

# 多糖对鲢鱼皮胶原蛋白膜性能的影响

陈善飞<sup>1,2</sup>, 伍久林<sup>1</sup>, 葛尚英<sup>1,2</sup>, 苗静<sup>1,2</sup>, 李建华<sup>1</sup>, 张其清<sup>1,\*</sup>

(1.福州大学生物和医药技术研究院, 福建福州 350002;

2.福州大学化学化工学院, 福建福州 350002)

**摘要:**以鲢鱼皮胶原蛋白和不同多糖为原料制备胶原蛋白-多糖共混膜,通过测定膜的抗拉强度、断裂伸长率、水蒸气透过率、透光率、水溶性等指标,研究多糖对胶原蛋白膜性能的影响。结果表明,壳聚糖/胶原蛋白共混膜的综合性能最佳,当胶原蛋白和壳聚糖的比例为3:1时,共混膜的力学性能最佳,此时膜的抗拉强度为35.47MPa、断裂伸长率为25.87%,水蒸气透过率、透光率、水溶性较单一胶原蛋白膜有明显的改善。红外光谱、X射线衍射和扫描电镜对其结构进行表征表明,共混膜中胶原蛋白和壳聚糖具有良好的相容性,两者之间存在相互作用。

**关键词:**胶原蛋白, 多糖, 共混膜, 鲢鱼皮, 性能

## Effect of polysaccharide on the property of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) skin collagen film

CHEN Shan-fei<sup>1,2</sup>, WU Jiu-lin<sup>1</sup>, GE Shang-ying<sup>1,2</sup>, MIAO Jing<sup>1,2</sup>, LI Jian-hua<sup>1</sup>, ZHANG Qi-qing<sup>1,\*</sup>

(1. Institute of Biomedical and Pharmaceutical Technology, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** Silver carp skin collagen/polysaccharide blend films were prepared by solvent-casting method with silver carp skin collagen and polysaccharide. Tensile strength (TS), percentage elongation at break (EAB), water vapor permeability (WVP), light transmittance and water solubility were determined. The result showed that collagen/chitosan blend film had the best property, and the optimal ratio of collagen and chitosan for preparation blend film was 3:1 (w/w). At this time, the mechanical property of the blend film was the best, TS was 35.47MPa, EAB was 25.87%. The WVP, light transmittance and water solubility of the blend film were improved. FTIR-ATR, X-RD and SEM analysis revealed that there were strong interactions and good compatibility between collagen and chitosan.

**Key words:** collagen; polysaccharide; blend film; silver carp skin; property

中图分类号: TS206

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)06-0325-05

食品塑料包装由于难降解而造成废弃物污染已成为近年来世界性环保难题,因而开发以天然生物材料制成可食性包装材料正成为食品包装领域研究的一大热点<sup>[1]</sup>。胶原蛋白是可食性包装材料应用较广泛的动物蛋白,具有良好的成膜性,但多数来源于猪、牛的皮和骨。近年来,由于疯牛病的恐慌以及穆斯林信仰者的需求,越来越多的研究人员已经对猪、牛源性的产品有所顾忌,甚至已经有部分国家或地区对此类产品的生产和销售进行控制<sup>[2]</sup>。因此,开发其他原料的胶原蛋白产品的研究具有重要意义,不仅可以改进胶原产品的结构类型,也可以为其应用拓展空间。我国水产资源十分丰富,水产加工下脚料中含有丰富的胶原蛋白,并且水产胶原蛋白不受宗

教信仰的限制,是一种丰富、安全的蛋白资源。但长期以来,水产胶原蛋白都未能得到有效利用。近几年,国外有罗非鱼<sup>[3]</sup>、红鳍笛鲷和大眼笛鲷<sup>[4]</sup>等鱼皮胶膜性质的研究结果表明,鱼皮胶具有较好的成膜能力,能够制成透明、可溶及高延展性的膜。但是相对于哺乳类动物的皮和骨胶,鱼皮胶的热稳定性和力学性能较低、抗水性差,因此需要对其进行改性。采用天然高分子,如多糖,与明胶共混,是改善膜性能的有效方法<sup>[5-6]</sup>。鲢鱼是我国四大淡水鱼之一,年产量大,在2010年的消费量达到了3607500t,而在鲢鱼产品的加工过程中,每年能产生将近170000t的鱼皮副产物,造成资源浪费和环境污染<sup>[7]</sup>。本实验采用不同多糖与鲢鱼皮胶原蛋白共混制备可食性共混膜,以改善胶原蛋白膜的性能;考察共混膜的力学性能、水溶性、水蒸气透过率和透光率,并研究共混膜中高分子物质的相互作用及相容性,为鱼类加工下脚料的开发利用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

收稿日期: 2012-05-15 \* 通讯联系人

作者简介: 陈善飞(1987-),男,硕士研究生,研究方向:蛋白质化学。

基金项目: 福建省科技厅重大专项(2010NZ0001-1);福建省发改委高技术产业发展项目,医用组织引导再生胶原膜材料(NO.17);天津市生物医学材料重点实验室开放基金。

鲢鱼皮 购于福州怡园菜市场,去鳞取皮,于-20℃储存备用;壳聚糖购自Roche公司;环糊精、卡拉胶、甘油 购自国药集团;可溶性淀粉 购自天津市福晨化学试剂厂;琼脂 购自福建省石狮市琼脂副食品加工厂;CMC-Na 购自上海展云化工有限公司;其余试剂 均为分析纯。

FD-1D-50型冷冻干燥机 北京博医康实验仪器有限公司;TA.XT-plus物性测试仪 Stable Micro System公司,英国;UV-2450型紫外-可见分光光度计 岛津公司,日本;Nicolet 360型傅立叶变换红外光谱仪 赛默飞世尔科技公司,美国;X'Pert Pro MPD X型射线粉末衍射仪、XL30 ESEM-TMP型场发射扫描电镜 飞利浦公司,荷兰;电子分析天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司。

## 1.2 实验方法

1.2.1 鲢鱼皮胶原蛋白的制备 参考张连英<sup>[8]</sup>的方法并做适当的修改。鱼皮100g,解冻、剪碎,蒸馏水洗净后加入鱼皮质量20倍的含有1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的0.01mol/L NaOH溶液中在室温搅拌24h,每8h更换一次碱性溶液,以除去非胶原蛋白和色素成分,然后用蒸馏水洗涤至中性,充分沥干加入同量的10%异丙醇溶液搅拌4h以去除脂肪。用蒸馏水反复洗涤,充分沥干,再加入同量的0.05mol/L醋酸溶液搅拌4h,使鱼皮充分溶胀;最后用蒸馏水洗涤至中性,再用其质量10倍的热热水45℃浸提12h,然后,18000×g离心20min,上清液冻干置于-20℃备用。

1.2.2 膜的制备 称取胶原蛋白3.0g,于45℃恒温水浴磁力搅拌溶解于50mL蒸馏水中,称取不同多糖(壳聚糖、可溶性淀粉、环糊精、卡拉胶、琼脂和CMC-Na)1.0g溶于50mL蒸馏水中(壳聚糖溶于1.5%(v/v)的乙酸中)。将胶原蛋白和不同多糖溶液混合,并加入1.0g甘油作为增塑剂,继续于45℃恒温水浴磁力搅拌30min,共混液静置保温15min脱气。然后将6mL铸膜液倒入有机玻璃成膜器中(120mm×80mm×2mm),于(22±0.5)℃下恒温干燥24h成膜,注意保持器具的水平。干燥后取出,待膜冷却至室温后用刀片揭膜,然后保存在(22±0.5)℃、装有用饱和NaBr溶液调节相对湿度60%左右的干燥器中3d,然后测定共混膜的各项性能。

为了考察不同比例壳聚糖对共混膜性能的影响,按表1中的铸膜液配方制备胶原蛋白-壳聚糖共混膜,其制备方法和存放同上。

表1 胶原蛋白-壳聚糖共混膜铸膜液配方

Table 1 Casting solution for collagen/chitosan blend film preparation

编号	重量(g)/100mL		
	胶原蛋白(g)	壳聚糖(g)	甘油质量(g)
C	4.0	0	1.0
C/Cts=3/1	3.0	1.0	1.0
C/Cts=2/2	2.0	2.0	1.0
C/Cts=1/3	1.0	3.0	1.0
Cts	0	4.0	1.0

1.2.3 膜厚度的测定 采用螺旋测微器随机测量膜样品6个不同位置的厚度,求平均值作为该膜的厚度。

1.2.4 膜力学性能的测定 选择光滑无破损的膜并将其裁成2cm×6cm的长条,用物性测试仪测定其抗拉强度和断裂伸长率。拉引速率设定为60mm/min。每种膜样品做3个平行,结果取平均值。

抗拉强度的计算公式为:TS=Fm/(d×W)。

式中,TS—抗拉强度(MPa);Fm—膜样品断裂时承受的最大张力(N);d—膜厚度(mm);W—膜宽度(mm)。

断裂伸长率的计算公式为:EAB(%)=[(L<sub>1</sub>-L<sub>0</sub>)/L<sub>0</sub>]×100。

式中,L<sub>0</sub>—膜原始长度(mm);L<sub>1</sub>—膜断裂时达到的最大长度(mm)。

1.2.5 膜水溶性的测定 将待测膜剪成2cm×2cm大小,105℃干燥24h,称重W<sub>1</sub>,然后在15mL的蒸馏水中(25±0.5)℃恒温水浴振荡24h后,倒掉水溶液,将固体部分重新在105℃干燥,每隔一定时间取出称重,在达到稳定重量后(前后两次重量相近),再次称重为W<sub>2</sub>,用溶解后膜重量减少的百分数来表示膜的水溶性大小。平行测量3次。水溶性计算公式为FS(%)=[(W<sub>1</sub>-W<sub>2</sub>)/W<sub>1</sub>]×100。

1.2.6 膜水蒸气透过率的测定 采用拟杯子法,在30℃温度条件下。于圆口直径为14mm的西林瓶中加入蒸馏水,使加入的量至瓶口6mm处为止。然后,选择均匀、无空洞、无皱褶的膜样品,置于瓶口用封口膜封口,并称重。将称重后的西林瓶放入底部为变色硅胶,温度为30℃的干燥器中(保持相对湿度为0%),使膜内外两侧保持一定的蒸气压差,每隔1h取出称重,总共测量9h,取算术平均值作为其质量增量(Δm)并由此计算出水蒸气透过率值。计算公式为:

WVP(g·m<sup>-1</sup>·Pa<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>)=(Δm×d)/(A×t×Δp)

式中,WVP—水蒸气透过率(g·m<sup>-1</sup>·Pa<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>);d—膜厚度(mm);Δm—质量增量(g);A—贴于瓶口膜面积(m<sup>2</sup>);t—测定时间间隔(s);Δp—膜两侧的水蒸气压差(Pa)。

本实验中膜的测试面积固定为196mm<sup>2</sup>;时间间隔为3600s;由于膜两侧的相对湿度梯度为100%、测定温度为30℃,故Δp为4247Pa。

1.2.7 膜透光率的测定(T) 将待测膜剪成5cm×5cm大小,然后用膜夹具夹住,用UV-2450紫外可见分光光度计在200~800nm波长范围内测定其透光率,平行测量三次,结果取平均值。

1.2.8 傅里叶表面衰减全反射变换红外光谱(FTIR-ATR) 使用Nicolet 360型傅立叶变换红外光谱仪作全波段(4000~700cm<sup>-1</sup>)扫描,分辨率为2cm<sup>-1</sup>。ATR反射单元为等腰梯形ZnSe晶体,底角45°,本征折射指数为2.42,红外内反射角45°。

1.2.9 X射线衍射(X-RD) X射线衍射采用X'Pert Pro MPD X射线粉末衍射仪,电压40kV,电流45mA,扫描角度5°~60°,扫描速度4°/min。

1.2.10 膜的表面和断面结构表征 通过场发射扫

描电镜观察膜的表面形态及断面结构。利用双面导电胶将膜样品表面和用液氮冷冻脆断的断面固定在样品台上。然后,将样品在镀金仪中抽真空镀金9min,镀上厚度为10~20 $\mu\text{m}$ 的金质薄层,在扫描电镜下观察膜的表面形态及断面结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同多糖对胶原蛋白膜性能的影响

不同多糖对胶原蛋白膜性能的影响见表2。和胶原蛋白膜相比,加入多糖的共混膜,抗拉强度增大(除了环糊精、可溶性淀粉和CMC-Na),断裂伸长率降低,膜的阻水性能增强(除可溶性淀粉、环糊精外)。壳聚糖、卡拉胶和CMC-Na能不同程度的降低胶原蛋白膜的水蒸气透过率,而环糊精和琼脂的加入使膜的水蒸气透过率增大。壳聚糖、琼脂和CMC-Na的加入使膜的透光率增大,而环糊精和卡拉胶的加入却使膜的透光率明显降低。其中含有环糊精的胶原蛋白膜变脆;加入CMC-Na的膜颜色偏黄,表面出现少量小颗粒;加入壳聚糖、琼脂、卡拉胶的膜感观性状比较好;加入卡拉胶的膜断裂伸长率最大,加入壳聚糖的膜抗拉强度最大。综合考虑膜的各项指标,壳聚糖-胶原蛋白共混膜的综合性能最佳。因此,后续实验进一步考察了不同比例壳聚糖对胶原蛋白膜性能的影响。

### 2.2 不同比例壳聚糖对胶原蛋白膜性能的影响

2.2.1 膜的抗拉强度和断裂伸长率分析 不同比例壳聚糖对胶原蛋白膜的抗拉强度和断裂伸长率的影响如图1所示。单一胶原蛋白膜的抗拉强度和断裂伸长率分别为25.25MPa和48.09%,加入壳聚糖后,共混膜的抗拉强度随着壳聚糖含量的增加先增大后减

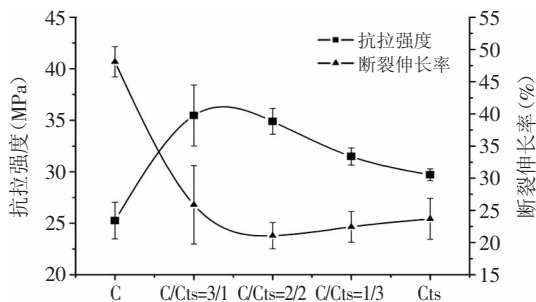


图1 鱼皮胶原蛋白-壳聚糖共混膜力学性能曲线

Fig.1 The mechanical property curves of silver carp skin collagen/chitosan blend film

表2 不同多糖对胶原蛋白膜性能的影响

Table 2 Effects on the physical properties of collagen film by different polysaccharides

多糖种类	厚度( $\mu\text{m}$ )	TS(MPa)	EAB(%)	FS(%)	T <sup>a</sup> (%)	WVP( $\times 10^{-10}\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\text{Pa}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
不添加	31.05 $\pm$ 1.4	25.25 $\pm$ 1.7	48.09 $\pm$ 6.2	43.75 $\pm$ 4.1	81.50 $\pm$ 2.3	1.10 $\pm$ 0.036
壳聚糖	27.34 $\pm$ 2.9	35.47 $\pm$ 2.9	25.87 $\pm$ 2.9	24.20 $\pm$ 0.2	86.46 $\pm$ 2.1	0.98 $\pm$ 0.012
环糊精	32.93 $\pm$ 3.1	22.46 $\pm$ 1.2	27.32 $\pm$ 3.2	46.12 $\pm$ 0.5	70.60 $\pm$ 1.1	1.28 $\pm$ 0.057
卡拉胶	26.13 $\pm$ 1.8	29.09 $\pm$ 4.7	46.10 $\pm$ 3.4	19.04 $\pm$ 2.9	38.66 $\pm$ 6.1	0.94 $\pm$ 0.046
琼脂	33.26 $\pm$ 2.0	28.21 $\pm$ 2.8	23.21 $\pm$ 5.8	20.23 $\pm$ 0.9	81.74 $\pm$ 0.9	1.14 $\pm$ 0.086
CMC-Na	27.58 $\pm$ 1.6	13.99 $\pm$ 1.3	15.52 $\pm$ 1.4	28.25 $\pm$ 2.8	84.65 $\pm$ 0.9	0.99 $\pm$ 0.012
可溶性淀粉	-	-	-	-	-	-

注:a:表示膜在600nm处的透光率;-:代表淀粉与胶原蛋白共混所成膜效果不佳,未对其性能进行测定。

小,断裂伸长率则是先减小后增大。这是因为抗拉强度的增大,会导致断裂伸长率的降低。胶原蛋白和壳聚糖比例为3:1时,共混膜的抗拉强度最大,可达到35.47MPa,断裂伸长率为25.87%。结果表明,壳聚糖能够有效增强单一胶原蛋白膜的抗拉强度。其原因可能是壳聚糖与胶原蛋白发生了相互作用,交联加强,使胶原蛋白膜的网络结构更加紧密、有序,从而使共混膜的机械强度增大。

2.2.2 膜的水溶性分析 不同比例鱼皮胶原蛋白-壳聚糖共混膜的水溶性如图2所示,常温下胶原蛋白膜在24h内的水溶性较高,达到43.75%,使其在食品包装中的应用受到了限制。加入壳聚糖后,形成的共混膜水溶性明显降低,当胶原蛋白和壳聚糖比例为3:1时,共混膜的水溶性降低至20.4%,明显低于单一胶原蛋白膜的水溶性。壳聚糖与胶原蛋白共混,两种大分子物质之间发生强烈的氢键结合,形成了新的大分子物质,其溶解性下降,导致共混膜的阻水性增强。

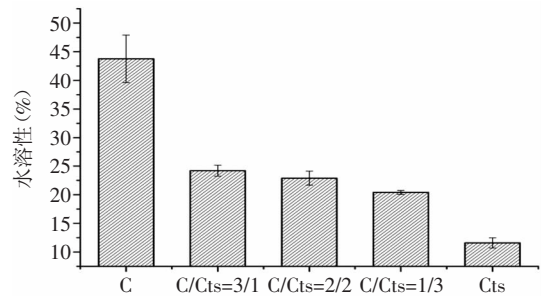


图2 鱼皮胶原蛋白-壳聚糖共混膜的水溶性

Fig.2 The water solubility of silver carp skin collagen/chitosan blend film

2.2.3 膜的水蒸气透过率分析 图3显示了不同比例壳聚糖对胶原蛋白膜的水蒸气透过率的影响,单一胶原蛋白膜的水蒸气透过系数为 $1.05 \times 10^{-10}\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。胶原蛋白中添加壳聚糖后,形成的共混膜水蒸气透过率降低,且随着壳聚糖含量的增加而减小。共混膜的水蒸气透过率与其水溶性相似,都随着壳聚糖的加入而降低,这使得复合膜的防水性大大提高,有利于在可食性包装方面应用。

2.2.4 膜的透光率分析 膜的透光率可作为判断共混高分子相容性好坏的手段之一,若共混膜中高分子相容性较差,则会由于在两相界面上的光散射或

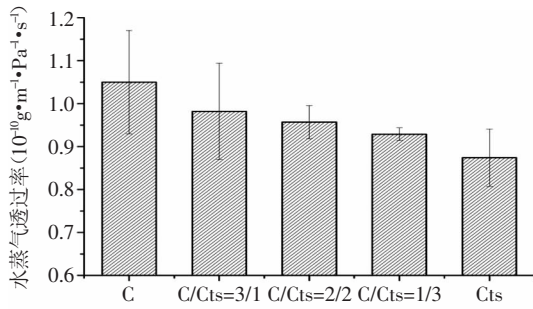


图3 鱼皮胶原蛋白-壳聚糖共混膜的水蒸气透过率

Fig.3 The WVP of silver carp skin collagen/chitosan blend film

反射而使膜的透光率很低<sup>[5,9]</sup>。胶原蛋白-壳聚糖共混膜在可见光区(200~800nm)的透光率曲线见图4。不同比例的胶原蛋白与壳聚糖共混膜均呈现透明状,壳聚糖膜的透光率在各个波长下最高,而胶原蛋白膜的透光率最低,壳聚糖的加入,提高了共混膜的透光率。在200~350nm之间,共混膜的透光率随着波长的增大而急剧增大,在350~800nm波长范围内趋于稳定,而且膜的透光率都高于80%。说明胶原蛋白与壳聚糖二者具有良好的相容性,没有出现相分离,在SEM图谱中将进一步得到证实。

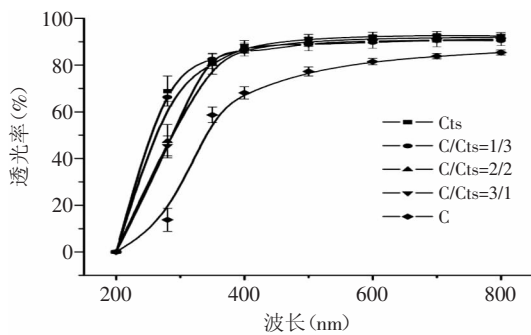


图4 鱼皮胶原蛋白-壳聚糖共混膜透光率曲线

Fig.4 The light transmittance curves of silver carp skin collagen/chitosan blend film

2.2.5 膜的红外分析 不同物质分子间或相同物质分子内是否存在一定的相互作用,可用其红外图谱进行测试。胶原蛋白膜、壳聚糖膜和抗拉强度最大的共混膜(C/Cts=3/1)的红外图谱如图5所示,具体特征吸收峰见表3。鲑鱼皮胶原蛋白膜的主要吸收峰有酰

胺A带、酰胺B带、酰胺I带、酰胺II带和酰胺III带,其结果与党美珠等报道的草鱼鱼鳞胶原蛋白类似<sup>[10]</sup>。壳聚糖膜的红外图谱中主要存在酰胺I带(1640.21 $\text{cm}^{-1}$ )和酰胺II带(1546.87 $\text{cm}^{-1}$ )吸收峰,但其吸收峰强度很小,尤其是酰胺II带只有很小的吸收峰,表明壳聚糖的脱乙酰度较高,但还有一定的乙酰基。壳聚糖为 $\beta$ ,1 $\rightarrow$ 4糖苷键连接的分子,在1151.76 $\text{cm}^{-1}$ 和899.07 $\text{cm}^{-1}$ 出现了特征峰<sup>[11]</sup>。一般情况下,N-H伸缩振动的吸收峰在3400~3440 $\text{cm}^{-1}$ ,但它与氢键缔合后,会向低波数发生位移<sup>[12]</sup>。由此可知,壳聚糖与胶原蛋白共混,使得胶原蛋白膜的N-H发生了较强的氢键缔合,导致胶原蛋白膜酰胺A带的吸收峰向低波数发生位移。比较胶原蛋白膜、壳聚糖膜及其共混膜的红外光谱,壳聚糖与胶原蛋白共混,使胶原蛋白膜的酰胺A带从3317.60 $\text{cm}^{-1}$ 红移至3304.70 $\text{cm}^{-1}$ 。酰胺B带、酰胺I带、酰胺II带和酰胺III带也均发生了不同程度的位移,其强度也发生了明显的变化,这可能是由于分子间静电作用力较强的缘故<sup>[10]</sup>。共混后使壳聚糖膜在1640.21 $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰发生了蓝移,1382.60 $\text{cm}^{-1}$ 处的 $\text{CH}_2$ 弯曲振动的吸收峰发生了红移。共混膜的吸收峰位置与强度与单一胶原蛋白膜和壳聚糖膜相比均发生了较大变化。壳聚糖的O-H与胶原蛋白的COOH相互作用形成酯键而使壳聚糖膜C-O伸缩振动(1072.18 $\text{cm}^{-1}$ )消失<sup>[10]</sup>。上述分析表明胶原蛋白和壳聚糖共混,分子之间发生了相互作用。

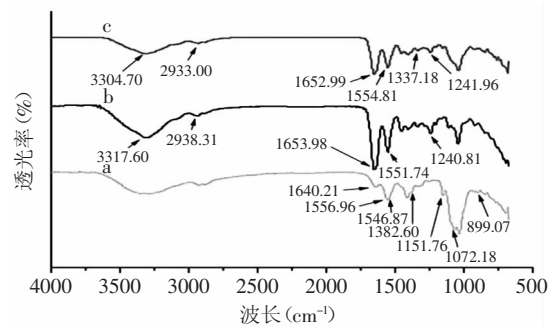


图5 鱼皮胶原蛋白-壳聚糖共混膜的红外谱图

Fig.5 The FTIR-ATR of silver carp skin collagen/chitosan blend film

注:a:壳聚糖膜;b:胶原蛋白膜;c:胶原蛋白壳聚糖共混膜(C/Cts=3/1)。

表3 共混膜的红外特征吸收峰

Table 3 The infrared characteristics absorption peaks of collagen/chitosan blend film

共混膜	波数( $\text{cm}^{-1}$ )			官能团
	壳聚糖膜(Cts)	胶原蛋白膜(C)	共混膜(C/Cts=3/1)	
酰胺A带		3317.60	3304.70	N-H伸缩振动
酰胺B带		2938.31	2933.00	C-H对称伸缩振动
酰胺I带	1640.21	1653.98	1652.99	C=O伸缩振动
酰胺II带	1546.87 1556.96	1551.74	1554.81	N-H弯曲振动 NH <sub>2</sub> 吸收峰
酰胺III带		1240.81	1241.96	C-N和N-H的平面振动或甘氨酸CH <sub>2</sub> 振动吸收
		1382.60	1337.18	CH <sub>2</sub> 弯曲振动
		1072.18		C-O伸缩振动

2.2.6 膜的X射线衍射分析 胶原蛋白膜、壳聚糖膜及其共混膜(C/Cts=3/1)的X射线衍射图谱见图6。胶原蛋白膜在7.6°和23.4°处有两个衍射峰,壳聚糖膜在13.0°和24.3°处有两个主要结晶峰<sup>[6,10]</sup>。若胶原蛋白和壳聚糖没有相互作用或相互作用很弱,共混膜中胶原蛋白和壳聚糖则有各自的结晶区和无定形区,衍射图谱将是各组分按共混比例的简单叠加<sup>[9]</sup>。而共混膜的衍射图谱与纯聚合物比较发生了较大变化,找不到属于胶原蛋白膜的衍射峰(7.6°和23.4°)和属于壳聚糖膜的衍射峰(13.0°),并且壳聚糖膜在24.3°的衍射峰由于胶原蛋白的加入变得更平,强度降低。共混膜衍射峰位置与强度较单一胶原蛋白膜和壳聚糖膜有较大的变化,从另一角度证明共混使胶原蛋白与壳聚糖分子间产生了较强的相互作用。

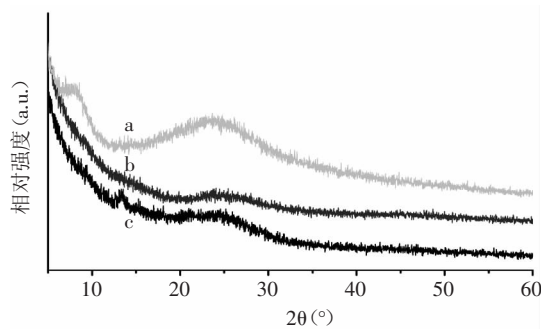


图6 鱼皮胶原蛋白-壳聚糖共混膜的X-RD图谱

Fig.6 The X-RD of silver carp skin collagen/chitosan blend film  
注: a: 胶原蛋白膜; b: 胶原蛋白壳聚糖共混膜(C/Cts=3/1);  
c: 壳聚糖膜。

2.2.7 膜的微观结构分析 胶原蛋白膜、壳聚糖膜及其共混膜(C/Cts=3/1)的扫描电镜图(SEM)见图7,在10000倍和5000倍下观察膜的表面形态和断面结构。电镜结果发现,胶原蛋白膜表面较为光滑、致密,没有折皱、凸起和气孔。膜断面结构较为粗糙,可以观察到一些小的孔洞和裂缝,这从微观上印证了胶原蛋白膜本身硬脆、易断的缺点。壳聚糖膜的表面和断面表现出光滑、连续、紧密的结构特征。壳聚糖和

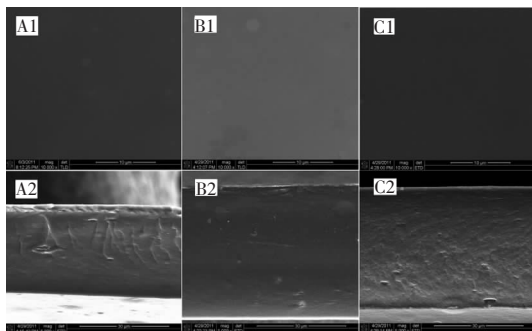


图7 鱼皮胶原蛋白-壳聚糖共混膜的SEM图谱

Fig.7 The SEM of silver carp skin collagen/chitosan blend film  
注: A1、B1、C1和A2、B2、C2分别是胶原蛋白膜、胶原蛋白壳聚糖共混膜(C/Cts=3/1)和壳聚糖膜的表面形态和断面结构。

胶原蛋白共混膜表面呈现均一、平整的结构,没有较大的孔洞或较宽的裂缝,断面结构变的更加紧密,小的孔洞和裂缝基本消失,说明壳聚糖和胶原蛋白在共混过程中没有发生相分离,反而通过一些反应使膜的微观结构更加紧凑,具有良好的相容性。共混膜微观结构的改变从而使膜的力学性能和阻水性能增强。

### 3 结论

利用不同多糖与鲢鱼皮胶原蛋白共混制备的复合膜中,壳聚糖/胶原蛋白共混膜的性能最好,保持较好的成膜性、透光率和机械强度。当胶原蛋白和壳聚糖比例为3:1时,共混膜的抗拉强度最大,水溶性和水蒸气透过率低于单一胶原蛋白膜,说明壳聚糖的加入有效克服了胶原蛋白膜本身的缺陷,改善了胶原蛋白膜的性能。通过红外光谱、X射线衍射和扫描电镜分析表明胶原蛋白和壳聚糖具有良好的相容性,不是简单的混合,两者之间存在相互作用,内部结构发生交联,得到稳定的复合膜。

### 参考文献

- [1] Luis M R, Ruben J H, Perry K W N, *et al.* Development and characterization of biodegradable/edible wheat protein films[J]. *Journal of Food Science*, 1997, 62(1): 160-162.
- [2] 王碧, 覃松, 崔秋兵. 胶原蛋白-壳聚糖-聚乙烯吡咯烷酮共混膜的结构及性能[J]. *中国皮革*, 2007, 36(3): 22-24.
- [3] Paschoalick T M, Garcia F T, Sobral P J A, *et al.* Characterization of some functional properties of edible films based on muscle proteins of Nile Tilapia[J]. *Food Hydrocolloids*, 2003, 17: 419-427.
- [4] 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: 492-501.
- [5] 陈丽, 李八方, 赵雪, 等. 可食性狭鳕鱼皮明胶-褐藻胶复合膜的性质与结构表征[J]. *食品工业科技*, 2009, 30(10): 275-278.
- [6] 陈丽, 李八方, 赵雪. 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.
- [7] Zhang J J, Duan R, Tian Y Y, *et al.* Characterisation of acid-soluble collagen from skin of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*)[J]. *Food Chemistry*, 2009, 116: 318-322.
- [8] 李联英. 几种主要淡水鱼胶原蛋白的制备及其特性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2004: 16-17.
- [9] 姚子昂, 韩宝芹, 刘伟治, 等. 壳聚糖-硫酸软骨素共混膜性质的研究[J]. *高技术通讯*, 2001(12): 18-23.
- [10] 党美珠, 李春美, 邹波. 草鱼鱼鳞胶原蛋白-壳聚糖共混膜的制备及其性能研究续[J]. *中国皮革*, 2010, 39(11): 15-18.
- [11] 余家会, 杜予民, 郑化. 壳聚糖-明胶共混膜[J]. *武汉大学学报: 自然科学版*, 1999, 45(4): 440-444.
- [12] Doyle B B. Nfrared spectroscopy of collagen and collagen-like polypeptides [J]. *Biopolymers*, 1975, 245: 11741-11745.