films Incorporated with Lignin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 30:163—172.
- [30] TONGNUANCHAN P, BENJAKUL S, PRODPRAN T. Properties and Antioxidant Activity of Fish Skin Gelatin Film Incorporated with Citrus Essential Oils[J]. *Food Chemistry*, 2012, 134:1571—1579.
- [31] GÓMEZ-ESTACA J, GIMÉNEZ B, MONTERO P, et al. Incorporation of Antioxidant Borage Extract into Edible Films Based on Sole Skin Gelatin or a Commercial Fish Gelatin[J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 92(1):78—85.
- [32] 刘丽娜. 鲷鱼皮明胶的制备及其功能性质研究[D]. 无锡:江南大学, 2008.
LIU Li-na. Preparation and Functional Properties of Channel Catfish Skin Gelatin[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.
- [33] MUYONGA J H, COLE C G B, DUODU K G. Extraction and Physico-chemical Characterisation of Nile Perch (Lates

- niloticus) Skin and Bone Gelatin[J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18(4): 581—592.
- [34] AVENA-BUSTILLOS R J, OLSEN C W, CHIOU B, et al. Water Vapor Permeability of Mammalian and Fish Gelatin Films[J]. Journal of Food Science, 2006, 71(4): E202—E207.
- [35] 卢黄华, 李雨哲, 刘友明, 等. 草鱼鱼鳞胶原蛋白膜的制备工艺[J]. 华中农业大学学报, 2011, 30(2): 243—248.
LU Huang-hua, LI Yu-zhe, LIU You-ming, et al. Preparation of Grass Carp Fish Scale Collagen Membrane[J]. Huazhong Agricultural University, 2011, 30(2): 243—248.
- [36] 曾名涌, 刘尊英, 葛晓军, 等. 一种改性鱼皮胶原蛋白及制备方法: 中国, 101891963A[P]. 2010-11-24.
ZENG Ming-yong, LIU Zun-ying, GE Xiao-jun, et al. A Modified Method of Skin Collagen and Preparation: CN, 101891963A[P] 2010-11-24.
- [37] 曾名涌, 刘尊英, 葛晓军, 等. 一种可食性包装膜的制备方法: 中国, 101885920A[P]. 2010-11-17.
ZENG Ming-yong, LIU Zun-ying, GE Xiao-jun, et al. A Method for Preparing Edible Packaging Film: CN, 101885920A[P]. 2010-11-17.
- [38] 曾名涌, 刘尊英, 葛晓军, 等. 一种抗菌复合保鲜膜及其制备方法: 中国, 103254650A[P]. 2013-08-21.
ZENG Ming-yong, LIU Zun-ying, GE Xiao-jun, et al. A Composite Antibacterial Plastic Wrap and Preparation Method: CN, 103254650A[P]. 2013-08-21.
- [39] 张其清, 陈善飞, 葛尚英, 等. 一种可食性鱼皮胶原蛋白抗菌膜及其制备方法: 中国, 102643554A[P]. 2012-08-22.
ZHANG Qi-qing, CHEN Shan-fei, GE Shang-ying, et al. One Kind of Skin Collagen Antimicrobial Edible Film and Method: CN, 102643554A[P]. 2012-08-22.
- [40] 张其清, 陈善飞, 葛尚英, 等. 一种可食性胶原蛋白复合膜的制备方法: 中国, 102276858A[P]. 2011-12-14.
ZHANG Qi-qing, CHEN Shan-fei, GE Shang-ying, et al. A Method for Preparing an Edible Collagen Film Composite: CN, 102276858A[P]. 2011-12-14.
- [41] 王爱兴, 马春林, 李红来, 等. 一种鱼明胶软胶囊及其制备方法: 中国, 102525994A[P]. 2012-07-04.
WANG Ai-xing, MA Chun-lin, LI Hong-lai, et al. Kind of Fish Gelatin Soft Capsule and Its Preparation Method: CN, 102525994A[P]. 2012-07-04.
- [42] 刘秀彦, 杨涌. 一种鱼明胶空心胶囊: 中国, 102755303A[P]. 2012-10-31.
LIU Xiu-yan, YANG Yong. Hollow Kind of Fish Gelatin Capsules: CN, 102755303A[P]. 2012-10-31.
- [43] 李桂凤, 蒋秋燕, 张洪钢, 等. 提取水产品下脚料胶原蛋白纤维体制备肠衣的生产工艺: 中国, 103315127A[P]. 2013-09-25.
LI Gui-feng, JIANG Qiu-yan, ZHANG Hong-gang, et al. Extracting Collagen Fiber Structure of Aquatic Scraps Prepared Sausage Production Process: CN, 103315127A [P]. 2013-09-25.
- [44] YVONNE M S, JOHN M K. Enzymatic Treatments and Thermal Effect on Edible Soy Protein Film[J]. Journal of Food Science, 1994, 59(6): 1332—1337.
- [45] 刘国庆, 张黎利, 宗凯, 等. 涂膜保鲜剂中添加茶多酚对冷鲜猪肉贮藏品质的影响[J]. 食品科学, 2009, 30(24): 452—435.
LIU Guo-qing, ZHANG Li-li, ZONG Kai, et al. Effects of Adding Preservative Coating of Tea Polyphenols on Cold Storage Quality of Fresh pork[J]. Food Science, 2009, 30(24): 452—435.
- [46] 励建荣, 林毅, 朱军莉, 等. 茶多酚对梅鱼鱼丸保鲜效果的研究[J]. 中国食品学报, 2009, 9(6): 128—132.
LI Jian-rong, LIN Yi, ZHU Jun-li, et al. Plum Tea Polyphenols on the Effect of Fish Fresh Fish[J]. Chinese Institute of Food Science, 2009, 9(6): 128—132.
- [47] 赵希荣. 壳聚糖防腐抗菌剂的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2006.
ZHAO Xi-rong. Study about Chitosan Antimicrobial Preservative[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2006.