

## 鱼皮明胶蛋白膜的制备及其热稳定性

翁武银<sup>1</sup>, 刘光明<sup>1</sup>, 苏文金<sup>1</sup>, 大迫一史<sup>2</sup>, 曹敏杰<sup>1\*</sup>

(1. 集美大学生物工程学院, 福建 厦门 361021;

2. 东京海洋大学食品生产科, 东京 日本 108-8477)

**摘要:** 利用鲨鱼皮明胶制备蛋白可食膜, 测定了成膜液蛋白浓度、甘油含量对明胶蛋白膜理化性质的影响, 以及环境湿度对膜热稳定性的影响。结果发现, 利用鲨鱼皮明胶可以制备成无色透明的蛋白可食膜, 成膜液蛋白浓度对明胶蛋白膜的断裂延伸率(EAB)、水蒸气透过率(WVP)以及透明度值有一定的影响, 对拉伸强度(TS)没有发生显著影响, 但甘油含量从10%增加到70%时蛋白膜的TS逐渐降低。利用DSC对膜的热稳定性进行分析, 结果表明当水分活度(Aw) < 0.33时, 明胶蛋白膜在常温下可以处于玻璃态, 机械性质能够保持稳定。然而, 当Aw超过0.44后, 膜的玻璃化转变温度( $T_g$ )起始点低于25℃, 膜的EAB上升, TS出现显著下降。当Aw达到0.92时, 膜甚至开始溶解变成溶胶。因此, 利用鲨鱼皮制备的明胶蛋白膜只适合在Aw小于0.44的干燥环境中应用。

**关键词:** 可食膜; 明胶蛋白膜; 热稳定性; 水分活度; 差示扫描量热法

**中图分类号:** S 985.1

**文献标志码:** A

由于目前使用的食品包装袋所使用的塑料膜在自然界中不易分解腐烂, 焚烧处理又会给生态环境带来严重危害, 因此近年来国内外许多科技工作者都十分重视可降解性, 尤其是可食性包装膜的研究。可食性包装膜是利用人体能消化吸收的蛋白质、多糖、脂肪等天然高分子物质为原料, 通过分子间相互作用形成的具有一定机械强度和选择透过性的结构致密的薄膜<sup>[1]</sup>。其中, 利用蛋白质制备的可食膜不仅机械性能好, 而且氧气阻隔性能也比多糖可食膜、脂类可食膜优越<sup>[2]</sup>。明胶由于自身具有良好成膜能力和营养价值, 在国际上作为蛋白可食膜研究材料已经受到广泛重视<sup>[3]</sup>。

明胶的传统生产原料基本上是猪和牛的皮和骨, 然而由于疯牛病、猪口蹄疫的恐慌以及宗教原因等, 国内外学者都开始探讨从鱼类加工下脚料中提取明胶蛋白, 期望能够替代哺乳动物明胶应用在包括可食性蛋白膜的制备等各种领域<sup>[4]</sup>。

研究表明, 不管是海水鱼还是淡水鱼, 其鱼皮明胶都可以制备成具有一定机械强度、透明的蛋白可食膜<sup>[5-8]</sup>。然而, 与哺乳动物明胶相比, 由于鱼类明胶中脯氨酸和羟脯氨酸等亚氨基酸含量较低, 导致鱼类明胶亲水基团含量高、热稳定性差<sup>[4,6,8]</sup>。而且, 在制备食品级明胶蛋白膜的过程中, 一般通过添加与明胶蛋白相容性较好的丙三醇、山梨糖醇等亲水性增塑剂能提高膜的韧性。但是, 这些亲水性增塑剂的添加使明胶蛋白膜可能会容易吸收空气中的水分导致膜的机械强度等理化性质不稳定, 进而影响蛋白膜在实际中的应用。尽管国内外对可食性蛋白膜的研究已有较多报道, 但关于环境湿度对鱼类明胶蛋白膜理化性质, 尤其对其机械性能的影响还鲜有报道。

因此, 本研究利用鲨鱼皮明胶蛋白制备可食膜, 在分析该膜理化特性的同时, 研究环境湿度对明胶蛋白膜机械性能的影响, 以为明胶蛋白膜的工业化生产与利用提供一些基础数据。

收稿日期: 2011-05-09 修回日期: 2011-09-07

资助项目: 国家自然科学基金项目(31071519); 福建省自然科学基金项目(2009J05079); 国家教育部归国学者基金(201007050001)

通讯作者: 曹敏杰, E-mail: mjcao@jmu.edu.cn

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 实验材料

鲨鱼皮明胶粉末由东京海洋大学水产品加工研究室大迫一史博士提供。

### 1.2 氨基酸组成分析

将明胶粉末样品用 6 mol/L 盐酸在 110 °C 下水解 20 h 后,水解产物利用氨基酸分析仪(MLC-703 型,日本 ATTO 株式会社)进行测定。

### 1.3 明胶蛋白膜的制备

利用 60 °C 水浴保温 60 min 使明胶粉末溶于蒸馏水,根据 LOWRY 等<sup>[9]</sup>的方法利用 Bio-Rad DC Protein Assay 试剂盒测定溶液中的蛋白含量,将明胶蛋白浓度调配成 2%、3% 和 4%,甘油(增塑剂)的浓度按照蛋白含量的 20% 添加后,利用搅拌脱泡机(UM113, Unix, 日本)进行脱泡调制成明胶蛋白可食膜液。将调制好的膜液(4 g)均匀地倒在 5 cm × 5 cm 的有机硅树脂框内,利用恒温恒湿箱(PSX 智能型,宁波莱福科技有限公司),在(25 ± 1) °C、相对湿度(relative humidity, RH)50% ± 5% 下干燥 24 h 后制备成明胶蛋白可食膜。将获得的蛋白可食膜继续放在(25 ± 1) °C、RH 50% ± 5% 的恒温恒湿箱中 24 h 后,作为以下实验的测试样品。

此外,为了调查甘油浓度对明胶蛋白膜理化性质的影响,将可食膜液中的蛋白浓度调整为 2%,甘油浓度分别调整成蛋白浓度的 10%、20%、40%、50% 和 70%,按照上述方法制备成明胶蛋白膜。

### 1.4 可食膜机械性质的测定

将切成宽 20 mm,长 45 mm 的膜用厚度仪(Thickness Gauge; Ozaki MFG Co., 东京,日本)测定厚度,利用质构仪(TMS-PRO, FoodTechnology Co., 美国),间隔 30 mm,拉伸速率 1 mm/s 进行拉伸试验。可食膜的拉伸强度(tensile strength, TS)和断裂伸长率(elongation at break, EAB)按照以下公式进行计算:

$$TS(\text{MPa}) = F/S$$

式中, $F$  为膜断裂时承受的最大张力(N); $S$  为膜的横截面积( $\text{m}^2$ )。

$$EAB(\%) = (E/30) \times 100$$

式中, $E$  为膜断裂时被拉伸的长度(mm)。

### 1.5 可食膜水蒸气透过率的测定

蛋白膜的水蒸气透过率参照拟杯子法<sup>[10]</sup>进行

测定。在瓶口内径 2.2 cm 的 50 mL PET 瓶中加入约 40 g 的完全干燥硅胶,将 5 cm × 5 cm 的蛋白膜盖住瓶口并封紧使膜与瓶口之间不留下任何缝隙。然后将 PET 瓶置于底部为蒸馏水,温度为 30 °C 的玻璃干燥器中(RH 为 100%),每隔 1 小时测定 PET 瓶的重量。膜的水蒸气透过率(water vapor transmission, WVP)( $\text{g}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ )通过下式算出。

$$WVP = \frac{\Delta m \cdot d}{A \cdot t \cdot \Delta P}$$

式中, $\Delta m$  为  $t$  时间内瓶的重量增加量(g); $d$  为膜的厚度(m); $A$  为瓶口面积( $\text{m}^2$ ); $t$  为测定时间(s); $\Delta P$  为膜两侧的水蒸气压差(Pa)。

### 1.6 可食膜颜色和透明度的测定

蛋白膜的颜色参数( $L^*$  为黑—白, $a^*$  为绿—红, $b^*$  为蓝—黄)利用全自动色差计(SC-80C 型,北京康光仪器有限公司)进行测定,其中白板的参数为  $L^* = 100$ ,  $a^* = -2.15$ ,  $b^* = -0.65$ 。蛋白膜的透明度根据 SHIKU 等<sup>[10]</sup>方法利用分光光度计进行测定,按照下式算出:

$$\text{透明度} = (-\text{Log}T_{600})/X$$

式中, $T_{600}$  为 600 nm 波长下的光透过率, $X$  为膜的厚度(mm)。其中,透明度越高表示蛋白膜越不透明。

### 1.7 水分活度(Aw)对明胶蛋白膜的影响

为了调查环境湿度对明胶蛋白膜的机械性能和热稳定性的影响,将蛋白浓度 2%、甘油含量为蛋白浓度 10% 的膜液制备成的明胶蛋白膜放置在康微皿内室,在康微皿外室中分别加入水分活度(Aw)分别为 0.11、0.22、0.33、0.43、0.53、0.66、0.75 和 0.92 的各种标准饱和盐溶液[LiCl,  $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ],用凡士林进行密封,在 25 °C 下放置 48 h 后,测定在不同 Aw 下明胶蛋白膜样品的水分含量、机械性质以及热稳定性。

### 1.8 水分含量与热稳定性

水分含量测定采用直接干燥法,也就是在 105 °C 下将明胶蛋白膜干燥至恒重为止。

明胶蛋白膜的热稳定性参照 SOBRAL 等<sup>[11]</sup>的方法,利用差示热量扫描仪(DSC-50 型,岛津,日本)进行测定,仪器采用金属铂进行校正。简述如下:准确称取上述在不同水分活度下调制好的明胶蛋白膜样品 20 mg 左右放入铝坩埚中,以

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末作为参比,用液态氮冷却后,样品以 5 °C/min 的速度从 -50 °C 加热到 150 °C 测得第一次 DSC 结果,再利用液态氮迅速冷却后,在同样的测试条件下获得第二次 DSC 结果。通过 DSC 配套的数据处理软件分析获得胶原蛋白膜的玻璃化转变温度( $T_g$ )和熔点( $T_m$ )等热力学参数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 明胶蛋白的氨基酸组成

鲨鱼皮明胶氨基酸组成的测定结果如表 1 所示。由表可以看出,甘氨酸是鲨鱼皮明胶氨基酸组成中的主要氨基酸,含量约占总氨基酸组成的 33.3%,类似于罗非鱼皮明胶蛋白<sup>[12]</sup>和鲢鱼鳞明胶蛋白<sup>[13]</sup>。胶原蛋白中特有的羟脯氨酸是脯氨酸通过脯氨酰羟化酶羟基化作用形成的,对胶原蛋白三股螺旋的稳定具有重要作用,羟基化程度越高明胶蛋白的变性温度也越高。GÓMEZ-GUILLÉN 等<sup>[14]</sup>报道了明胶蛋白中脯氨酸和羟脯氨酸的比例越高,明胶蛋白的热稳定性和凝胶形成能越好。在本研究中由表 1 可以看出脯氨酸和羟脯氨酸等亚氨基酸在鲨鱼皮明胶氨基酸组成中所占比例较高(18.7%),暗示鲨鱼皮明胶蛋白具有良好的热稳定性和凝胶形成能。另外,与其它明胶蛋白类似<sup>[15]</sup>,在鲨鱼皮明胶氨基酸组成中酪氨酸、组氨酸的含量较低,半胱氨酸没有被检出。

表 1 鲨鱼皮明胶氨基酸组成

Tab.1 Amino acid composition of gelatin from shark skins

氨基酸 amino acid	鲨鱼皮明胶 shark skin gelatin	氨基酸 amino acid	鲨鱼皮明胶 shark skin gelatin
甘氨酸 Gly	333	异亮氨酸* Ile	19
羟脯氨酸* Hpro	78	亮氨酸* Leu	22
脯氨酸* Pro	109	酪氨酸 Tyr	2
天冬氨酸 Asp	40	半胱氨酸 Cys	0
苏氨酸 Thr	22	苯丙氨酸* Phe	14
丝氨酸 Ser	39	赖氨酸 Lys	20
谷氨酸 Glu	75	羟赖氨酸 Hlys	10
丙氨酸* Ala	123	组氨酸 His	6
缬氨酸* Val	23	精氨酸 Arg	52
蛋氨酸* Met	13	总氨基酸 total	1 000

注: \* 表示氨基酸为疏水性氨基酸,所测氨基酸残基为每 1 000 个氨基酸残基中的残基数。

Notes: \* means hydrophobic amino acids, residues per 1 000 total amino acid residues.

### 2.2 膜液蛋白浓度对胶原蛋白膜性质的影响

由鲨鱼皮明胶蛋白制备的蛋白膜机械性质如表 2 所示。伴随着膜液蛋白浓度的增加,形成明胶蛋白膜的厚度也会随着增加,但膜的拉伸强度(TS)却没有发生明显的变化。通常,膜液蛋白质浓度越大,单位体积内蛋白分子的数目越多,分子间相互作用的机会就会增加,干燥后蛋白分子更容易形成网络结构,进而提高膜的 TS。在前期研究中也发现,蛋白浓度从 1% 增加到 2% 可以提高鲨鱼皮胶原蛋白膜的 TS,但 2% 以上的蛋白浓度对膜的 TS 却没有明显的影响<sup>[8]</sup>。由表 2 还可以看出,提高膜液蛋白浓度会提高膜的断裂延伸率(EAB),推测这可能是由于单位面积中蛋白质分子聚集得越多,形成网络的结点数也就越多,形成的蛋白分子网络结构将加强分子链间的相互作用,宏观上表现为膜的柔软性增加。

明胶蛋白膜的水蒸汽透过率(WVP)范围在  $(1.25 \sim 2.41) \times 10^{-10} \text{g/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ (表 2),明显低于鳕鱼皮<sup>[16]</sup>和鲑鱼皮<sup>[17]</sup>制备的明胶蛋白膜,这可能是鲨鱼皮明胶蛋白中疏水性氨基酸含量高于鳕鱼皮和鲑鱼皮明胶蛋白的缘故。由表 2 还可以发现,随着膜液蛋白浓度的增加,膜的 WVP 出现了上升趋势。鲨鱼皮明胶蛋白中含有 58.9% 的亲水性氨基酸(表 1),因此增加单位面积明胶蛋白含量会使膜的单位面积中的亲水基团含量增加,结果就导致膜的 WVP 增加。

表 2 蛋白浓度对明胶蛋白膜的厚度、拉伸强度、断裂延伸率和水蒸气透过率的影响

Tab.2 Effects of protein concentration on thickness, TS, EAB and WVP of gelatin films

	膜液蛋白浓度/% protein concentration		
	2	3	4
厚度/ $\mu\text{m}$ thickness	25.2 ± 1.5 <sup>a</sup>	36.8 ± 2.1 <sup>b</sup>	45.3 ± 2.5 <sup>c</sup>
拉伸强度/MPa TS	34.2 ± 5.6 <sup>a</sup>	37.6 ± 6.2 <sup>a</sup>	34.8 ± 6.3 <sup>a</sup>
断裂延伸率/% EAB	6.6 ± 0.9 <sup>a</sup>	8.7 ± 0.7 <sup>b</sup>	12.2 ± 0.9 <sup>c</sup>
水蒸气透过率/ ( $10^{-10} \text{g/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ) WVP	1.25 ± 0.21 <sup>a</sup>	1.73 ± 0.35 <sup>b</sup>	2.41 ± 0.24 <sup>c</sup>

注: 同一行相同小写字母表示差异不显著( $P > 0.05$ )。

Notes: Any two means in the same row followed by the same letter are not significantly different( $P > 0.05$ ).

表 3 显示了膜液蛋白浓度对胶原蛋白膜颜色和透明度的影响。色度值  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  是国际通用色度标准, $L^*$  代表颜色深浅, $a^*$  代表红绿方向的数值, $b^*$  代表黄蓝方向的数值。由  $L^*$  值可知,任何蛋

白浓度的鲨鱼皮明胶蛋白制备的膜颜色都很浅;而且  $a^*$  值和  $b^*$  值都接近 0,说明了由鲨鱼皮明胶蛋白制备的可食膜在外观上几乎是无色。而且在蛋白膜色度值中,没有发现由于蛋白浓度变化引起的

有意差(表 3),表明了明胶蛋白膜的颜色不受蛋白浓度的影响。另一方面,由表 3 可以看出,随着蛋白浓度的增加明胶蛋白膜的透明度会有一定程度下降,这可能是受到膜厚度的影响。

表 3 蛋白浓度对明胶蛋白膜的颜色和透明度的影响

Tab. 3 Effects of protein concentration on color values and transparency of gelatin films

蛋白浓度/% protein concentration	色度 color			透明度 ( $A_{600}/\text{mm}$ ) transparency
	$L^*$	$a^*$	$b^*$	
2	94.70 ± 0.26 <sup>a</sup>	-0.21 ± 0.07 <sup>a</sup>	2.49 ± 0.11 <sup>a</sup>	2.5 ± 0.2 <sup>a</sup>
3	93.94 ± 0.12 <sup>a</sup>	-0.33 ± 0.05 <sup>a</sup>	2.69 ± 0.40 <sup>a</sup>	1.9 ± 0.2 <sup>b</sup>
4	94.00 ± 0.20 <sup>a</sup>	-0.25 ± 0.05 <sup>a</sup>	2.67 ± 0.26 <sup>a</sup>	1.3 ± 0.1 <sup>c</sup>

注:同一行相同小写字母表示差异不显著( $P > 0.05$ )。

Notes: Any two means in the same row followed by the same letter are not significantly different ( $P > 0.05$ ).

### 2.3 甘油浓度对明胶蛋白膜性质的影响

表 4 显示了甘油浓度对鲨鱼皮明胶蛋白膜性质的影响。由表 4 可以获知,当甘油浓度小于 20% 时,甘油浓度对蛋白膜的 TS 和 EAB 等机械性质没有显著的影响。当甘油浓度超过 20% 时,蛋白膜的拉伸强度随着甘油浓度的增加出现明显的下降,膜的断裂延伸率出现上升的趋势。由于甘油具有很好的保水性能,甘油浓度增加会稳定

膜的水分含量,致使相邻的明胶蛋白高分子间的结合力下降<sup>[11]</sup>,结果导致膜的 TS 下降,断裂延伸率上升。该结果也表明了可以通过改变膜中甘油含量改变膜的柔软性。同时,由于甘油是亲水性小分子,甘油浓度的增加会使膜的吸湿性能上升,因此随着甘油添加量的增加明胶蛋白膜的 WVP 就明显上升(表 4)。然而,甘油量的添加对膜的颜色和透明度没有显著的影响。

表 4 甘油含量对明胶蛋白膜的拉伸强度、断裂延伸率和水蒸气透过率的影响

Tab. 4 Effects of glycerol content on TS, EAB and WVP of gelatin films mean ± SD,  $n = 6$

	甘油含量/% glycerol content				
	10	20	40	50	70
拉伸强度/MPa TS	45.5 ± 6.0 <sup>a</sup>	44.2 ± 5.6 <sup>a</sup>	18.7 ± 5.1 <sup>b</sup>	11.6 ± 2.3 <sup>c</sup>	5.4 ± 0.9 <sup>d</sup>
断裂延伸率/% EAB	6.1 ± 1.2 <sup>a</sup>	6.6 ± 0.9 <sup>a</sup>	17.2 ± 1.5 <sup>b</sup>	24.5 ± 2.3 <sup>c</sup>	89.5 ± 9.8 <sup>d</sup>
水蒸气透过率/( $10^{-10} \text{g/m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ) WVP	1.20 ± 0.30 <sup>a</sup>	1.25 ± 0.21 <sup>a</sup>	1.52 ± 0.15 <sup>b</sup>	1.75 ± 0.16 <sup>b</sup>	2.30 ± 0.22 <sup>c</sup>

注:同一行同一小写字母表示差异不显著( $P > 0.05$ )。

Notes: Any two means in the same row followed by the same letter are not significantly different ( $P > 0.05$ ).

### 2.4 环境湿度对明胶蛋白膜的影响

预实验中,在水分活度 ( $A_w$ ) 为 0.92 下明胶蛋白膜放置一段时间后会溶解变成溶胶,因此在本研究中测定了膜在  $A_w$  为 0.11 ~ 0.75 时水分含量、热稳定性以及机械性质。

明胶蛋白膜在不同  $A_w$  下放置 48 h 后水分含量变化如图 1 所示。由图 1 可以观察到,随着环境  $A_w$  的增加,膜的水分含量不断上升,但与  $A_w$  之间并不存在线性关系。在  $A_w$  为 0.11 ~ 0.53 时蛋白膜的水分含量随着环境  $A_w$  的增加只是缓慢上升,但在  $A_w$  为 0.53 ~ 0.75 时蛋白膜的水分含量却随着环境  $A_w$  的增加急剧上升,形成类似反 S 的等温吸湿曲线。同样的结果在猪皮明胶蛋白膜中也被观察到<sup>[11]</sup>。明胶蛋白中氨基、羧

基、羟基等亲水基团具有较强的水分吸附能力,当环境  $A_w$  高于 0.53 时,可能由于环境相对湿度大于蛋白膜的  $A_w$ ,膜就会更容易吸湿。

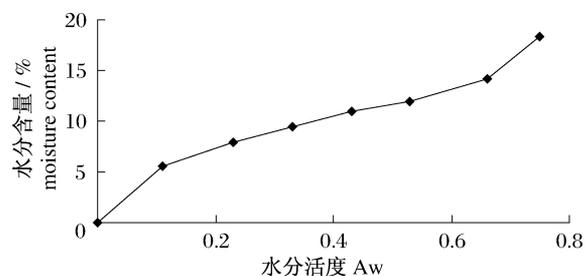


图 1 鲨鱼皮明胶蛋白膜的等温吸湿曲线  
Fig. 1 Moisture absorption isotherms of gelatin films from shark skin

图2为不同水分含量的明胶蛋白膜的DSC热分析结果。由图2可知,不管蛋白膜的水分含量是多少,在第一次加热升温过程中发现既有玻璃化转变现象( $T_g$ )也有膜的溶解现象( $T_m$ ),但在第二次升温加热过程中却只观察到 $T_g$ 。水在蛋白膜中可以起到增塑剂的作用,由于水分含量的增加,相邻高分子之间的作用力就会减弱,结果导致 $T_m$ 下降<sup>[18]</sup>。在本研究第一次加热升温过程中也可以观察到,随着水分含量的降低, $T_m$ 逐渐升高,因此在加热升温中水分子等其它小分子物质挥发后,通过快速降温再赋予新的加热历史时,可能由于 $T_m$ 过高导致在0~150℃范围内无法观察到 $T_m$ 。 $T_g$ 在两次加热升温过程中虽然存在一定差异,但与 $T_m$ 结果一致,都是随着蛋白膜水分含量的增加呈现下降趋势。

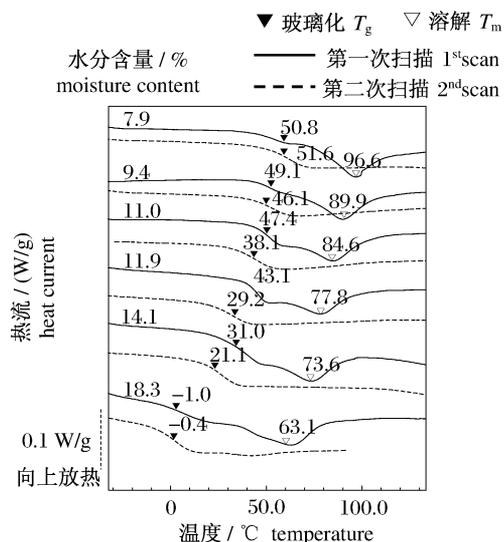


图2 鲨鱼明胶蛋白膜在不同水分含量下的DSC曲线  
Fig. 2 DSC curves of shark skin gelatin films at different water contents

为了进一步了解明胶蛋白膜的机械性能与 $T_g$ 之间的关系,对不同水分含量的明胶蛋白膜的机械性能进行了测定,结果如图3所示。当明胶蛋白膜的 $A_w$ 低于0.33(水分含量低于11.0%)时,膜的TS和EAB不受 $A_w$ 的影响,当 $A_w$ 高于0.44(水分含量高于11.9%)时,随着 $A_w$ 的增加,在膜的机械性质中出现强度下降弹性上升的趋势。通常,环境温度低于高分子材料的 $T_g$ 时材料将保持玻璃态,在宏观上表现为很高的硬脆性,反之高分子材料将变成橡胶态,表现为很高的弹性。由图2可知,当明胶蛋白膜的水分含量为11.9%时,在第二次加热升温中检测得到 $T_g$ 的起始点为25.4℃,随着水分含量进一步增加, $T_g$ 起始点开始低于常温。由于本研究对明胶蛋白膜机械性能进行测定的环

境温度为25.0℃,所以水分含量低于11.9%的蛋白膜都处于玻璃态,机械强度可以高达60MPa左右。由于蛋白膜的水分含量主要通过吸收环境中的水分积累形成,因此可以推断在 $A_w < 0.33$ 干燥环境下明胶蛋白膜处于玻璃态,结果导致 $A_w$ 对膜的机械性质影响不显著。然而,在 $A_w > 0.44$ 潮湿环境下发现膜的 $T_g$ 起始点低于25℃(图2),观察到伴随着 $A_w$ 的上升TS逐渐下降,EAB显著上升。而当 $A_w$ 为0.92时,明胶蛋白膜甚至溶解成溶胶。而且由图4可知,蛋白膜的机械强度与 $T_g$ 之间存在很高的相关性( $R^2 = 0.98$ ), $T_g$ 越高膜的机械强度也越高。以上结果表明了利用鲨鱼皮明胶制备的可食膜的机械性能主要由其 $T_g$ 决定。由于明胶蛋白具有很强的吸湿性(图1),膜的 $T_g$ 容易受到环境湿度的影响,因此本研究制备的明胶蛋白膜只适合在 $A_w$ 小于0.44的干燥环境中应用。另外,在常温常压下饱和盐溶液与环境达到平衡时,其 $A_w$ 值就可以近似为环境相对湿度(RH)值<sup>[19]</sup>,也就是说鲨鱼皮明胶蛋白膜只能适用于RH小于44%的干燥环境中。

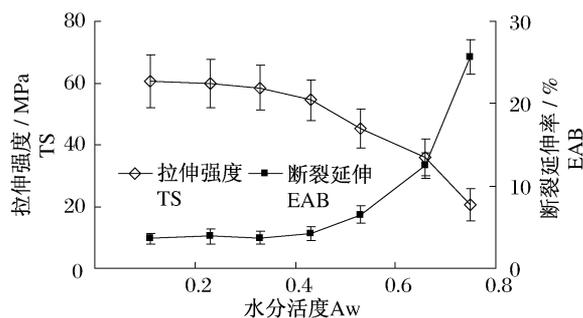


图3 在不同水分活度下鲨鱼皮明胶蛋白膜的拉伸强度和断裂延伸率  
Fig. 3 TS and EAB of gelatin films prepared from shark skin at different  $A_w$

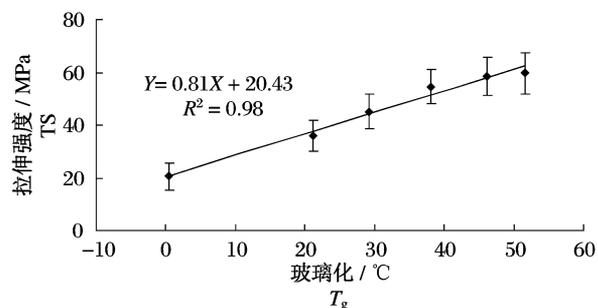


图4 鲨鱼皮明胶蛋白膜的拉伸强度与 $T_g$ 之间的相关性  
Fig. 4 Relationship between TS of shark skin gelatin films and  $T_g$

另一方面, $T_m$  主要与明胶蛋白的聚集态相关,反映了明胶蛋白膜的热稳定性。由图 2 结果可以获知,伴随着环境 RH 的增加,明胶蛋白膜的水分含量逐渐增加而热稳定性却逐渐下降。在 DSC 测定的结果中还可以发现明胶蛋白膜的  $T_m$  都高于 25 °C。虽然随着  $T_m$  的下降膜的机械强度逐渐减弱,但都能保持蛋白膜的基本功能(图 2 和图 3)。因此,推测当  $A_w$  超过 0.92 时明胶蛋白的  $T_m$  可能低于 25 °C,蛋白分子之间的作用力下降到无法维持膜的网络结构,结果导致明胶蛋白膜变成溶胶。

### 3 结论

鲨鱼皮明胶蛋白在氨基酸组成上与淡水鱼皮、鱼鳞来源的明胶蛋白类似,利用其可以制备成高强度、无色透明的蛋白可食膜。鲨鱼皮明胶蛋白膜的机械性能和稳定性主要与其  $T_m$  和  $T_g$  相关,而且膜的  $T_m$  和  $T_g$  容易受到环境 RH 的影响。在湿度较低(RH < 44%)的环境下鲨鱼皮明胶蛋白膜的机械性能可以保持稳定,而且可以通过调整甘油含量改变膜的含水量进而提高膜的柔软性。

#### 参考文献:

- [ 1 ] GUILBERT S, GONTARD N, GORRIS L G M. Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings[J]. LWT-Food Science and Technology, 1996, 29 ( 1 - 2 ):10 - 17.
- [ 2 ] WENG W Y, OSAKO K, TANAKA M. Oxygen permeability and antioxidative properties of edible surimi films [J]. Fisheries Science, 2009, 75 ( 1 ): 233 - 240.
- [ 3 ] GÓMEZ-GUILLÉN M C, PÉREZ-MATEOS M, GÓMEZ-ESTACA J, *et al.* Fish gelatin: A renewable material for developing active biodegradable films [J]. Trends in Food Science & Technology, 2009, 20 ( 1 ):3 - 16.
- [ 4 ] KARIM A A, BHAT R. Fish gelatin: Properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins [J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(3) :563 - 576.
- [ 5 ] PRANOTO Y, LEE C M, PARK H J. Characterizations of fish gelatin films added with gellan and carrageenan [J]. LWT-Food Science and Technology, 2007, 40(5) :766 - 774.
- [ 6 ] CARVALHO R A, SOBRAL P J A, THOMAZINE M, *et al.* Development of edible films based on differently processed Atlantic halibut (*Hippoglossus hippoglossus*) skin gelatin [J]. Food Hydrocolloids, 2008, 22(6) :1117 - 1123.
- [ 7 ] JONGJAREONRAK A, BENJAKUL S, VISESSANGUAN W, *et al.* Characterization of edible films from skin gelatin of brownstripe red snapper and bigeye snapper [J]. Food Hydrocolloids, 2006, 20(4) :492 - 501.
- [ 8 ] LIMPISOPHON K, TANAKA M, WENG W Y, *et al.* Characterization of gelatin films prepared from under-utilized blue shark (*Prionace glauca*) skin [J]. Food Hydrocolloids, 2009, 23(7) :1993 - 2000.
- [ 9 ] LOWRY O H, ROSEBROUGH N J, FARR A L, *et al.* Protein measurement with the Folin phenol reagent [J]. Journal of Biology Chemistry, 1951, 193:265 - 275.
- [ 10 ] SHIKU Y, HAMAGUCHI P Y, BENJAKUL S, *et al.* Effect of surimi quality on properties of edible films based on Alaska pollack [J]. Food Chemistry, 2004, 86(4) :493 - 499.
- [ 11 ] SOBRAL P J A, HABITANTE A M Q B. Phase transitions of pigskin gelatin [J]. Food Hydrocolloids, 2001, 15(4 - 6) :377 - 382.
- [ 12 ] 杨树奇, 曾少葵, 周春霞, 等. 3 种鱼皮的基本成分及氨基酸组成分析 [J]. 广东海洋大学学报, 2010, 30(1) :97 - 100.
- [ 13 ] 张海彬, 王军玲. 鲢鱼鳞片胶原蛋白的提取 [J]. 水利渔业, 2008, 28(2) :43 - 45.
- [ 14 ] GÓMEZ-GUILLÉN M C, TURNAY J, FERNANDEZ-DIAZ M D, *et al.* Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species: A comparative study [J]. Food Hydrocolloids, 2002, 16 ( 1 ):25 - 34.
- [ 15 ] 易继兵, 李八方, 赵雪, 等. 狮子鱼皮胶原蛋白的提取及理化性质研究 [J]. 食品工业科技, 2010(4) :65 - 70.
- [ 16 ] 陈丽, 李八方, 赵雪, 等. 可食性狭鳕鱼皮明胶 - 壳聚糖复合膜的制备与性质 [J]. 水产学报, 2009, 33 ( 4 ):685 - 691.
- [ 17 ] AVENA-BUSTILLOS R J, OLSON C W, OLSON D A, *et al.* Water vapor permeability of mammalian and fish gelatin films [J]. Journal of Food Science, 2006, 71(4) :202 - 207.
- [ 18 ] VRENTAS J S, DUDA J L. A free volume interpretation of the influence of the glass transition on diffusion in amorphous polymers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1978, 22(8) :2325 - 2339.
- [ 19 ] 郑艺华, 华泽钊, 马永志. 食品中水分活度的测量 [J]. 现代仪器, 2006(2) :11 - 14.

## Preparation and thermal stability of gelatin edible films from shark skins

WENG Wu-yin<sup>1</sup>, LIU Guang-ming<sup>1</sup>, SU Wen-jin<sup>1</sup>, OSAKO Kazufumi<sup>2</sup>, CAO Min-jie<sup>1\*</sup>

(1. College of Bioengineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2. Department of Food Science and Technology, Tokyo University of Marine Science and Technology, Tokyo 108-8477, Japan)

**Abstract:** Edible gelatin films based on shark skins were successfully prepared. The effect of protein concentration, glycerol content and environmental humidity on the properties of edible gelatin films was investigated. As a result, white and transparent gelatin films could be produced using shark skins. With increasing protein content of film-forming solution, elongation at break (EAB), water vapor permeability (WVP) and transparency value of films increased slightly, but no differences in tensile strength (TS) were observed. Nevertheless, TS generally decreased with increasing glycerol concentration from 10 to 70%. The thermal stability of gelatin films was analyzed using DSC. It is revealed that the mechanical properties of films were not changed and polymeric materials exist in a glassy state when water activity ( $A_w$ ) < 0.33. Conversely, as  $A_w$  increased above 0.44, glass transition temperature ( $T_g$ ) starting point of films below 25 °C was observed and EAB was increased, while TS of films decreased dramatically. In the case of  $A_w$  0.92, gelatin films even dissolved into sol. These results clearly indicate that gelatin films prepared from shark skins could only be applied in dry environment ( $A_w$  < 0.44).

**Key words:** edible films; gelatin films; thermal stability; water activity; differential scanning calorimetry (DSC)

**Corresponding author:** CAO Ming-jie. E-mail: mjcao@jmu.edu.cn