

绿鳍马面鲈鱼皮明胶的制备工艺研究

靳挺, 武玉学, 包哲隈, 马泽锋, 张 昂, 袁晨宇, 吴志华 (浙大宁波理工学院生物与化学工程学院, 浙江宁波 315100)

摘要 [目的]利用绿鳍马面鲈鱼皮为原料制备明胶,探究鱼皮明胶制备的影响因素,获取最优工艺条件。[方法]通过单因素试验研究 NaOH 处理时间、乙酸处理时间、提取温度、提取时间对明胶得率的影响。在单因素试验的基础上进行正交试验,筛选绿鳍马面鲈鱼皮明胶制备最优工艺条件。[结果]在优化的试验条件下,得出绿鳍马面鲈鱼皮明胶制备工艺的最优组合为 NaOH 处理时间 1.0 h,乙酸处理时间 3 h,提取温度 80 ℃,提取时间 4 h,绿鳍马面鲈鱼皮明胶的得率达 15.74%。[结论]该研究可为鱼皮等下脚料的开发利用提供科学依据。

关键词 明胶;制备;绿鳍马面鲈;鱼皮

中图分类号 TS254.9 **文献标识码** A

文章编号 0517-6611(2021)12-0180-03

doi:10.3969/j.issn.0517-6611.2021.12.046

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study on the Preparation of Gelatin from *Navodon septentrionalis* Fish Skin

JIN Ting, WU Yu-xue, BAO Zhe-wei et al (College of Biochemical Engineering, Ningbo Tech University, Ningbo, Zhejiang 315100)

Abstract [Objective] To prepare gelatin from fish skin of *Navodon septentrionalis*, and explore the factors affecting the preparation of fish skin gelatin and obtain the optimal process conditions. [Method] The factors such as processing time of fish skin by NaOH, processing time of fish skin by acetic acid, extracting temperature, extracting time were researched by single factor experiment and the optimum conditions were obtained by the orthogonal experiments. [Result] The optimal conditions for gelatin preparation were as following: processing time by NaOH 1.0 h, processing time by acetic acid 3 h, extracting temperature 80 ℃, extracting time 4 h. Under the optimum conditions, the yield of gelatin was up to 15.74%. [Conclusion] The research can provide scientific basis for the development and utilization of fish skin and other leftovers.

Key words Gelatin; Preparation; *Navodon septentrionalis*; Fish skin

明胶是由动物(如牛、猪等)的皮、骨等含胶原蛋白丰富的组织,经预处理转化后在适当温度下进行提取,然后加工生成的具有三元螺旋结构的高分子多肽聚合物^[1]。明胶本身无毒,且具有良好的生物相容性和生物可降解性,广泛用于食品、制药、摄影及化妆品工业等领域^[2-3]。

近年来,由于牛、猪等动物所携带传播的各种传染病(如疯牛病、口蹄疫)在全球肆虐,美国食品与药品管理局(FDA)认为应将明胶从基本安全(generally regarded as safe)名单中删除,有不少国家减少或禁止了牛、猪来源的明胶的生产、使用和进口^[4-5];另一方面,由于宗教信仰,犹太教和伊斯兰教消费者排斥和拒绝使用以猪皮(骨)生产的明胶及其制品^[6-7]。甚至有不法企业以工业用皮革为原料生产明胶,导致以此“明胶”为原料生产的胶囊中重金属铬(Cr)含量严重超标^[8-9],给人们生命安全带来巨大危害。鉴于此,人们逐渐寻求以其他动物胶原(如鱼皮、鱼鳞等)作为原材料,开发新型明胶资源。汪薇等^[10]利用斑点叉尾鲷鱼皮制备明胶并对其胶凝性能进行优化研究;卢航等^[11]以罗非鱼鱼鳞为原料,通过热水提取法制备了鱼鳞明胶。这些研究表明,从水产原料中制备明胶可能是一条有效途径。

绿鳍马面鲈(*Navodon septentrionalis*)属单角鲈科,是我国重要的海洋经济鱼类之一,主要产于东海、渤海及黄海^[12],年产量大,通常将其剥皮后食用及加工,因此又称剥皮鱼、橡皮鱼等。然而,鱼皮等加工下脚料常作为废物丢弃,

既污染环境,又浪费资源。笔者以绿鳍马面鲈鱼皮为原料,优化明胶制备工艺,旨在为后续鱼皮开发利用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料 绿鳍马面鲈鱼皮:购于浙江省宁波东裕菜市场,储存于-18 ℃冰箱中,使用前解冻,自来水清洗;乙酸、氢氧化钠及其他试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器设备 GZX-9140 电热恒温鼓风干燥箱,上海博迅实业有限公司生产;HH-S 型水浴锅,巩义市英峪予华仪器厂生产;电子天平、DELTA 320 pH 计,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产。

1.3 试验方法 鱼皮明胶制备工艺流程^[10]:鱼皮→剪碎→NaOH 溶液处理→水洗至中性→醋酸溶液处理→水洗至中性→热水浴提胶→过滤→干燥→明胶成品。

1.4 试验设计 分别考察 NaOH 处理鱼皮时间、乙酸处理鱼皮时间、提取温度、提取时间对鱼皮明胶得率的影响,得出单因素的优化工艺条件。在单因素试验的基础上,进行正交试验 $L_9(3^4)$,以鱼皮明胶得率为指标,考察工艺条件对其的影响。

1.5 明胶得率的计算 鱼皮明胶得率按下式计算:

$$Y = \frac{X_1}{X_0} \times 100\%$$

式中, Y 为鱼皮明胶得率; X_0 为鱼皮干重(g); X_1 为明胶质量(g)。

2 结果与分析

2.1 NaOH 处理鱼皮时间对明胶得率的影响 将鱼皮剪碎,

基金项目 宁波市自然科学基金项目(2019A610200,2015A610283);宁波市工业重大专项(2017C110017)。

作者简介 靳挺(1972—),男,安徽阜阳人,副教授,博士,从事生物工程领域研究。

收稿日期 2020-10-13;修回日期 2021-04-02

采用 0.1 mol/L NaOH 处理鱼皮,处理时间分别设为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h,考察 NaOH 处理时间对明胶得率的影响,结果见图 1。由图 1 可知,0.5~1.5 h,随着处理时间的延长,明胶得率逐渐上升。NaOH 可以打开胶原纤维分子间和分子内的共价键和非共价键,释放出原胶原分子,热水提胶可使稳定胶原螺旋的氢键断裂,从而释放出明胶^[13];随着处理时间的延长,杂蛋白与胶原分子的结合力减弱,在热水提胶时杂蛋白逐渐溶出,虽然表面上看,明胶得率有所提高,但是对于明胶的质量将产生不利影响。因此,综合考虑 NaOH 处理鱼皮时间为 1.5 h。

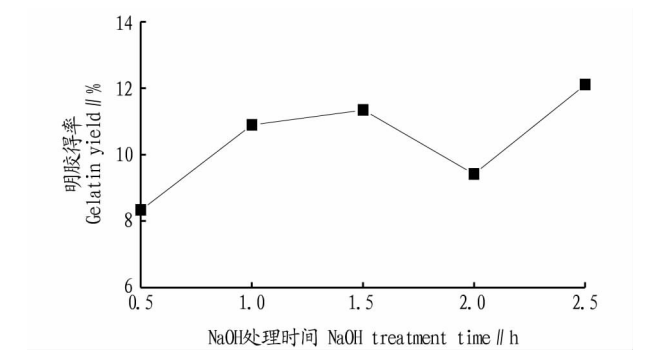


图 1 NaOH 处理鱼皮时间对明胶得率的影响
Fig.1 Effect of NaOH treatment time of fish skin on gelatin yield

2.2 乙酸处理鱼皮时间对明胶得率的影响 鱼皮经 0.1 mol/L NaOH 处理 1.5 h,水洗至中性,再用 0.1 mol/L 乙酸处理,处理时间分别设为 2、3、4、5、6 h,考察乙酸处理时间对明胶得率的影响,结果见图 2。由图 2 可知,经乙酸处理 3 h 后,明胶得率达到最高,后随处理时间的延长,明胶得率逐渐下降。究其原因,随着乙酸处理时间的延长,维持胶原三维螺旋结构的作用力被破坏,明胶得率上升^[10];随着乙酸作用时间的进一步延长,胶原肽链被降解,产生的胶原量下降,进而导致明胶得率下降。

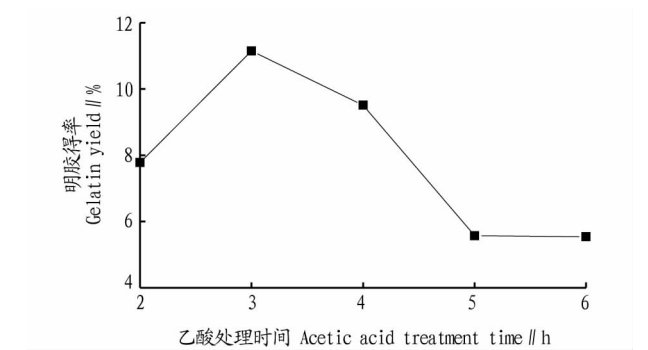


图 2 乙酸处理鱼皮时间对明胶得率的影响
Fig.2 Effect of acetic acid treatment time of fish skin on gelatin yield

2.3 提取温度对明胶得率的影响 鱼皮经 NaOH、乙酸处理后,水浴熬胶提取明胶,提取温度分别设为 40、50、60、70、80 ℃,考察提取温度对明胶得率的影响,结果见图 3。由图 3 可知,随着提取温度的升高,明胶得率呈逐渐增大的趋势。鱼皮经过碱、酸预处理后,胶原分子间的非共价键被破

坏,释放出胶原分子,在加水熬胶过程中,有利于转化为明胶,从而提高明胶得率。温度为 40~50℃,明胶得率迅速增大;继续升温,得率趋势变得平缓。原因可能是 40 ℃ 是鱼皮胶原由螺旋向无规卷曲转变的温度,这种转变破坏了胶原的三股螺旋结构,加热可破坏胶原分子的次级键和少部分肽键,使 α 链断裂,导致 α 链和少量 α 链聚集体进入溶液,形成可溶的明胶,这与汪薇等^[10]和 Montero 等^[14]的研究结果一致。

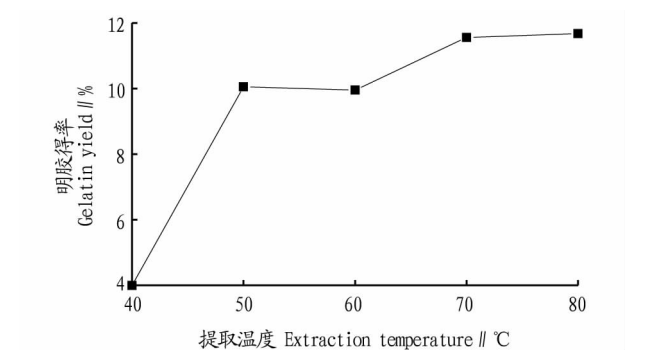


图 3 提取温度对明胶得率的影响
Fig.3 Effect of extraction temperature on gelatin yield

2.4 提取时间对明胶得率的影响 鱼皮经 NaOH、乙酸处理后,70 ℃水浴熬制提取明胶,提取时间分别设为 1、2、3、4、5 h,考察提取时间对明胶得率的影响,结果见图 4。由图 4 可知,随着提取时间的延长,明胶得率先下降后升高,在 3 h 达到最高;进一步延长提取时间,明胶得率反而下降。原因可能是提取时间短,胶原分子解螺旋的比例小,释放出的 α 肽链少,高分子量的多聚体组分过多,导致鱼皮明胶得率较低^[10];随着提取时间的延长,胶原分子进一步解螺旋, α 肽链的量增多,明胶得率增多;而提取时间过长则引起明胶的降解,导致明胶得率下降。

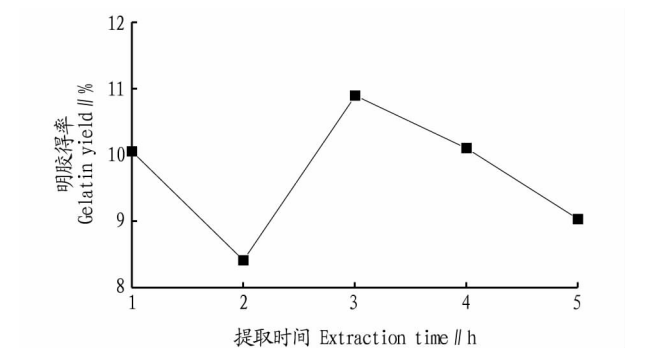


图 4 提取时间对明胶得率的影响
Fig.4 Effect of extraction time on gelatin yield

2.5 正交试验结果 根据单因素试验的结果,筛选出各因素较优水平(表 1)进行正交试验。通过正交试验得到不同工艺条件下,明胶得率的试验结果(表 2),据此可得出优选试验方案为 $A_1B_2C_3D_3$,即 NaOH 处理时间 1.0 h,乙酸处理时间 3 h,提取温度 80 ℃,提取时间 4 h。各因素对明胶得率的影响作用表现为提取温度>提取时间>乙酸处理时间> NaOH 处理时间。在优化的试验条件下,绿鳍马面鲈鱼皮明胶的得率达 15.74%。

表 1 明胶制备条件因素水平

Table 1 Factors and levels of gelatin preparation

水平 Level	NaOH 处理 时间 NaOH treatment time(A) //h	乙酸处理时间 Acetic acid treatment time (B) //h	提取温度 Extraction temperature (C) //℃	提取时间 Extraction time (D) //h
1	1.0	2	60	2
2	1.5	3	70	3
3	2.0	4	80	4

表 2 正交试验结果

Table 2 The result of orthogonal test

试验编号 Test No.	A	B	C	D	明胶得率 Gelatin yield %
1	1	1	1	1	11.17
2	1	2	2	2	14.81
3	1	3	3	3	15.05
4	2	1	2	3	14.32
5	2	2	3	1	14.74
6	2	3	1	2	11.11
7	3	1	3	2	13.82
8	3	2	1	3	12.50
9	3	3	2	1	9.26
k ₁	13.68	13.10	11.59	11.72	
k ₂	13.39	14.02	12.80	13.25	
k ₃	11.86	11.81	14.54	13.96	
R	1.82	2.21	2.95	2.24	

3 结论

该研究采用酸碱法预处理绿鳍马面鲀鱼皮,加热提取制备明胶,通过单因素试验研究了 NaOH 处理时间、乙酸处理时间、提取温度、提取时间对明胶得率的影响。并在此基础上进行了正交试验,得出了优化的试验条件。结果表明,最

优组合为 NaOH 处理时间 1.0 h,乙酸处理时间 3 h,提取温度 80 ℃,提取时间 4 h,绿鳍马面鲀鱼皮明胶的得率达 15.74%。该研究报道了利用绿鳍马面鲀鱼皮为原料制备明胶,下一步要对制备的明胶进行性质分析及再利用,为鱼皮等下脚料的开发利用打下坚实技术基础。

参考文献

[1] LIU D S, NIKOO M, BORAN G, et al. Collagen and gelatin [J]. Annu Rev Food Sci Technol, 2015, 6: 527-557.

[2] 张丰香,李志华,邵丽军,等.鱼鳞明胶与哺乳动物明胶性质的比较[J].食品与发酵工业, 2011, 37(7): 89-93

[3] 孙霞,刘淇,赵玲,等.预处理对真鲈鱼皮明胶得率及凝胶强度的影响[J].食品研究与开发, 2013, 34(24): 32-35.

[4] 王卫东,李超,孙月娥.鱼皮明胶的制备、特性及应用[J].食品科学, 2009, 30(23): 484-488.

[5] 林月华,刘海英,过世东.酶法制备明胶提胶前处理条件[J].食品与生物技术学报, 2013, 32(2): 189-194.

[6] 张帅,王昱琳,黄雅钦.鱼来源和家禽来源明胶原料的研究进展[J].明胶科学与技术, 2011, 31(4): 173-181.

[7] VEERURAJ A, ARUMUGAM M, AJITHKUMAR T, et al. Isolation and characterization of collagen from the outer skin of squid (*Doryteuthis singhalensis*) [J]. Food hydrocoll, 2015, 43: 708-716.

[8] 姚龙坤.药用明胶质量对胶囊安全性的影响[J].明胶科学与技术, 2006, 26(4): 203-207.

[9] 高亚敏.明胶空心胶囊生产中铬的控制及检测[J].明胶科学与技术, 2012, 32(1): 36-39.

[10] 汪薇,杨宏,严守雷.斑点叉尾鲷鱼皮明胶制备及其胶凝性能优化研究[J].轻工学报, 2018, 33(5): 9-19.

[11] 卢航,胡建恩,张丽,等.罗非鱼鳞明胶的制备及其酶解产物活性研究[J].食品科技, 2013, 38(2): 75-79.

[12] 郁迪,丁冬冬,王斌.绿鳍马面鲀(*Navodon septentrionalis*) 鱼皮胶原蛋白的分离纯化及理化性质研究[J].海洋与湖沼, 2016, 47(5): 1055-1062.

[13] 刘丽娜,许时婴.斑点叉尾鲷鱼皮明胶的制备[J].食品与机械, 2007, 23(6): 31-34, 67.

[14] MONTERO P, GÓMEZ-GUILLÉN M C. Extracting conditions for megrim (*Lepidorhombus bosci*) skin collagen affect functional properties of the resulting gelatin [J]. Food Sci, 2000, 65(3): 434-438.

(上接第 162 页)

苗期根冠比及叶绿素含量,提高水稻秧苗素质,壮秧生长整齐,最终形成大穗,在相同栽培条件下,壮秧容易获得高产,即包衣剂处理可有效提高产量。

表 4 不同处理水稻实产

Table 4 Rice yield under different treatments

处理 Treatment	小区平 均产量 Cell produc- tion // kg	折合产量 Reduced output kg/hm ²	较 CK1 ±// %	较 CK2 ±// %	产量排名 Production ranking
CK1	18.64	11 644.80	0.00	2.63	2
CK2	18.16	11 346.45	-2.56	0.00	6
T1	18.78	11 735.55	0.78	3.43	1
T2	18.35	11 463.30	-1.56	1.03	5
T3	18.72	11 696.70	0.45	3.09	3
T4	18.45	11 528.10	-1.00	1.60	4

(2)包衣剂处理可显著提高直播稻出苗率,在提高种子利用率的同时,保证有充足的分蘖形成有效穗,为高产奠定基础。

(3)4 种新型包衣剂中仅多·咪·福美双的产量与常规包

衣剂甲霜灵相比增产 0.78%。

(4)综合 4 种包衣剂对直播稻出苗率、秧苗素质和产量构成来看,多·咪·福美双的应用效果更佳,可用于水直播前种子包衣处理。

参考文献

[1] 牛铁刚,史秀峰.江苏盐城海丰地区水直播稻田杂草防除技术要点[J].上海农业科技, 2019(5): 124-125.

[2] 宋文芹,周旋,乐勤,等.不同行距和基本苗对直播稻群体及产量结构的影响[J].安徽农学通报, 2019, 25(22): 33-35, 124.

[3] 黎子明,李秀梅,谢舒.水稻直播高产栽培技术研究[J].南方农机, 2019, 50(22): 57-58.

[4] 段里成,郭瑞鸽,张坤,等.不同播期对直播早稻干物质积累的影响[J].作物杂志, 2019(5): 186-191.

[5] 翟中兵,张从德,梅玉敏,等.早育保姆包衣剂在直播中稻上的应用效果试验[J].农业科技通讯, 2019(11): 86-89.

[6] 张秀琴,张小祥,吴政,等.拌种剂对麦秸还田直播稻出苗的影响研究[J].安徽农学通报, 2019, 25(21): 49-50.

[7] 江苏省植保植检站.“药等病虫”,抓好水稻种子药剂处理[N].江苏农业科技报, 2019-03-30.

[8] 孙凯文,熊瑞恒,裴昌林,等.水稻钵苗侧位施肥施氮量及运筹研究[J].安徽农业科学, 2019, 47(21): 166-169.

[9] 杨瑞平,王伟中,唐伯平,等.不同肥料与盐碱土混合处理对水稻苗期生长与生理的影响[J].大麦与谷类科学, 2018, 35(6): 30-34.

[10] 魏广彬,金军,钟剑文,等.基质拌种和壮秧剂处理对水稻秧苗素质和产量的影响[J].上海农业科技, 2016(4): 100-102.