

DOI: 10.13652/j.spjx.1003.5788.2022.90109

多糖类型对泥鳅鱼皮胶原可食膜性能的影响

Effects of different types of polysaccharides on the properties of edible film of collagen from loach (*Misgurnus anguillicaudatus*) skin

孙朋朋 王薇 刘英 许阳 任圆圆

SUN Peng-peng WANG Wei LIU Ying XU Yang REN Yuan-yuan

(长江大学生命科学学院, 湖北 荆州 434025)

(College of Life Science, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434025, China)

摘要:目的:开发性能优异的复合可食性膜,探究不同类型多糖对胶原可食膜性能的影响。方法:以泥鳅鱼皮胶原蛋白为基本原料,选取果胶(酸性多糖)、普鲁兰多糖(中性多糖)、壳聚糖(碱性多糖)分别与胶原蛋白复合成膜,对复合膜的基本性质、机械性能和阻隔性能进行测定分析。结果:与添加果胶相比,普鲁兰多糖对泥鳅鱼皮胶原可食膜的膜厚度、含水率、不透明度影响均较小。3种不同类型的多糖都可以不同程度地降低胶原可食膜的水溶解率,增大其溶胀率。在机械性能方面,壳聚糖和少量普鲁兰多糖的添加可以改善胶原可食膜的综合机械性能,果胶可以增加胶原可食膜的断裂伸长率,但却极大降低了其抗拉强度。在阻隔性能方面,添加适量的壳聚糖可以提高胶原可食膜的阻水、阻油性能,而果胶和普鲁兰多糖的添加仅能提高胶原可食膜的阻油性能。结论:果胶对胶原膜机械性能和阻隔性能的影响与普鲁兰多糖及壳聚糖不同甚至相反。

关键词:可食膜;泥鳅鱼皮;胶原蛋白;多糖;性能

Abstract: Objective: In order to develop composite edible film with excellent performance, the effects of different types of polysaccharides on collagen edible film's properties were evaluated with collagen from loach skin being the basic raw material. **Methods:** Pectin (acidic polysaccharose), pullulan (neutral polysaccharide) as well as chitosan (alkaline polysaccharide) were used to compose the film with collagen, respectively. The composite film's properties including basic properties, mechanical properties and barrier properties were measured and analyzed. **Results:** Pul-

lulan had less effect on the thickness, water content and opacity of collagen edible film compared with pectin. Three kinds of polysaccharides could all reduce the water solubility and increase the swelling rate of collagen edible film to different degrees. In terms of mechanical properties, chitosan and little pullulan could improve the comprehensive mechanical properties of collagen edible film, while pectin increased the elongation at break but greatly reduced tensile strength of collagen edible film. In terms of barrier property, proper amount of chitosan could improve the water-resistance and oil-resistance performance of collagen edible film, while pectin and pullulan could only improve its oil-resistance performance. **Conclusion:** Compared with pullulan and chitosan, the effect of pectin on film's mechanical properties and barrier properties is different or even opposite.

Keywords: edible film; loach skin; collagen; polysaccharide; properties

可食膜是一种以天然可食性生物大分子为主要基质,通过一定的处理工序形成具有一定力学性能和选择透过性的多孔网状、结构致密的薄膜。与传统的塑料包装膜相比,可食膜具有无毒、无害、可生物降解性、可再生性、阻气性和阻水性等优点。因此,近几年可食膜成为食品包装领域的研究热点^[1-3]。根据成膜原料可分为多糖类可食膜、蛋白类可食膜、脂质类可食用性膜和复合可食膜^[4]。

胶原蛋白,简称胶原,是一种重要的结构蛋白质,主要存在于动物皮肤、骨骼软骨、肌腱等结缔组织,起支撑和保护作用^[5]。目前,从哺乳动物如猪、牛等组织中提取制备胶原蛋白是商品化胶原的主要来源,并在可食膜包装领域得到应用^[6-7]。然而,疯牛病、口蹄疫等疾病的频发以及部分消费者的宗教信仰,限制了它的广泛应用^[8]。与哺乳动物来源的胶原蛋白相比,鱼胶原蛋白相对安全,原料成本较低,被认为是理想的替代品^[9]。鱼胶原蛋白

基金项目:天津市自然科学基金重点项目(编号:16JCZDJC34100);食品营养与安全国家重点实验室开放课题(编号:SKLFNS-KF-202108);长江大学大学生创新创业训练计划项目(编号:Yz2021222)

作者简介:孙朋朋,男,长江大学助教,硕士。

通信作者:任圆圆(1991—),女,长江大学讲师,硕士生导师,博士。E-mail: yuanyren@yangtzeu.edu.cn

收稿日期:2021-12-21

膜具有良好的生物相容性、机械性能及低抗原性,在食品包装、食品保鲜等领域受到研究者的广泛关注^[10-11]。但是单一的胶原蛋白膜存在一定缺陷,如热稳定性差、亲水性强、抗拉强度低、受环境温度和湿度影响大等^[12-13],因此,在实际生产中,鱼胶原蛋白常与多糖^[14]、蛋白质^[15]及脂质^[16]等物质复合来改善胶原蛋白膜的性能,拓宽其应用范围。

多糖(Polysaccharide)又称多聚糖,是由醛糖或酮糖以糖苷键连接且聚合度大于 10 的天然高分子化合物。多糖本身可以成膜,且多糖基可食膜具有结构稳定、机械性能好等优点^[17]。一般情况下,多糖的醛基、羟基等极性基团可与胶原蛋白中的极性基团产生较强的氢键、共价键等进行交联。因此,将多糖作为胶原蛋白可食膜改性的高分子材料,制成多糖—胶原蛋白复合膜,可将多糖可食膜和蛋白可食膜的优势结合起来。

泥鳅作为一种小型淡水鱼,营养物质丰富、风味独特,深受消费者喜爱。近年来,泥鳅的加工方式朝着产业化、精细化发展,随之产生的副产物(鱼皮、骨、头)越来越多。这些副产物占泥鳅重量的 30% 以上,且含有大量的胶原蛋白,对其进行研究利用不但有助于提高泥鳅的附加值,而且可减少对环境的污染。研究从泥鳅鱼皮中提取胶原蛋白,加入不同类型的多糖,包括果胶(酸性多糖)、普鲁兰多糖(中性多糖)、壳聚糖(碱性多糖),制备多糖—胶原蛋白复合可食膜,探究不同类型的多糖对泥鳅鱼皮胶原可食膜基本性质(包括膜厚度、含水率、不透明度、水溶解率、溶胀率)、机械性能(包括抗拉强度、断裂伸长率)及阻隔性能(包括水蒸气透过率、透油系数)的影响,为多糖—胶原复合可食膜的制备及应用提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料与试剂

鲜活泥鳅:市售;

色拉油:金龙鱼葵籽清香型食用植物调和油,益海粮油工业有限公司;

果胶(柑橘来源):酯化度 40%,上海源叶生物科技有限公司;

普鲁兰多糖:纯度 99%,上海源叶生物科技有限公司;

壳聚糖:脱乙酰度 90%,上海源叶生物科技有限公司;

所有分离用有机溶剂均为国产分析纯。

1.1.2 主要仪器设备

真空干燥箱:DZF-6020 型,上海一恒科学仪器有限公司;

数显手摇拉压力试验机:HLD 型,乐清市艾德堡仪器有限公司;

紫外可见分光光度计:UV-2600 型,日本岛津公司。

1.2 方 法

1.2.1 泥鳅鱼皮胶原蛋白提取 将新鲜泥鳅鱼皮剪成大小均匀一致的碎片(0.5 cm×0.5 cm),先用 10% NaCl 溶液及蒸馏水各清洗 3 次,再用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液[料液比 1:10 (g/mL)]和 10% 正丁醇溶液[料液比 1:10 (g/mL)]各清洗 3 次,分别除去非胶原蛋白及脂肪,最后用蒸馏水反复清洗备用。接着用 0.5 mol/L 乙酸溶液[料液比 1:40 (g/mL)]提取鱼皮中的胶原蛋白,收集提取液,边搅拌边加入一定量的固体 NaCl 进行盐析,使最终提取液中 NaCl 的浓度达到 0.9 mol/L,4 ℃ 下静置 12 h,10 000 r/min 离心 30 min 后收集沉淀。将沉淀复溶于 0.5 mol/L 乙酸溶液中,用 0.1 mol/L 乙酸溶液透析 24 h(截留分子量 8 000 Da),再用蒸馏水透析 72 h,冷冻干燥,得到泥鳅鱼皮胶原蛋白,4 ℃ 保存、备用^[10]。

1.2.2 多糖—胶原蛋白复合膜的制备 称取一定量的泥鳅鱼皮胶原蛋白,用 0.5 mol/L 乙酸溶液配置一定浓度的胶原蛋白膜液(含甘油 20 g/100 g),再分别添加壳聚糖 12.5、25.0、37.5、50.0 g/100 g 胶原蛋白,普鲁兰多糖 6、12、18、24 g/100 g 胶原蛋白,果胶 6、12、18、24 g/100 g 胶原蛋白(由于普鲁兰多糖及果胶与泥鳅鱼皮胶原蛋白的互溶性,相对壳聚糖来说较差,因此后续试验中 3 种多糖的添加比例略有不同),再次搅拌均匀,使得最终胶原蛋白浓度为 1%。将成膜液均质、脱气后,采用浇铸成膜的方法,在聚丙烯(Polypropylene,PP)板上成型干燥成膜。干燥温度为 25 ℃,干燥时间为 24 h,然后揭膜。将制备好的胶原蛋白膜放在温度为 25 ℃,相对湿度为 53% 的恒湿干燥器中充分平衡 24 h 后,测定各项指标。

1.2.3 多糖—胶原蛋白复合膜基本性质测定

(1) 膜厚度:选择膜上多个不同位置,用厚度仪分别测定其厚度,取平均值。

(2) 水溶性:将薄膜切成 10 条 40 mm² 的条带,准确称量(记为:M),然后放入装有蒸馏水的烧杯中,放置 24 h 后取出。浸泡后的薄膜用滤纸去除多余的水分,在 60 ℃ 的鼓风干燥箱中烘干 12 h,称其重量(记为:m)。测定 3 次,取平均值。根据式(1)计算膜的水溶解率。

$$W_s = \frac{M-m}{M} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

W_s ——薄膜的水溶解率,%;

M ——薄膜的初始质量,g;

m ——薄膜吸水烘干后的质量,g。

(3) 溶胀率:参考 Figueiró 等^[18]的方法,略微修改。将薄膜切成 2 cm×2 cm 的正方形,准确称量(记为: W_a),

放入 0.1 mol/L NaCl 溶液中,在室温下(25 °C)浸泡 30 min。然后将膜捞出,放在两张滤纸上除去表面多余的水分,5 min 后称其重量(记为:W_b)。测定 3 次,取平均值。根据式(2)计算膜的溶胀率。

$$S_R = \frac{W_b - W_a}{W_a} \times 100\%, \quad (2)$$

式中:

S_R——薄膜溶胀率,%;

W_b——薄膜溶胀后的质量,g;

W_a——薄膜初始质量,g。

(4) 含水量:将薄膜切成 2 cm×2 cm 的正方形,准确称量(记为:G_a),置于(105±1) °C 的烘箱干燥 24 h,直到恒重(记为:G_b)。测定 3 次,取平均值。根据干燥前后薄膜的质量之差,按式(3)计算其含水量。

$$W_C = \frac{G_a - G_b}{G_a} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:

W_C——薄膜的含水量,%;

G_a——薄膜的初始质量,g;

G_b——薄膜烘干恒重的质量,g。

(5) 透光性:将薄膜切成矩形,贴在比色皿外壁上,置于 UV-2600 紫外可见分光光度计中,在 600 nm 下测定吸光度^[19]。测定 3 次,取平均值。按式(4)计算薄膜的不透明度。

$$T = A_{600 \text{ nm}} / C, \quad (4)$$

式中:

T——薄膜的不透明度;

A_{600 nm}——600 nm 下薄膜的吸光度;

C——薄膜厚度,mm。

1.2.4 多糖-胶原蛋白复合膜机械性能测定 采用 HLD 数显手摇拉力试验机测定薄膜的机械性能。将薄膜切成 6.0 cm×1.5 cm 的条带,用夹具固定,使其处于垂直状态。然后打开机器开关,缓慢摇动手柄,直至薄膜被拉断为止。根据拉伸速度,以拉力(应力)为纵坐标,拉伸距离(应变)为横坐标作应力-应变曲线。每个样品测定 5 次,取平均值。根据式(5)和式(6)计算膜的机械性能^[20]。

$$T_s = \frac{F}{b \times d}, \quad (5)$$

式中:

T_s——薄膜的抗拉强度,MPa;

F——薄膜的最大拉力,N;

b——薄膜的宽度,mm;

d——薄膜的厚度,mm。

$$E_{AB} = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100\%, \quad (6)$$

式中:

E_{AB}——薄膜的断裂伸长率,%;

L₁——薄膜断裂时长度,mm;

b——薄膜的原始长度,mm。

1.2.5 多糖-胶原蛋白复合膜阻隔性能测定

(1) 阻油性:在试管中加入 5 mL 色拉油,并将薄膜剪裁成合适的大小和形状,用薄膜封住试管口,倒置于滤纸上,在室温条件下放置 2 d 后,称量滤纸的质量。根据式(7)计算薄膜的阻油率。

$$P_O = \frac{\Delta W \times F_T}{S \times T}, \quad (7)$$

式中:

P_O——阻油率,g·mm/(m²·d);

ΔW——滤纸质量的变化,g;

F_T——薄膜厚度,mm;

S——透油部分的薄膜面积,m²;

T——测试时间,d。

(2) 水蒸气透过率:用薄膜将装有无水氯化钙的称量瓶(直径 2.5 cm、高 2.5 cm)密封,放在相对湿度为 75% 的干燥器中,定期称重^[21]。根据式(8)计算薄膜的水蒸气透过率。

$$W_{VP} = \frac{\Delta m \times d}{A \times \Delta t \times \Delta p}, \quad (8)$$

式中:

W_{VP}——水蒸气透过率,g·mm/(m²·d·kPa);

Δm——薄膜质量的变化,g;

d——薄膜厚度,mm;

A——薄膜面积,m²;

Δt——时间变化量,d;

Δp——薄膜内外蒸汽分压差,kPa。

1.3 数据处理与统计分析

所有试验均进行 3 次重复,并采用 Microsoft Excel 计算平均值及标准偏差,采用 Origin 2019 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 多糖类型对胶原可食膜基本性能的影响

不同类型多糖对胶原可食膜厚度、含水率、不透明度、水溶解率及溶胀率的影响如图 1 所示。由图 1(a)可知,随着果胶添加量的增加(0~18 g/100 g 胶原蛋白),胶原可食膜的厚度呈先升高后降低的趋势,当添加量达到 24 g/100 g 胶原蛋白时,膜厚度有所下降。这与普鲁兰多糖对胶原可食膜厚度的影响趋势几乎完全一致。需要注意的是,添加相同浓度的果胶和普鲁兰多糖,前者的膜厚度总是大于后者,尤其当添加量为 12 g/100 g 胶原蛋白时,差异最明显,可能与普鲁兰多糖良好的成膜性以及分子的紧密排列有关^[22]。壳聚糖的添加对胶原可食膜厚度的影响较小,当添加量为 12.5 g/100 g 胶原蛋白时,胶原可食膜厚度达到最大,为(61.24±0.63) μm;当添加量

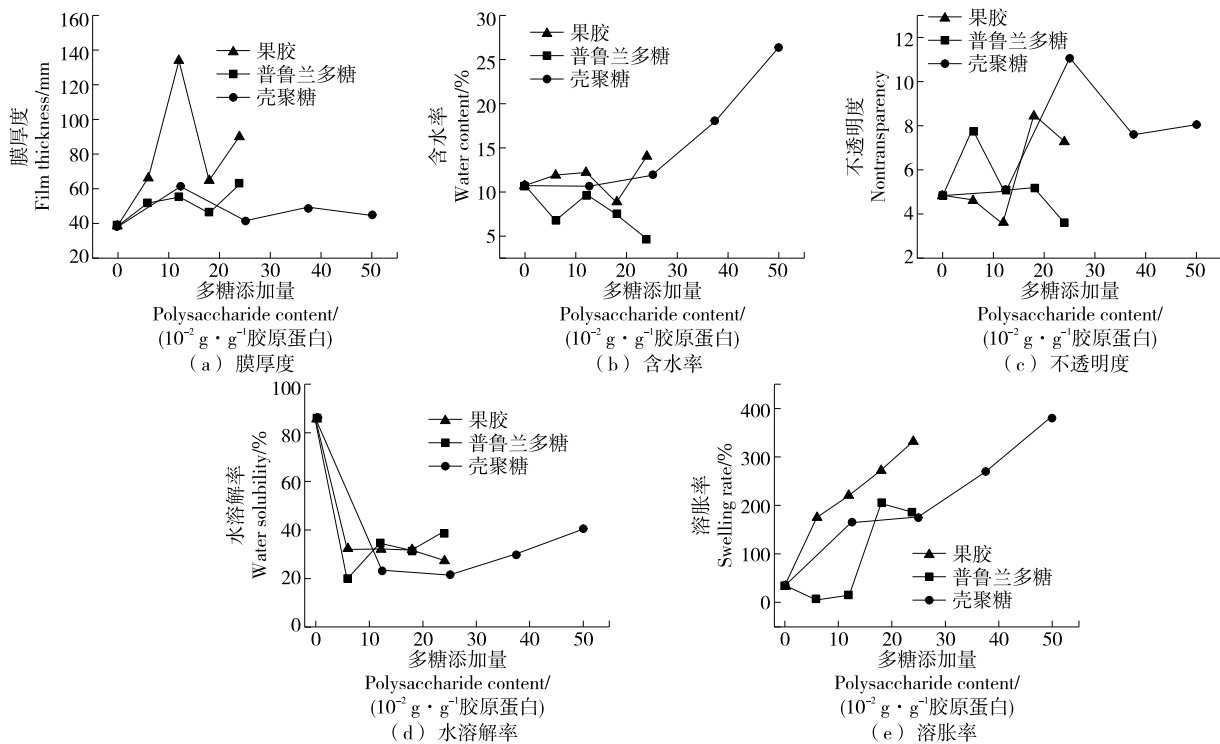


图 1 多糖类型对胶原可食膜厚度、含水率、不透明度、水溶解率及溶胀率的影响

Figure 1 Effects of different types of polysaccharides on thickness, water content, nontransparency, water solubility and swelling rate of collagen edible membrane

为 50.0 g/100 g 胶原蛋白时,胶原可食膜厚度与空白组几乎无差别,这也说明壳聚糖具有良好的成膜性。在含水率方面[图 1(b)],果胶的添加对胶原可食膜的影响并不明显,整体上随添加量的增加有缓慢增大的趋势,仅在添加量为 18 g/100 g 胶原蛋白时有所降低,可能与此时胶原可食膜厚度的骤然下降有关。与添加果胶相比,添加相同浓度普鲁兰多糖的可食膜含水率总是处于一个相对较低的水平,尤其当添加量为 24 g/100 g 胶原蛋白时,两者差异最明显,主要是由于果胶的吸水能力相对较强,果胶基薄膜的防潮性能较差^[17]。随着壳聚糖添加量的增加,胶原可食膜的含水率不断增大。可食膜的光学特性在食品包装的生产中尤其重要,因为它会影响消费者对食品接受度。在透光性方面[图 1(c)],纯胶原膜的不透明度为 4.81 ± 0.72 ,高于罗非鱼皮胶原膜 (2.24 ± 0.08)、鲢鱼皮胶原膜 (2.43 ± 0.17) 和草鱼胶原膜 (2.72 ± 0.14)^[23]。胶原可食膜的不透明度在果胶添加量为 12 g/100 g 胶原蛋白时最低,即此时透光效果最好,而当普鲁兰多糖添加量为 24 g/100 g 胶原蛋白时,胶原可食膜的透光率最低,可能与普鲁兰多糖无色而果胶呈淡黄色从而影响膜的透明度有关。随着壳聚糖添加量的增加,胶原可食膜的不透明度整体上呈先升高后降低的趋势。

不同类型多糖对胶原可食膜水溶解率的影响如

图 1(d) 所示。与对照组相比,添加不同类型的多糖后,胶原可食膜的水溶解率都有明显的不同程度的降低,与前人^[24-25]报道的结果一致。水溶解率降低可能是由于多糖与胶原蛋白复合成膜后,增加了胶原蛋白内部的交联度,使复合膜更加紧密。当果胶添加量为 24 g/100 g 胶原蛋白时,胶原可食膜的水溶解率最小,为 $(27.21 \pm 2.56)\%$ 。而随着普鲁兰多糖添加量的增加(6~24 g/100 g 胶原蛋白),胶原可食膜的水溶解率整体不断增大,可能与普鲁兰多糖本身易溶于水有关。

由图 1(e)可知,与对照组相比,添加不同类型的多糖后,胶原可食膜的溶胀率整体呈现不同程度的升高,仅在添加 6~12 g/100 g 胶原蛋白的普鲁兰多糖时有所降低。此外,3 种不同类型的多糖添加量一致时,果胶的添加对胶原可食膜溶胀率的影响最为明显。当果胶添加量为 24 g/100 g 胶原蛋白时,胶原可食膜溶胀率高达 $(331.85 \pm 12.41)\%$ 。壳聚糖作为一种分子内含有大量羟基和氨基等亲水基团的天然高分子材料,随着其添加量的持续增大,胶原可食膜溶胀率在添加量为 50 g/100 g 胶原蛋白时达到 $(383.15 \pm 14.92)\%$ 。与之相类似,程珊等^[26]制备羧甲基纤维素-胶原复合膜以及 Figueiro 等^[18]制备半乳甘露聚糖-胶原复合膜时均发现添加这些多糖能够使膜的溶胀率增加。

2.2 不同类型多糖对胶原可食膜机械性能的影响

良好的机械性能对食品包装材料至关重要,它是保证包装产品完整性的前提^[27]。试验通过测量样品的抗拉强度和断裂伸长率来确定不同类型多糖对胶原可食膜机械性能的影响。对照组胶原膜的抗拉强度为(8.95±0.35) MPa(图2),高于鲨鲛鱼皮胶原膜(4.77 MPa)、冷水鱼皮明胶膜[(2.17±0.97) MPa]^[28],而低于草鱼皮胶原膜[(35.85±5.68) MPa]^[23],可能是因为不同来源的胶原蛋白有差异。与对照组相比,添加不同浓度的果胶后,胶原可食膜的抗拉强度明显降低,且在果胶添加量为12 g/100 g 胶原蛋白时,抗拉强度最小,为(1.47±0.23) MPa。程宇勤等^[29]在研究果胶—罗非鱼皮明胶复合膜时,也发现添加果胶会降低膜的抗拉强度。而普鲁兰多糖和壳聚糖的添加在一定范围内可以不同程度地提高胶原可食膜的抗拉强度。当普鲁兰多糖添加量为6 g/100 g 胶原蛋白时,胶原可食膜的抗拉强度最大,为(17.85±1.14) MPa;随后随着普鲁兰多糖添加量的增加,抗拉强度逐渐减小;当普鲁兰多糖添加量为24 g/100 g 胶原蛋白时,复合可食膜的抗拉强度甚至低于对照组,与高丹丹等^[25]的结果一致。与添加普鲁兰多糖结果不同的是,当壳聚糖添加量为0.0~50.0 g/100 g 胶原蛋白时,随着添加量的增加,胶原可食膜的抗拉强度不断增大;且当添加量为37.5 g/100 g 胶原蛋白时,胶原可食膜的抗拉强度达到最大,此后继续增加壳聚糖的添加浓度,胶原可食膜的抗拉强度几乎保持不变。Hou等^[24]也报道了类似的结果:当壳聚糖添加量为0%,40%,50%,60%时,羊骨胶原—壳聚糖复合膜的抗拉强度分别为29.40,48.13,39.39,37.98 MPa。

不同类型多糖对胶原可食膜断裂伸长率的影响如图3所示。由图3可知,随着果胶添加量的增加,胶原可食膜的断裂伸长率整体呈先增大后减小的趋势,且当果胶添加量为18%时达到峰值[(71.11±1.97)%]。说明添加一定量的果胶在一定程度上可以改善胶原可食膜的柔

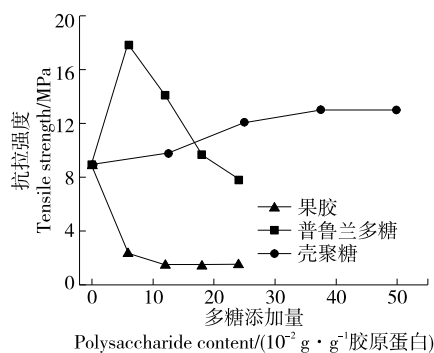


图2 多糖类型对胶原可食膜抗拉强度的影响

Figure 2 Effects of different types of polysaccharides on tensile strength of collagen edible membrane

韧性及可延展性。而程宇勤等^[29]研究表明,添加果胶会降低明胶复合膜的断裂伸长率。这可能是果胶的来源及甲酯化程度不同造成结果差异。普鲁兰多糖和壳聚糖的添加对胶原可食膜断裂伸长率的影响甚微。随着普鲁兰多糖添加量的增加,胶原可食膜的断裂伸长率在小范围内不断波动;而随壳聚糖添加量的增加,胶原可食膜的断裂伸长率呈先增大后减小的趋势,在25 g/100 g 胶原蛋白时达到峰值,仅为(12.90±0.88)%。类似的报道^[24]也表明添加壳聚糖对胶原—壳聚糖复合膜的断裂伸长率影响不大。

由此可见,添加果胶可以在一定程度上改善胶原可食膜的断裂伸长率,但却极大降低了其抗拉强度。添加少量普鲁兰多糖(<6 g/100 g 胶原蛋白)可以改善胶原可食膜的综合机械性能,但若加入量过多(>6 g/100 g 胶原蛋白)则会降低其机械性能,可能是由于普鲁兰多糖的进入,降低了可食用膜分子间的相互作用,如疏水相互作用、分子间氢键、二硫键等^[30]。壳聚糖的添加也可以改善复合膜的综合机械性能,可能与胶原蛋白和壳聚糖之间会产生静电吸引作用、较强的氢键交联作用,以及分子水平上共混性较好等有关^[11]。

2.3 多糖类型对胶原可食膜阻隔性能的影响

不同类型多糖对胶原可食膜水蒸气透过率的影响如图4所示。由图4可知,随着果胶添加量的增加,胶原可食膜的水蒸气透过率呈先升高后降低的趋势;且当果胶添加量为6 g/100 g 胶原蛋白时,水蒸气透过率达到最大;当果胶添加量超过24 g/100 g 胶原蛋白时,胶原可食膜的水蒸气透过率甚至低于对照组,即此时膜的水分阻隔性能最佳。程宇勤等^[29]也发现,添加果胶会有助于降低明胶复合膜的水蒸气透过率。普鲁兰多糖的添加在一定程度上极大增加了胶原可食膜的水蒸气透过率;当普鲁兰多糖添加量为0~18 g/100 g 胶原蛋白时,胶原可食膜的水蒸气透过率随添加量的增加不断增大;而添加量超过18 g/100 g 胶原蛋白,胶原可食膜的水蒸气透

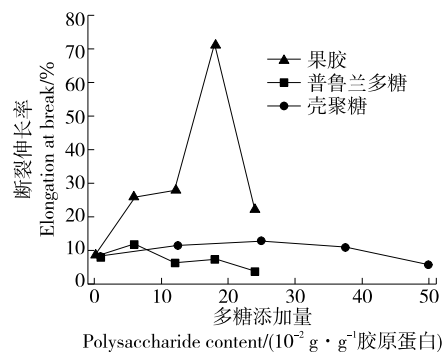


图3 多糖类型对胶原可食膜断裂伸长率的影响

Figure 3 Effects of different types of polysaccharides on elongation at break of collagen edible membrane

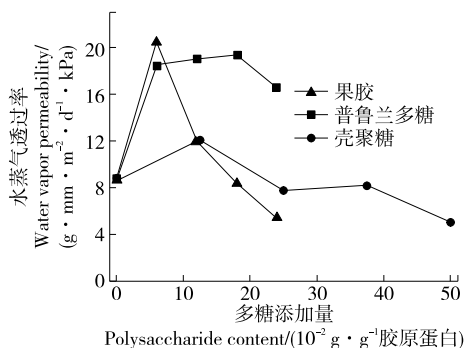


图 4 多糖类型对胶原可食膜水蒸气透过率的影响

Figure 4 Effects of different types of polysaccharides on water vapor permeability of collagen edible membrane

率略有降低,但仍远远高于对照组,与楚银凤等^[31]研究的结果类似。与果胶和普鲁兰多糖不同,添加一定量的壳聚糖可以较好地改善胶原可食膜的水分阻隔性能。当壳聚糖添加量超过 12.5 g/100 g 胶原蛋白时,胶原可食膜的水蒸气透过率整体上随添加量的增加不断降低,且均低于对照组。Gómez-Estaca 等^[32]发现,一定量的壳聚糖能够提高金枪鱼皮明胶复合膜的水蒸气透过率,而降低牛皮明胶复合膜的水蒸气透过率。说明壳聚糖对明胶或胶原膜水蒸气透过率的影响可能取决于明胶或胶原蛋白本身性能以及壳聚糖的脱乙酰度^[24]。

不同类型多糖对胶原可食膜透油系数的影响如图 5 所示。由图 5 可知,果胶和普鲁兰多糖的添加均较好地改善了胶原可食膜的阻油性能,且两者的变化趋势几乎完全一致,透油系数均随着添加量的增加先急剧降低随后几乎保持不变。与普鲁兰多糖相比,添加同一浓度的果胶,胶原可食膜的透油系数均较高,即阻油性能相对较差。此外,添加壳聚糖也可以降低胶原可食膜的透油系数,且当壳聚糖添加量为 12.5 g/100 g 胶原蛋白时,胶原可食膜的透油系数最低;此后随着壳聚糖添加量的继续增大,胶原可食膜的透油系数不断增加,即阻油性能不断下降。

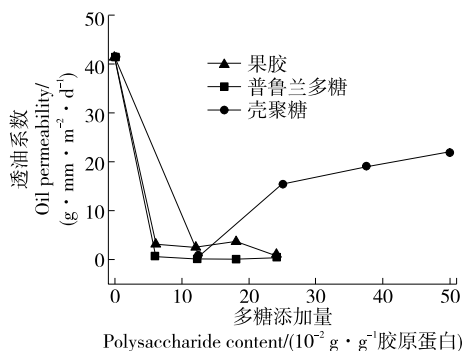


图 5 多糖类型对胶原可食膜透油系数的影响

Figure 5 Effects of different types of polysaccharides on oil permeability of collagen edible membrane

3 结论

以泥鳅鱼皮胶原蛋白为基底构建可食膜,通过添加不同浓度的果胶、普鲁兰多糖和壳聚糖对胶原可食膜进行改性,测定其基本性质、机械性能和阻隔性能。结果显示,与添加果胶相比,普鲁兰多糖对泥鳅鱼皮胶原可食膜的膜厚度、含水率、不透明度影响均较小。果胶、普鲁兰多糖和壳聚糖的添加降低了胶原可食膜的水溶解率,增大了其溶胀率。此外,壳聚糖和少量普鲁兰多糖可以改善胶原可食膜的综合机械性能,而果胶的添加虽然增加了胶原可食膜的断裂伸长率,但却极大降低了其抗拉强度。在阻隔性能方面,低浓度的壳聚糖对改善胶原可食膜的阻油性能有利,而高浓度的壳聚糖可以提高胶原可食膜的阻水性能;果胶和普鲁兰多糖的添加则显著降低了胶原可食膜的透油系数。

参考文献

- CAZÓN P, VELAZQUEZ G, RAMÍREZ J A, et al. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review[J]. Food Hydrocolloids, 2017, 68(1): 136-148.
- OTONI C G, AVENA-BUSTILLOS R J, AZEREDO H M C, et al. Recent advances on edible films based on fruits and vegetables: A review[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2017, 16(5): 1 151-1 169.
- 秦丹丹, 吴琼, 白洋, 等. 黑木耳多糖/壳聚糖可食性复合膜的制备及对鲜牛肉的保鲜效果[J]. 食品科学, 2021, 42(5): 246-251. QIN Dan-dan, WU Qiong, BAI Yang, et al. Preparation of Auricularia auricular polysaccharide/chitosan edible composite film and its preservative effect on fresh beef[J]. Food Science, 2021, 42(5): 246-251.
- 张赞彬, 江娟. 可食膜的研究进展[J]. 中国食品添加剂, 2011(1): 191-198. ZHANG Yun-bin, JIANG Juan. Research progress of edible films[J]. China Food Additives, 2011(1): 191-198.
- JAFARI H, LISTA A, SIEKAPEN M M, et al. Fish collagen: Extraction, characterization, and applications for biomaterials engineering[J]. Polymers, 2020, 12: 2 230.
- 徐菲菲, 徐健, 陈驰, 等. 亲水胶体对牛皮胶原蛋白肠衣膜性能的影响[J]. 食品工业科技, 2020, 41(22): 20-25. XU Fei-fei, XU Jian, CHEN Chi, et al. Effects of hydrocolloids on the properties of bovine skin collagen casing films[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(22): 20-25.
- 刘迪. 猪跟腱胶原蛋白的提取及蛋白基包装材料的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2017: 1-2. LIU Di. Extraction of pig's tendon collagen and study on protein-based on packaging materials[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2017: 1-2.
- SUBHAN F, IKRAM M, SHEHZAD A, et al. Marine collagen: An emerging player in biomedical applications[J]. Journal of Food Science and Technology-Mysore, 2015, 52(8): 4 703-4 707.
- 刘津延. 鱼皮胶原蛋白复合可食性抗菌涂膜对真鲷保鲜效果的研究[D]. 上海: 上海海洋大学, 2020: 1-10.

- LIU Jin-yan. Study on the effect of fish skin collagen compound edible antibacterial coating on red porgy preservation[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2020: 1-10.
- [10] SUN P P, REN Y Y, WANG S Y, et al. Characterization and film-forming properties of acid soluble collagens from different by-products of loach (*Misgurnus anguillicaudatus*) [J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 149: 111844.
- [11] 李岩朋, 肖枫, 康怀彬. 鱼鳞胶原蛋白可食性膜研究进展[J]. 食品与机械, 2021, 37(1): 222-228.
LI Yan-long, XIAO Feng, KANG Hua-bin. Research progress on fish scale collagen edible film[J]. Food & Machinery, 2021, 37(1): 222-228.
- [12] ZHUANG Y L, RUAN S Y, YAO H H, et al. Physical properties of composite films from tilapia skin collagen with pachyrhizus starch and rambutan peel phenolics[J]. Marine Drugs, 2019, 17(12): 662.
- [13] MANIKANDAN A, RAJA S T K, THIRUSELVI T, et al. Engineered fish scale gelatin: An alternative and suitable biomaterial for tissue engineering[J]. Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 2018, 33(3): 332-346.
- [14] ELANGO J, ROBINSON J S, GEEVARETNAM J, et al. Physico-chemical and rheological properties of composite shark catfish (*Pangasius pangasius*) skin collagen films integrated with chitosan and calcium salts[J]. Journal of Food Biochemistry, 2016, 40(3): 304-315.
- [15] WENG W Y, ZHENG H B. Effect of transglutaminase on properties of tilapia scale gelatin films incorporated with soy protein isolate[J]. Food Chemistry, 2015, 169: 255-260.
- [16] JRIDI M, BOUGHRIBA S, ABDELHEDI O, et al. Investigation of physicochemical and antioxidant properties of gelatin edible film mixed with blood orange (*Citrus sinensis*) peel extract[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2019, 21: 100342.
- [17] 张路遥, 焦旭, 韦云路, 等. 多糖基可食性膜研究进展[J]. 食品工业, 2021, 42(5): 311-315.
ZHANG Lu-yao, JIAO Xu, WEI Yun-lun, et al. Research progress on polysaccharide-based edible films[J]. The Food Industry, 2021, 42(5): 311-315.
- [18] FIGUEIRO S D, GOES J C, MOREIRA R A, et al. On the physico-chemical and dielectric properties of glutaraldehyde crosslinked galactomannan-collagen films[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56(3): 313-320.
- [19] CONDES M C, AFION M C, MAURI A N, et al. Amaranth protein films reinforced with maize starch nanocrystals[J]. Food Hydrocolloids, 2015, 47: 146-157.
- [20] 穆凯宇, 杨昱妹, 刘佳欣, 等. 不同添加剂对酪蛋白可食膜理化性质的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21(10): 159-168.
MU Kai-yu, YANG Yu-shu, LIU Jia-xin, et al. Effects of different additives on the physicochemical properties of casein edible film[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(10): 159-168.
- [21] SUN J, DU Y, MA J, et al. Transparent bionano composite films based on konjac glucomannan, chitosan, and TEMPO-oxidized chitin nanocrystals with enhanced mechanical and barrier properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 138(1): 866-873.
- [22] HAN K, LIU Y, LIU Y X, et al. Characterization and film-forming mechanism of egg white/pullulan blend film[J]. Food Chemistry, 2020, 315: 126201.
- [23] TANG L L, CHEN S L, SU W J, et al. Physicochemical properties and film-forming ability of fish skin collagen extracted from different freshwater species [J]. Process Biochemistry, 2015, 50: 148-155.
- [24] HOU C L, GAO L L, WANG Z Y, et al. Mechanical properties, thermal stability, and solubility of sheep bone collagen-chitosan films[J]. Journal of Food Process Engineering, 2020, 43(1): e13086.
- [25] 高丹丹, 徐学玲, 江连洲, 等. 普鲁兰多糖-明胶可食性膜的特性[J]. 食品科学, 2014, 35(1): 69-73.
GAO Dan-dan, XU Xue-ling, JIANG Lian-zhou, et al. Properties of pullulan-gelatin composite films[J]. Food Science, 2014, 35(1): 69-73.
- [26] 程珊, 王稳航, 滕安国, 等. 羧甲基纤维素强化胶原纤维膜的制备及其性能分析[J]. 食品科学, 2019, 40(3): 194-201.
CHENG Shan, WANG Wen-hang, TENG An-guo, et al. Preparation and property analysis of carboxymethyl cellulose-reinforced collagen fiber film[J]. Food Science, 2019, 40(3): 194-201.
- [27] RHIM J W, GENNADIOS A, HANDA A, et al. Solubility, tensile, and color properties of modified soy protein isolate films[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(10): 4 937-4 941.
- [28] FAKHREDDIN HOSSEINI S, REZAEI M, ZANDI M, et al. Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films[J]. Food Chemistry, 2013, 136: 1 490-1 495.
- [29] 程宇勤, 齐子修, 马成, 等. 功能性鱼皮明胶复合膜的性质研究[J]. 中国食品添加剂, 2021, 32(10): 59-66.
CHENG Yu-qin, QI Zi-xiu, MA Cheng, et al. Properties of functional fish skin gelatin composite film[J]. China Food Additives, 2021, 32(10): 59-66.
- [30] 高文婧, 雷桥, 曹庆龙, 等. 普鲁兰多糖的添加对可食性复合蛋白膜的改性进展[J]. 包装学报, 2020, 12(3): 10-15.
GAO Wen-jing, LEI Qiao, CAO Qing-long, et al. Modification of edible composite protein films by pullulan addition[J]. Packaging Journal, 2020, 12(3): 10-15.
- [31] 楚银凤, 包承润, 张璐, 等. 普鲁兰-明胶可食用保鲜膜配比优化及在绿茶储藏中的应用[J]. 常熟理工学院学报(自然科学), 2019, 33(5): 114-120.
CHU Yin-feng, BAO Cheng-run, ZHANG Lu, et al. The Optimization of composition proportion for gelatin-pullulan based edible film preparation and its application in green-tea preservation[J]. Journal of Changshu Institute of Technology (Natural Sciences), 2019, 33(5): 114-120.
- [32] GOMEZ-ESTACA J, GOMEZ-GUILLEN M C, FERNANDEZ-MARTIN F, et al. Effects of gelatin origin, bovine-hide and tuna-skin, on the properties of compound gelatin-chitosan films[J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(6): 1 461-1 469.