

鱼鳞胶原蛋白的研究进展

李保强¹, 王利强^{1,2,3}, 丁建虹¹, 李昊津¹, 孙任凯¹

(1.江南大学 机械工程学院, 无锡 214122; 2.中国包装总公司食品包装技术与安全重点实验室, 无锡 214122; 3.江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 无锡 214122)

摘要: **目的** 进一步开发鱼鳞胶原蛋白, 扩大鱼鳞胶原蛋白的应用范围。**方法** 简述鱼鳞及鱼鳞胶原蛋白的结构特性, 结合鱼鳞胶原蛋白的科研和应用现状, 重点对鱼鳞胶原蛋白的提取方法进行分析对比, 并概括其在医药、食品、化工等领域的应用。**结论** 鱼鳞胶原蛋白具有优异的性能, 其研究在国内外食品、医用、化工等领域均属热点, 未来鱼鳞胶原蛋白的研究领域和应用范围会持续扩大, 这对国民经济的发展和绿色环境的维持都具有重要的现实意义。

关键词: 鱼鳞; 胶原蛋白; 提取方法; 应用

中图分类号: S985 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)17-0053-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.17.009

Research Progress in Fish Scale Collagen

LI Bao-qiang¹, WANG Li-qiang^{1,2,3}, DING Jian-hong¹, LI Hao-jin¹, SUN Ren-kai¹

(1.School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2.Key Laboratory of Food Packaging Techniques & Safety of China National Packaging Corporation, Wuxi 214122, China; 3.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment & Technology, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT: The work aims to further develop fish scale collagen and expand the application scopes of fish scale collagen. The structural characteristics of fish scale and fish scale collagen were briefly described. Combined with the research and application status of fish scale collagen, the analysis and comparison of the extraction methods for fish scale collagen were emphatically conducted. Moreover, the applications of fish scale and fish scale collagen in medicine, food, chemical and other fields were summarized. Due to the excellent performance of fish scale collagen, the research on fish scale collagen is a hot topic in food, medical and chemical fields both at home and abroad. The research field and application scope of fish scale collagen will continue to expand in the future, which has important practical significance for the development of national economy and the maintenance of green environment.

KEY WORDS: fish scale; collagen; extraction method; application

我国是一个内陆水域和海域面积辽阔, 水产资源极其丰富, 水产品种类不可计数的水产品生产、加工和消费大国, 在农产品进出口贸易中, 水产贸易占约25%, 在农业总产值中占渔业产值的10%以上。我国的鱼类资源尤其丰富, 鱼类相关产品在加工和消费过程中会产生占鱼鲜总质量50%左右的下脚料, 包含鱼尾、鱼骨、鱼鳍、鱼鳞等, 其中鱼鳞占6%~10%^[1-2]。

若能利用规模优势研究利用鱼鳞, 一方面可以实现鱼鳞副产物的高价值, 并减少鱼鳞对环境的污染; 另一方面可以促进鱼类加工业及相关鱼鳞副产物工业的发展^[3]。文中将简述鱼鳞及鱼鳞胶原蛋白的结构特性, 同时结合鱼鳞胶原蛋白科研和应用现状, 重点对鱼鳞胶原蛋白的提取方法进行分析, 概括其在医药、食品、化工等领域的应用, 并对鱼鳞胶原蛋白的发展

收稿日期: 2018-03-09

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (JUSRP21115)

作者简介: 李保强(1994—), 男, 江南大学硕士生, 主攻食品包装技术。

通信作者: 王利强(1977—), 男, 博士, 江南大学副教授, 主要研究方向为食品包装技术。

前景进行展望。

1 鱼鳞及鱼鳞胶原蛋白的特性

鱼鳞主要由有机物和矿物质构成,有机物中胶原蛋白和角蛋白居多,占有机物总含量的90%以上;矿物质则以磷酸钙为主,还含有少量的无机盐^[4]。鱼鳞中不仅富含蛋白质、脂质和维生素,同时又含有几种人体所必需的微量元素,不仅可以延缓体内细胞衰老的速度、改善大脑记忆功能、加速血液循环,而且鱼鳞胶原蛋白具有增强免疫力、抵制细菌入侵的功能,同时还可以解决使用其他动物蛋白带来的食品安全问题,如口蹄疫、疯牛病等,以及解决文化宗教习俗带来的饮食差异等问题,满足人们的多样需求。

胶原蛋白是重要的结构蛋白质之一,同时也是细胞外基质的重要成分,微观结构中含有1个或几个三螺旋区域,这些螺旋结构均由 α 肽链组成。胶原蛋白属于在水、盐溶液、稀酸、稀碱水溶液中难溶的硬蛋白类,在动物体内分布广泛、含量最多,有支撑器官、维护机体健康、防止机体损伤的重要作用,在结缔组织中显得尤为重要^[5]。胶原蛋白具有以下优异性质:可生物降解、免疫原抵抗性低、细胞增殖作用显著和细胞适应性强,并且具有极好的组织相容性;抗氧化活性显著,可以抑制活性氧、清除自由基、清除能够促进氧化的过渡金属螯合物、降低过氧化物酶活性,并消除特定的氧化剂^[6]。目前胶原蛋白已被广泛地应用于制备软骨、止血敷料、神经、骨骼组织等医学领域的研究应用中;在食品领域中,可辅助制作食品调味品,作为食品添加剂,用作功能性食品和保健食品的主要成分;在化工领域,用于化妆品生产以及改良,化学生物材料的开发等;在包装领域中,用于生产可食性包装材料,配制涂膜剂,用于食品保鲜、延长货架期等^[7]。

鱼鳞胶原蛋白具有独特的分子结构和良好的分子间交联能力,成膜性好,可以生物降解,而且含有人体多种必需氨基酸,具有保健功能,营养价值高,可添加于食品以及食品包装中,因而用鱼鳞胶原蛋白制作可食膜有一定优势^[8],是目前可食包装中应用范围最广的动物性蛋白质。鱼鳞胶原蛋白至少含有一段典型的绳索状的三螺旋结构,由3条 α 肽链交互缠绕形成^[9]。鱼鳞中蛋白质的含量在52%~78%之间,主要为胶原蛋白和鱼鳞角蛋白,且鱼鳞中胶原蛋白主要为I型胶原蛋白。I型胶原蛋白有增强细胞活性、促进细胞生长的重要作用,可以使皮肤紧致而有弹性^[10-11]。在鱼鳞中提取I型胶原蛋白,生产周期短、方法简单、生产成本低,而且可直接提取,能省去离子交换色谱分离纯化等繁琐步骤。此外,鱼鳞中的I型胶原蛋白的提取率较高^[12-13]。

2 鱼鳞胶原蛋白的提取方法

鱼鳞胶原蛋白不同提取方法的提取过程、提取率、提取物主要形式都各有不同,都需要在鱼鳞进行脱灰脱钙预处理之后才能进行提取。目前提取方法可分为以下5种:酸法、碱法、酶法、热水法和复合法。这5种提取方法的基本原理大致相同,都是针对鱼鳞胶原蛋白的特性,采用物理-机械方法或加入特定的化学试剂来改变鱼鳞中胶原蛋白的存在环境,最终使其与其它成分分离并进行提纯。不同的方法获得的提取效果也各有差异,所以许多研究人员在实际研究或生产的过程中,采用多种方法彼此结合的方法,即复合法,如酸酶复合法、酶酶复合法等,从而达到提高蛋白提取率、加快提取速度或提取特定性质的蛋白质等目的^[14]。

对于提取率的分析,采用干重分析法和羟脯氨酸含量分析法这2种方法^[15],均能够对不同的提取方法所得到的鱼鳞胶原蛋白含量进行评价。

1) 干重分析法。此种方法对于分析单一种类鱼鳞中的鱼鳞胶原蛋白提取率具有较高的参考价值,以提取前后蛋白质的质量作为分析数据,其计算公式如下所示(其中鱼鳞粉已经过脱灰脱钙处理):

$$\text{胶原蛋白提取率} = \frac{\text{提取液中蛋白质含量}}{\text{鱼鳞粉中粗蛋白含量}} \times 100\%$$

2) 羟脯氨酸含量分析法。由于羟脯氨酸是胶原蛋白中特有的氨基酸,胶原蛋白含量的测定可以通过羟脯氨酸的测定来表示,胶原蛋白的得率通过计算羟脯氨酸的含量来确定,其计算公式如下所示(其中鱼鳞粉已经过脱灰脱钙处理):

$$\text{胶原蛋白提取率} = \frac{\text{提取液中羟脯氨酸总量}}{\text{鱼鳞粉中羟脯氨酸总量}} \times 100\%$$

干重分析法的提取率在0.46%~12.3%之间,羟脯氨酸含量分析法的单一方法提取率在30.58%~48.58%之间,采用复合法的提取率最高能达到84.61%。羟脯氨酸含量分析法在精确度上高于干重分析法,不易受到其他不稳定因素的干扰,是目前普遍采用的分析方法^[15]。

2.1 酸法

酸法是指在酸的作用下,对鱼鳞中分子键的Schiff键和离子键进行破坏,从而使胶原蛋白从其他物质中分离出来。采用乙酸、柠檬酸和盐酸等作为提取剂最为常见,而且效果优异,在低温条件下提取的酸溶性鱼鳞胶原蛋白分子结构较完整,典型的三螺旋结构被破坏程度小,未失去生物活性,适用于原料的工业化生产以及医用生物材料的制备。Matmaroh等^[16]从黄金斑点鱼鳞片用乙酸提取酸性胶原蛋白,产率为0.46%。胡建平^[17]分别采用乙酸、

盐酸、柠檬酸提取鱼鳞胶原蛋白，并进行对比，获得最佳的试验方案为乙酸浓度 0.6 mol/L，料液比 1:30，提取温度 36 °C、时间 6 h。叶忱等^[18]采用盐酸从干燥的罗非鱼鱼鳞粉中提取胶原蛋白。余广麟等^[19]用柠檬酸作为提取剂从海鱼鱼鳞中提取胶原蛋白。陈健萍等^[20]以浓度为 0.5 mol/L 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液作为提取剂提取鲫鱼胶原蛋白，试验结果显示，在温度 12 °C、料液比 1:25、提取时间 2 h 的条件下，提取效果最优。

2.2 碱法

碱法是对鱼鳞进行脱灰脱钙处理后，以氢氧化钙、氢氧化钠、碳酸钠等碱性提取剂制造碱性环境并辅以一定温度将鱼鳞中分子间的连接键破坏，再经分离除盐等工序得到碱溶性胶原蛋白。潘杨等^[21]用氢氧化钙作为提取剂，研究发现在氢氧化钙浓度为 3%（质量浓度）、料液比 1:20、浸碱时间 12 h 的条件下可得到品质最佳的鱼鳞明胶，但是耗时比酸法长。顾杨娟^[22]通过对酸法、碱法、酶法等 3 种提胶进行对比得出，采用酶法提取出的鱼鳞胶原蛋白提取率最高，而采用氢氧化钠作为提取剂的碱法提取胶原蛋白的提取率低、冻力小。此外，鱼鳞胶原蛋白含有的官能团分为酸性和碱性等 2 种，在碱性条件下，会分别与酸碱结合，造成肽链断裂甚至降解，而且在碱性条件下，肽键容易发生水解断裂，会彻底破坏含巯基、羟基的氨基酸，甚至会产生有毒副作用的 D 型氨基酸。此外，碱法生产工艺也较复杂，提取出的胶原蛋白相对分子质量较低，不适于生物利用，在近些年来的研究中较少采用^[23]。

2.3 酶法

酶提取法是根据所选用的酶提取剂，如木瓜蛋白酶、中性蛋白酶和胃蛋白酶等，采用物理或者化学方法改变鱼鳞所处的环境，使其达到相关酶的提取条件后，再加入酶进行提取。酶法与其他方法相比，不仅反应过程迅速，所需时间更短，提取前后均不会对环境造成污染，而且提取出的鱼鳞胶原蛋白性质稳定，溶解性和纯度均能达到很高的标准。目前，酶法存在一些突出缺点，限制了其的工业化提取和应用范围，突出缺点主要有：随着提取的进行，胶原蛋白分子与其他成分以及胶原蛋白彼此之间会形成阻碍提取进行的共价键，会对提取过程和提取结果造成不良的影响；采用酶法会水解出带有苦味的多肽，需要在后续的加工过程中进行去味处理，否则会严重影响鱼鳞胶原蛋白肽的理化性质。Matmaroh^[16]等将胃蛋白酶法和酸法提取的海鱼鱼鳞胶原蛋白进行对比，结果表明，酶法提取的胶原蛋白在结构完整性，尤其是三螺旋结构完整性上优于酸法。Tamilmozhi 等^[24]发现采

用胃蛋白酶提取胶原蛋白，不会影响胶原蛋白的二级结构，可在最大程度上保持胶原蛋白的三螺旋结构，从而使其生物活性不被破坏，保持生物利用价值。梅鑫东等^[25]采用木瓜蛋白酶提取鳙鱼鱼鳞胶原蛋白，得出的最优工艺为液固比 20:1、提取时间 36 h、酶浓度 2.5%（质量浓度）、提取温度 28 °C，此时胶原蛋白提取率可达到 11.64%。邱小明等^[26]采用响应面法对胃蛋白酶提取鳙鱼鱼鳞胶原蛋白的工艺进行优化，获得的最佳工艺条件为：加酶量 1.5%、酶解温度 31.32 °C、pH 值 4.24、酶解时间 1.95 h，该最优工艺条件下，胶原蛋白的含量为 883.64 mg/g。杨叶辉^[27]建立了木瓜蛋白酶法生产鱼鳞胶原蛋白的质量控制体系，包含了从原料验收到成品包装的整个过程。

2.4 热水法

热水法是在原材料经脱灰脱钙预处理后，在一定温度下提取胶原蛋白，通常最佳温度为 50~90 °C，温度过低，不利于提取；温度过高，则会严重破坏胶原蛋白的结构。热水法得到的胶原蛋白属于明胶，三螺旋结构已被破坏，失去了分子活性，并不具备胶原蛋白原始的功能，而且分子量范围较广，大到几百万、小至几十，其医学生物领域利用价值较低。柯佳颖等^[28]研究提取大黄鱼鱼鳞胶原蛋白，采用单因素试验和正交试验的方法，确定了其热水法的最优工艺：温度 80 °C、料液比 1:40、时间 25 min，提取率达到 30.58%。钱曼等^[29]将热水法与酶法提取的草鱼鱼鳞胶原蛋白进行对比，发现采用热水法提取的胶原蛋白保水性、泡沫稳定性、乳化稳定性均较好，但是在 121 °C 的条件下鱼鳞胶原蛋白的三螺旋结构已经被严重破坏。Venugopal^[30]采用热水法提取胶原蛋白，结果得到大西洋鳕鱼胶原蛋白的提取率为 39.7%、鳕鱼胶原蛋白的提取率为 44.8%。Huang 等^[15]研究出一种利用挤压工艺来分解胶原蛋白和羟基磷灰石之间的亲密连接，并且通过水提取促进鱼鳞状挤出物中胶原释放的挤压-水处理法，将预处理过的混合物用单螺杆挤出机和在挤出机端部处添加的圆形模具进行挤出和蒸煮，最终提取率在 7.5%~12.3%之间，远远超过了其他研究报道的胶原蛋白提取率（1.02%~6.8%）。赵丹^[30]等采用热水辅以超声波法提取鲤鱼鱼鳞胶原蛋白，优化的工艺条件为：料液比 1:11，超声波温度 92 °C、功率 300 W、提取时间 121 min，提取率可达 48.58%。

2.5 复合法

在实际鱼鳞胶原蛋白的提取过程中，很多研究者为了达到加快提取速度、提高提取率等目的而采用多种提取方法互相结合的复合法进行提取，如酸酶复

合法、酸与热水复合法、酶酶复合法等。孔丽丽等^[31]采用先酸后酶前后 2 步的方法提取鲢鱼鱼鳞胶原蛋白,先使用盐酸提取原料,再使用胃蛋白酶提取残渣,所获得的最佳工艺条件为:酶用量 4%,料液比 1:25,提取时间 60 h,且酸溶性胶原蛋白和酶溶性胶原蛋白均为典型的 I 型胶原蛋白。陈铁壁等^[32]利用酸酶复合法从草鱼鱼鳞中提取胶原蛋白,分析结果显示,可实现酸溶性和酶溶性胶原蛋白的连续提取,先酸后酶法胶原蛋白的提取率能达到 84.61%。

3 鱼鳞胶原蛋白的应用

鱼鳞胶原蛋白是一种环境友好型的天然生物资源。目前胶原蛋白已被广泛应用于制备软骨、止血敷料、神经、骨骼组织等医学领域的研究应用中;在食品领域中辅助制作食品调味品,作为食品添加剂,用作功能性食品和保健食品的主要成分;在化工领域用于化妆品生产以及改良,化学生物材料的开发等;在包装中用于生产可食性包装材料,配制涂膜剂用于食品保鲜、延长货架期等。

3.1 鱼鳞胶原蛋白在医学领域的应用

鱼鳞胶原蛋白是近些年在医学领域用于细胞和组织培养的新型绿色生物材料,作为猪或牛胶原蛋白的替代物,可以克服牛海绵状脑病、口蹄疫等人畜共患病的风险。鱼鳞胶原蛋白可生物降解、细胞适应性强、免疫原抵抗力低、细胞增殖作用显著,可以作为基因递送或者组织工程支架材料进行细胞的增殖、分化,目前在烧伤治疗上应用广泛,有利于烧伤面、创伤面细胞的修复增殖^[33]。用鱼鳞胶原蛋白材料制成的新型心脏生物瓣膜可以有效代替机械瓣膜,减缓钙化速度,延长使用寿命,减轻患者的疼痛。胶原蛋白的三螺旋结构可诱导血小板吸附、聚集、激活凝血系统和纤溶系统形成血栓,促进血浆凝块,从而达到止血的目的^[34]。鱼鳞胶原蛋白与常用的纤维素类止血材料(如纱布、棉花等)相比,不仅使血液凝固的速度加快,而且止血效果更优异、对伤口的破坏性更小。最典型的止血蛋白应用就是鱼鳞胶原蛋白海绵,在医学上的应用范围正在逐步扩大,对拔牙后牙龈、牙槽的止血恢复效果明显优于医用棉球等材料。Terada M 等^[35]将壳聚糖和罗非鱼鱼鳞胶原蛋白共混构建复合支架,用于培养口腔细胞粘膜,结果显示被标记的培养细胞以及免疫细胞均具有再生能力,具有潜在的上皮组织工程应用价值。Krishnan S 等^[36]尝试使用鱼鳞胶原蛋白替代人羊膜作为生物相容性支架,用于处理角膜缘干细胞缺陷,对于人羊膜和鱼鳞胶原蛋白,分析显示后者的溶胀率、胶原酶测定含量和微生物抗性均高出前者,而且机械和物理强度均达到要

求。Hsu H H 等^[37]用变性温度接近 37 °C 的罗非鱼鱼鳞胶原蛋白作为培养基,对人类骨髓间充质干细胞进行培养,分析结果表明,罗非鱼鱼鳞胶原蛋白可以作为体外软骨形成时所需胶原蛋白的较好来源之一。

3.2 鱼鳞胶原蛋白在食品领域中的应用

3.2.1 保健食品

鱼鳞胶原蛋白多肽具有低分子量,易于人体吸收,降血压,抗氧化,降胆固醇,抗衰老等功效,目前在保健食品中的应用规模逐渐在扩大。

1) 补钙,增强钙吸收能力。鱼鳞胶原蛋白中含有几种人体必需的氨基酸,其中羟脯氨酸的作用就是将血浆中的钙运输到骨细胞,血液中羟脯氨酸的增加,就会增强骨细胞中钙的补充速度,并且鱼鳞胶原蛋白中钙含量和活性也有利于补钙^[38]。Nie 等^[39]研究了用胰蛋白酶、风味酶和胃蛋白酶依次水解罗非鱼鱼鳞胶原蛋白之后这 3 种水解物的钙结合活性,研究发现氨基氮原子和属于羧酸根的氧原子是 Ca^{2+} 的主要结合位点,具有较高的钙结合活性,表明罗非鱼鱼鳞胶原蛋白水解物可用作补钙。Guo 等^[40]从海洋鱼鱼鳞中提取胶原蛋白肽,制备胶原蛋白肽螯合钙,并用海藻酸钠壳进行包封,实验结果显示,能有效地提高缺钙大鼠股骨的骨密度和钙含量,同时也能明显提高其钙吸收能力,表明鱼鳞胶原蛋白是补钙的理想替代品。

2) 预防疾病,增强免疫力。王毅虎等^[41]经口喂食给小鼠胶原蛋白粉,并在 30 d 后进行测试,试验结果显示,小鼠的碳廓清试验吞噬指数和 NK 细胞活性率均有显著性差异,依据评价标准可以认定所用的胶原蛋白粉在增强免疫力方面有显著效果。耿黎明^[42]将 120 例高胆固醇血症患者分成 2 组,分别口服鱼鳞胶原蛋白和辛伐他汀,分析结果显示,鱼鳞胶原蛋白具有辅助减低血脂水平的作用,值得在临床上推广应用。

3) 其他特殊保健方面。研究表明,胶原蛋白对胃酸引起的食物中蛋白质的凝聚有抑制作用,而且可以抑制胃酸的分泌,能够促进食物消化,并减轻由胃酸分泌过多带来疾病的痛感^[43]。胶原蛋白中含有的甘氨酸对人体中枢神经有镇静作用,对神经衰弱和焦虑症能达到有效的治疗,同时也有助于改善失眠状态。

3.2.2 调味品及食品添加剂

鱼鳞胶原蛋白可作为食品添加剂,例如作为增稠剂、稳定剂、澄清剂等,用于改善乳品、罐头、果酒、饮料等液体食品的品质;也可用于改善面制品的口感、保水性,并防止面制品的老化,如面条、饼干、面包等;在肉制品中也有应用,可用于保持肉制品的水分,防止其氧化,并增加肉制品清爽的口感。在啤

酒中添加适量明胶,能清除大部分在滤酒过程中会造成原料浪费的带电微粒,而且明胶能显著改进啤酒的泡沫稳定性,并有效提高啤酒的清亮度,在啤酒工业中应用广泛,技术相对成熟^[44]。Jung 等^[45]将冷冻干燥的鱼鳞胶原蛋白混合物与面粉混合,做出来的熟面条质量和体积下降、吸水能力上升,面条的质地、口感均整体有所提升,可代替小麦粉,改良了面条的质量。Han B 等^[46]在面包中加入不同含量的罗非鱼鱼鳞水解胶原蛋白,以研究面包的感官评估、性质和质地,分析结果表明,胶原多肽的添加改善了面包的保水性,增加了面包比容量,并减缓了面包的老化。鱼鳞胶原蛋白冷却后,在室温下会变成凝胶状,具有弹性和入口即化的特性,可以配合其他材料制成营养的鱼鳞冻,制作方法简单,口感符合大众要求。

3.3 鱼鳞胶原蛋白在食品包装中的应用

鱼鳞胶原蛋白不仅具有独特的分子结构,而且具有良好的分子间交联能力,成膜性好,可生物降解,含人体必需的多种氨基酸,营养价值高,在食品中的用量不受限制,因而用作可食膜较有优势,是目前可食包装中应用范围最广泛的动物性蛋白质之一。人工肠衣就是一种典型的可食膜,在对人工肠衣进行加热处理时,胶原蛋白收缩率在油脂熔化、水分蒸发后的收缩率与肉制品近乎一致,而且加入某些酶到肠衣中,可以改善其质量和风味^[47]。Weng 等^[48-49]研究了不同 pH 值条件下提取的罗非鱼鱼鳞胶原蛋白对所得可食膜性能的影响,结果显示,在 pH 为 5 时,膜的性质最为优异;进一步研究了脱水热处理对罗非鱼鳞明胶膜的影响发现,明胶膜网络中 β 链和 α 链之间的交联可通过在 120 °C 条件下加热诱导形成,从而对其耐水性和力学性能进行改善。Thuy Le 等^[50]选定马鲛鱼鱼鳞胶原蛋白作为成膜基质,采用单因素试验的方法,研究了温度、时间、成膜液蛋白质浓度对可食用薄膜力学性能的影响。邵东旭等^[51]将鱼鳞胶原蛋白、马铃薯淀粉以及天然抗菌剂混合制备抗菌复合膜,并包覆鱼肉,以鱼肉 TBA、pH 值和菌落总数为指标评价其抗菌保鲜效果,结果显示,复合膜能有效抑制微生物的生长,延缓鱼肉脂肪氧化腐败的进程,从而延长货架期。樊世芳等^[52]在鲫鱼鱼片表面涂布用明胶、壳聚糖、蛋白肽混合制成的涂膜剂,并在 4 °C 环境下存储,分别检测鲫鱼鱼片的质量损失、pH 值、TVB-N、色差、菌落总数等指标,试验结果显示,涂膜剂能延长鱼片在 4 °C 环境下冷藏的货架期。于林^[53]用茶多酚对鱼鳞胶原蛋白-壳聚糖复合膜进行改性,并包覆斜带石斑鱼,研究其保鲜效果,结果显示,鱼肉的肌动球蛋白变性和巯基含量降低缓慢, Ca^{2+} -ATP 酶活性下降受到阻碍,TVB-N 值等理化指标变化以及细菌总数生长受到抑制,证明改性复合膜能有效延缓斜带

石斑鱼的腐败变质。

3.4 鱼鳞胶原蛋白在化工领域中的应用

胶原蛋白中亲水基团(如羟基、氨基等)含量大,而且甘氨酸含量丰富,因而对皮肤保湿效果良好,且鱼鳞提取物可帮助皮肤延缓衰老,有效改善表皮和真皮结构,具有修复组织的作用,并能保持皮肤润滑光泽。由于胶原蛋白的不溶性,主要将水解胶原应用于化妆品配方中,小肽和短多肽可溶于水,并且它们与化妆品制剂相容性良好,可以稳定泡沫,调节和稳定化妆品 pH 值^[54]。Bhanwant 等^[55]从鲤鱼中分离出酸性鱼鳞胶原蛋白,并将未提取完全的鱼鳞胶原蛋白剩余废物进一步进行酶处理,测试其释放的代谢物,发现代谢物具有良好的促进植物生长作用,可用作植物氮肥。Hussain 等^[56]利用氧化还原反应使用鱼鳞胶原蛋白制备可充电蛋白质电池,该电池可提供的最大电压为 8.5 V。

4 结语

目前鱼鳞的研究和应用领域虽然涉及广泛,但国内外的鱼鳞资源浪费情况仍然很严重,鱼鳞利用不够充分,应用技术不够成熟。在提取工艺方面也存在诸多不足,如碱法提取工艺的提取率低,生物利用价值低,一直未能得到有效解决。同时也有许多新型提取工艺不断涌现,比如采用螺杆挤出机挤压与热水处理法相互结合,这些工艺也有待于完善和工业化。另外,鱼鳞胶原蛋白在食品包装领域的发展一直是近几年的研究热门,如何提高包装膜的物理-力学性能、抗菌抗氧化性能,如何降低成本并适用于工业化、扩大应用范围,在国内外都是炙手可热的研究实用型课题。

随着学者们对鱼鳞胶原蛋白的不断深入研究,其优良品质和作用也会逐渐被人们知悉认可,研究领域也会逐步扩大,从鱼鳞中提取优良高值的胶原蛋白,发挥资源优势,实现自身价值,扩大应用范围,减少环境污染,是未来鱼鳞胶原蛋白的发展趋势,对于国民经济、人民生活、环境保护都具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 夏文水,罗永康,熊善柏,等. 大宗淡水鱼贮运保鲜与加工技术[M]. 北京: 中国农业出版社, 2014.
XIA Wen-shui, LUO Yong-kang, XIONG Shan-bai, et al. Bulk Freshwater Fish Storage and Processing Technology[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2014.
- [2] 刘华,赵利,范艳,等. 鱼下脚料综合利用研究进展[J]. 农产品加工, 2014(7): 60—62.
LIU Hua, ZHAO Li, FAN Yan, et al. Research Progress of Comprehensive Utilization of Fish Wastes[J]. Agri-

- cultural Products Processing, 2014(7): 60—62.
- [3] 胡杨, 王希搏, 熊善柏, 等. 一种以鱼鳞为原料的多产物联产工艺的建立与优化[J]. 食品工业科技, 2016, 37(24): 197—202.
HU Yang, WANG Xi-bo, XIONG Shan-bai, et al. Establishment and Optimization of a Multi-product Co-production Process Using Fish Scales as Raw Materials[J]. Food Industry Science and Technology, 2016, 37(24): 197—202.
- [4] GUAMBE J F, MARS J A, DAY J. Application of PIXE in Pollution Control of the Matola River in Mozambique-analysis of Fish Scales[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2012, 273: 171—172.
- [5] 雷亚君, 唐亚丽, 卢立新. 鱼类胶原蛋白在包装中的应用发展[J]. 包装工程, 2014, 35(13): 43—50.
LEI Ya-jun, TANG Ya-li, LU Li-xin. Progress in Application of Fish Collagen in Packaging[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(13): 43—50.
- [6] BHAGWAT P K, DANDGE P B. Isolation, Characterization and Valorizable Applications of Fish Scale Collagen in Food and Agriculture Industries[J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2016, 7: 234—240.
- [7] HASHIM P, RIDZWAN M, BAKAR J, et al. Collagen in Food and Beverage Industries[J]. International Food Research Journal, 2015, 22(1): 1—8.
- [8] HOULDES M D, RAINES R T. Collagen Structure and Stability[J]. Annu Rev Biochem, 2009, 78: 929—958.
- [9] 杨忠丽. 鱼皮明胶及复合膜的制备与性质[D]. 武汉: 武汉工业学院, 2009.
YANG Zhong-li. Preparation and Properties of Fish Skin Gelatin and Composite Membrane[D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2009.
- [10] 李国芝, 武建新. 胶原蛋白的功能及其在乳制品中的应用[J]. 中国乳品工业, 2011, 39(11): 41—44.
LI Guo-zhi, WU Jian-xin. The Function of Collagen and Its Application in Dairy Products[J]. China Dairy Industry, 2011, 39(11): 41—44.
- [11] 张达江, 王亮. I型胶原蛋白的结构、功能及其应用研究的现状与前景[J]. 生物技术通讯, 2006(2): 265—269.
ZHANG Da-jiang, WANG Liang. Status and Prospects of the Structure, Function and Application of Type I Collagen[J]. Biotechnology News, 2006(2): 265—269.
- [12] MITSUHIRO O, MASK T, MOTOHIM T, et al. Elemental Distribution Analysis of Type I Collagen Fibrils in Tilapia Scale with Energy-filtered Transmission Electron Microscope[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2009, 40: 665—668.
- [13] SHIRIN A M, ASHIKUR R, JASMIN N, et al. Fish Glue from Tilapia Scale and Skin and Its Physical and Chemical Character[J]. International Journal of Fisheries and Aquatic Studies, 2017, 5(2): 255—257.
- [14] MUTHUKUMARA T, PRABU P, GHOSH K, et al. Fish Scale Collagen Sponge Incorporated with Macrotyloma Uniflorum Plant Extract as a Possible Wound/Burn Dressing Material[J]. Colloids Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 113(1): 207—212.
- [15] HUANG C Y, KUO J M, WU S J, et al. Isolation and Characterization of Fish Scale Collagen from Tilapia (*Oreochromis* sp) by a Novel Extrusion-hydro-extraction Process[J]. Food Chemistry, 2016, 190: 997—1006.
- [16] MATMAROH K, BENJAKUL S, PRODPRAN T, et al. Characteristics of Acid Soluble Collagen and Pepsin Soluble Collagen from Scale of Spotted Golden Goatfish (*Parupeneus Heptacanthus*) [J]. Food Chemistry, 2011, 129(3): 1179—1186.
- [17] 胡建平. 鱼鳞胶原蛋白的酸法提取及性质研究[J]. 食品科技, 2012, 37(11): 141—148.
HU Jian-ping. Acid Extraction and Properties of Fish Scale Collagen[J]. Food Science and Technology, 2012, 37(11): 141—148.
- [18] 叶忱, 王喆, 钟青萍. 鱼鳞胶原蛋白基抗菌凝胶的抑菌效果[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(6): 106—111.
YE Chen, WANG Zhe, ZHONG Qing-ping. Antibacterial Effect of Fish Scale Collagen-based Antibacterial Gel[J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(6): 106—111.
- [19] 余广麟, 蔡阳伦, 何志强, 等. 鱼鳞胶原蛋白的提取方法研究[J]. 广东化工, 2015, 42(16): 57—58.
SHE Guang-lin, CAI Yang-lun, HE Zhi-qiang, et al. Extraction of Fish Scale Collagen Protein[J]. Guangdong Chemical Industry, 2015, 42(16): 57—58.
- [20] 陈健萍, 朱屋彪. 鱼鳞中胶原蛋白的提取工艺研究[J]. 广州化工, 2015, 43(12): 76—77.
CHEN Jian-ping, ZHU Wu-biao. Study on Extraction Process of Collagen from Fish Scales[J]. GuangZhou Chemical Industry and Technology, 2015, 43(12): 76—77.
- [21] 潘杨, 许学勤. 酸碱法提取鱼鳞胶原的工艺研究[J]. 食品科技, 2008, 197(3): 183—186.
PAN Yang, XU Xue-qin. Acid-alkali Extraction of Fish Scale Collagen Technology Research[J]. Food Science and Technology, 2008, 197(3): 183—186.
- [22] 顾杨娟. 草鱼鱼鳞冻的制备及其性质研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2013.
GU Yang-juan. Preparation and Properties of Grass Carp Fish Scale[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2013.
- [23] 张兵, 王毅虎, 王颖, 等. 酸法明胶、碱法明胶及酶法明胶的分子量分布分析[J]. 明胶科学与技术, 2012, 32(4): 180—189.
ZHANG Bing, WANG Yi-hu, WANG Ying, et al. Analysis of the Molecular Weight Distribution of Acid, Gelatin and Enzymatic Gelatin[J]. Acta Bio Fine Science and Technology, 2012, 32(4): 180—189.

- [24] TAMILMOZHI S, VEERURAJ A, ARUMUGAM M. Isolation and Characterization of Acid and Pepsin-solubilized Collagen from the Skin of Sailfish (*Istiophorus Platypterus*)[J]. *Food Res Int*, 2013, 54(10): 1499—1505.
- [25] 梅鑫东, 曾江南, 蒋柏泉. 酶法提取鱼鳞胶原蛋白的工艺优化[J]. *食品与机械*, 2014, 30(6): 156—159.
MEI Xin-dong, ZENG Jiang-nan, JIANG Bai-quan. Process Optimization of Enzymatic Extraction of Fish Scale Collagen[J]. *Food and Machinery*, 2014, 30(6): 156—159.
- [26] 邱小明, 黄聪亮, 陈建福. 响应面法优化酶解提取鳊鱼鱼鳞胶原蛋白的工艺研究[J]. *井冈山大学学报(自然科学版)*, 2017, 38(3): 39—44.
QIU Xiao-ming, HUANG Cong-liang, CHEN Jian-fu. Optimization of Enzymatic Hydrolysis and Extraction Technology of Cod Fish Scale Collagen by Response Surface Methodology[J]. *Journal of Jinggang Mountains University (Natural Science)*, 2017, 38(3): 39—44.
- [27] 杨叶辉. 鱼鳞胶原蛋白酶法生产的质量控制体系[J]. *渔业研究*, 2017, 39(1): 72—78.
YANG Ye-hui. Quality Control System of Fish Scale Collagenase Production[J]. *Fisheries Research*, 2017, 39(1): 72—78.
- [28] 柯佳颖, 陈庆标, 林型龙, 等. 水处理法提取大黄鱼鱼鳞胶原蛋白的研究[J]. *泉州师范学院学报*, 2015, 33(2): 33—37.
KE Jia-ying, CHEN Qing-biao, LIN Xing-long, et al. Study on Extraction of Collagen from Large Yellow Croaker Fish Scales by Water Treatment[J]. *Journal of Quanzhou Normal University*, 2015, 33(2): 33—37.
- [29] 钱曼, 武贤壮, 邱承光, 等. 热力学法和酶解法提取鱼鳞胶原蛋白的工艺及性质研究[J]. *食品工业科技*, 2007(10): 70—72.
QIAN Man, WU Xian-zhuang, QIU Cheng-guang, et al. Study on the Technology and Properties of Extraction of Fish Scale Collagen by Thermodynamic and Enzymatic Hydrolysis[J]. *Food Industry Science and Technology*, 2007(10): 70—72.
- [30] 赵丹. 鲤鱼鱼鳞中胶原蛋白的超声波提取工艺条件研究[J]. *饲料广角*, 2016(1): 41—44.
ZHAO Dan. Carp Fish Scale Collagen Ultrasonic Extraction Conditions [J]. *Feed Wide*, 2016 (1): 41—44.
- [31] 孔丽丽, 巩凡, VIKTORIIA P, 等. 酸酶复合法提取鲢鱼鱼鳞胶原蛋白的工艺研究[J]. *皮革科学与工程*, 2014, 24(4): 11—15.
KONG Li-li, GONG Fan, VIKTORIIA P, et al. Study on Extraction of Fish Scale Collagen from Salmon by Complex Enzyme Method[J]. *Leather Science and Engineering*, 2014, 24(4): 11—15.
- [32] 陈铁壁, 刘冬敏, 鹿康, 等. 草鱼鱼鳞胶原蛋白酶分步提取工艺研究[J]. *食品与机械*, 2016, 32(8): 163—166.
CHEN Tie-bi, LIU Dong-min, LU Kang, et al. Stepwise Extraction of Collagenase from Grass Carp Fish Scales[J]. *Food and Machinery*, 2016, 32(8): 163—166.
- [33] SUBHAN F, KANG H Y, LIM Y, et al. Fish Scale Collagen Peptides Protect Against $\text{CoCl}_2/\text{TNF-}\alpha$ -induced Cytotoxicity and Inflammation Via Inhibition of ROS, MAPK, and NF- κ B Pathways in HaCaT Cells[J]. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2017(1): 9703609.
- [34] 叶忱. 罗非鱼鳞胶原蛋白基抗菌凝胶的研究及在三文鱼保鲜中的应用[D]. 广州: 华南农业大学, 2016.
YE Chen. Study on Tilapia Scale Collagen-based Antibacterial Gel and Its Application in Salmon Preservation[D]. Guangzhou: South China Agricultural University, 2016.
- [35] TERADA M, IZUMI K, OHNUKI H, et al. Construction and Characterization of a Tissue-engineered Oral Mucosa Equivalent Based on a Chitosan-fish Scale Collagen Composite[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2012, 100(7): 1792—1802.
- [36] KRISHNAN S, SEKAR S, KATHEEM M F, et al. Fish Scale Collagen—a Novel Material for Corneal Tissue Engineering[J]. *Artificial Organs*, 2012, 36(9): 829—835.
- [37] HSU H H, UEMURA T, YAMAGUCHI I, et al. Chondrogenic Differentiation of Human Mesenchymal Stem Cells on Fish Scale Collagen[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2016, 122(2): 219—225.
- [38] 王沥浩, 王文慧, 郭咏昕, 等. 胶原蛋白功能概述[J]. *黑龙江农业科学*, 2014 (3): 150—156.
WANG Li-hao, WANG Wen-hui, GUO Yong-xin, et al. Overview of Collagen Function[J]. *Heilongjiang Agricultural Sciences*, 2014(3): 150—156.
- [39] NIE R, LIU Y, LIU Z. The Calcium-binding Activity of Fish Scale Protein Hydrolysates[J]. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, 2014, 3(1): 11.
- [40] GUO H, HONG Z, YI R. Core-Shell Collagen Peptide Chelated Calcium/Calcium Alginate Nanoparticles from Fish Scales for Calcium Supplementation[J]. *Journal of Food Science*, 2015, 80(7): 1595.
- [41] 王毅虎, 张兵, 王富荣, 等. 胶原蛋白增强免疫力功能研究[J]. *明胶科学与技术*, 2015, 35(3): 137—143.
WANG Yi-hu, ZHANG Bing, WANG Fu-rong, et al. Study on Enhancing Immune Function of Collagen[J]. *Gel Science and Technology*, 2015, 35(3): 137—143.
- [42] 耿黎明. 鱼鳞胶原蛋白降低血脂的临床研究[J]. *中国保健营养*, 2014(5): 2529—2530.
GENG Li-ming. Clinical Research on the Reduction of Blood Lipids by Fish Scale Collagen[J]. *Chinese Journal of Health Nutrition*, 2014(5): 2529—2530.
- [43] AHMAD M, BENJAKUL S. Extraction and Characterization of Pepsin-solubilised Collagen from the Skin of Unicorn Leatherjacket (*Aluterus Monoceros*)

- [J]. Food Chemistry, 2010, 120(3): 817—824.
- [44] 胡国华. 功能性食品胶[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
HU Guo-hua. Functional Food Gum[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [45] JUNG Y M, BANG E J, KANG S T. Quality Characteristics of Noodles Added with Freeze-dried Fish Scale Collagen Mixture Powder[J]. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 2015, 44(3): 449—454.
- [46] HAN B. Effect of Hydrolyzed Collagen from Tilapia Scale on Bread Quality[C]//Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2011, 183: 500—504.
- [47] 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. Preliminary Study on Film Formation Technology of Edible Collagen[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2003, 31(4): 44—46.
- [48] WENG W, ZHENG H, SU W. Characterization of Edible Films Based on Tilapia (*Tilapia Zillii*) Scale Gelatin with Different Extraction PH[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 41: 19—26.
- [49] WENG W, WU F. Water Resistance and Mechanical Property Improvement of Tilapia (*Tilapia Zillii*) Scale Gelatin Films by Dehydrated Thermal Treatment[J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 52(6): 3358—3366.
- [50] LE T, MAKI H, TAKAHASHI K, et al. Properties of Gelatin Film from Horse Mackerel (*Trachurus Japonicus*) Scale[J]. Journal of Food Science, 2015, 80(4): E734—E741.
- [51] 邵东旭, 王卉, 裴志胜, 等. 鱼鳞胶原蛋白复合抗菌膜对罗非鱼肉的保鲜效果[J]. 包装工程, 2016, 37(23): 73—77.
SHAO Dong-xu, WANG Hui, PEI Zhi-sheng, et al. Preservation of Tilapia Meat with Antibacterial Film of Fish Scale Collagen[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(23): 73—77.
- [52] 樊世芳, 卢立新, 游柳青, 等. 鱼鳞明胶及蛋白肽涂膜对鲫鱼保鲜效果的影响[J]. 包装与食品机械, 2016, 34(4): 5—9.
FAN Shi-fang, LU Li-xin, YOU Liu-qing, et al. Effects of Coating of Gelatin and Protein Peptides on the Preservation of Carp[J]. Packaging and Food Machinery, 2016, 34(4): 5—9.
- [53] 于林. 白鲢鱼鳞胶原蛋白复合膜的制备以及保鲜效果研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2017.
YU Lin. Study on the Preparation and Preservation Effect of Scale Collagen Composite Film of White Bream[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2017.
- [54] SIONKOWSKA A, SKRZYNSKI S, SMIECHOWSKI K, et al. The Review of Versatile Application of Collagen[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2017, 28(1): 4—9.
- [55] BHANWAT P K, DANDGE P B. Isolation, Characterization and Valorizable Applications of Fish Scale Collagen in Food and Agriculture Industries[J]. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 2016, 7: 234—240.
- [56] HUSSAIN Z, BASHIR N, Ahmad O, et al. Preparation of a Rechargeable Battery Using Waste Protein from the Fish Scales[J]. Journal of the Chemical Society of Pakistan, 2015, 37(4): 824—829.