

胶原基材料及其流变性能研究进展

吴坤远^{1,2}, 郭泽斌¹, 施沈佳², 李剑瑛², 李玉霜², 陈俊德^{2,*}

(1. 福建农林大学食品科学学院, 福建福州 350002;

2. 自然资源部第三海洋研究所, 自然资源部海洋生物资源
开发利用工程技术创新中心, 福建厦门 361005)

摘要:胶原基材料是以胶原为基质的一类新型材料, 因其优良的性能被广泛应用于生物医学、食品、美容化妆等产业。在胶原基材料的生产过程中, 流变性能是评价其能否制备的重要指标, 对胶原基材料流变性能的研究是其规模化应用的关键。本文综述了交联剂、温度、浓度、pH、超声波等因素对胶原基材料流变性能的影响, 并总结了胶原基材料流变性能动力学模型的研究进展, 最后介绍了胶原基材料在食品领域的应用及其发展前景, 为胶原基材料的应用提供一定的理论指导和技术支撑。

关键词:胶原基材料, 流变性能, 动力学模型, 研究进展

Progress of Collagen-based Materials and Its Rheological Properties

WU Kun-yuan^{1,2}, GUO Ze-bin¹, SHI Shen-jia², LI Jian-ying², LI Yu-shuang², CHEN Jun-de^{2,*}

(1. College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;

2. Third Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Technical Innovation
Center for Utilization of Marine Biological Resources, Xiamen 361005, China)

Abstract: Collagen-based material is a new class of material based on collage, which is widely used in biomedical, food, cosmetic and other industries due to its excellent properties. In the production process of collagen-based materials, rheological properties are important indicators to evaluate whether it can be prepared. Therefore, the study of rheological properties of collagen-based materials is the key to its large-scale industrial application. In this paper, the effects of cross-linking agent, temperature, concentration, pH, ultrasonic wave and other factors on the rheological properties of collagen-based materials are reviewed. The research progress of the kinetic model of the rheological properties of collagen-based materials is summarized. Finally, the application and development prospects of collagen-based materials in the food field are introduced, which provides theoretical guidance and technical support for the application of collagen-based materials.

Key words: collagen-based materials; rheological properties; kinetic model; research progress

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2020)01-0335-07

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020.01.055

引文格式: 吴坤远, 郭泽斌, 施沈佳, 等. 胶原基材料及其流变性能研究进展[J]. 食品工业科技, 2020, 41(1): 335-340, 348.

胶原是一种天然高分子蛋白质, 主要存在于动物皮肤、肌腱、韧带、软骨及其他结缔组织中, 具有支撑器官和保护机体的功能, 也是组成细胞间质最重要的结构蛋白^[1]。胶原具有较好的生物相容性、高生物降解性、低免疫原性、止血性和促细胞生长等生物特性^[2], 具有巨大的生产开发潜力。但是, 天然胶原稳定性、力学性能、溶解性和机械性能较差, 在体内和环境中容易快速降解^[3], 使得胶原的应用发展受到了限制。胶原基材料是指以胶原为基材, 通过生物、化学以及物理等技术手段制造的一类新型材料。胶

原基材料改善了胶原的力学强度, 赋予了胶原多种性能, 使胶原更广泛地应用于生物医学、组织工程、食品、美容化妆品等领域^[4], 因此胶原基材料的发展受到了科学家的重视。

胶原基材料流变性能是胶原基材料在生产过程中, 受到外力而产生流动和变形, 表现出来的流动性质^[5]。在胶原基材料生产应用过程中, 胶原基材料的流变性能是决定其产品加工方式和产品稳定性最关键的因素。通过对胶原基材料流变性能的研究, 能够探索各因素诱导胶原基材料流变性能(如: 黏度、

收稿日期: 2019-04-15

作者简介: 吴坤远(1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 海洋生物资源开发, E-mail: yuzurhanyu@163.com。

* 通讯作者: 陈俊德(1979-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 海洋生物资源开发, E-mail: jdchen@tio.org.cn。

基金项目: 国家自然科学基金(41676129); 国家自然科学基金(41106149); 基本科研业务费(海三科 2019010)。

弹性模量(G')、粘性模量(G'')、复数黏度(η^*)、内耗($\tan\delta$)等的变化规律,并分析与之相对应的胶原基材料结构、流动状态的变化规律。在此基础上,可以将上述理论应用到胶原基材料管道运输、加工生产过程中,指导胶原基材料的生产应用^[6]。因此,本文主要讨论了胶原结构与胶原基材料流变性能的关系,分析了多种因素对胶原基材料流变性能的影响及各数学模型在胶原基材料流变性能方面的应用情况。

1 胶原结构与胶原基材料流变性能的关系

胶原具有独特的三螺旋结构,是由三条经过左手螺旋的肽链,再通过氢键链接后缠绕成牢固的右手螺旋结构^[7]。胶原的一级结构是指胶原亚基分子中氨基酸序列;胶原的二级结构是指肽链主链的局部空间结构,包括 α -螺旋、 β -折叠、 β -转角等二级结构;胶原的三级结构是指胶原分子中肽链盘曲折叠形成不同的空间结构^[8]。胶原经过生物、物理或化学等手段制备出胶原基材料,其结构上的变化会导致流变性能的变化。在胶原自由氨基数方面,如王廷彬^[9]的实验结果表明,不参与反应的自由氨基数量减少,会导致流变性能中弹性模量的减少。在胶原分子尺度方面,如Tian等^[10]的实验结果表明,交联后胶原直径增大,分子链间的纠缠增强,导致胶原基材料流动性减弱。在胶原微观结构方面,Lai等^[11]的实验结果表明,当胶原聚集体的缠绕逐渐减少,胶原分子开始容易运动,导致胶原基材料黏度明显降低。因此,研究人员只有充分阐明胶原基材料的结构和流变性能之间的关系,分析胶原基材料在加工或产业化生产中流体类型、分子形态和结构的变化规律,才能在胶原基材料运输、加工、产业化生产的过程中有效降低生产成本、提高产品质量。

2 胶原基材料的流变性能

对于胶原基材料这类大分子材料来说,流变性能是影响其产业化应用的最关键因素之一。在生产加工过程中,胶原基材料的流变性能通常表现为黏度、 G' 、 G'' 、 η^* 和 $\tan\delta$ 的变化,这些流变性能的变化关系到产品的质量性质和加工难易程度^[12],因此,本文从影响流变性能的因素、胶原基材料流变性能动力学模型等方面对胶原基材料的流变性能进行了综述。

2.1 胶原基材料流变性能的影响因素

影响胶原基材料流变性能的因素有很多,常见有交联剂、温度、浓度、pH、超声波、离子等,本文主要综述了上述各因素对胶原基材料流变性能的影响。

2.1.1 交联剂对胶原基材料流变性能的影响 交联剂是影响胶原基材料流变性能最主要的因素之一,交联剂可以在保证胶原本身三螺旋结构的基础上,改变胶原基材料的流变性,进而提高胶原基材料的力学性能和稳定性^[13]。近年来,常用的交联剂主要有醛类、亚胺类、京尼平等^[6]。

2.1.1.1 醛类交联剂 醛类交联剂可以与胶原进行交联,其原理是胶原上的氨基与醛类交联剂上的醛基结合,形成分子间交联,使胶原的三螺旋结构更加

稳定,增强了胶原基材料的机械强度和力学性能。其中戊二醛(GTA)是最早使用也是最常使用的一种交联剂,它能与胶原形成不溶于水的网状结构,且价格较为低廉,是一种良好的交联剂^[14]。李季衡等^[14]以GTA为交联剂对胶原进行了交联改性,并测量了GTA浓度对胶原基材料流变性能的影响,结果表明,交联后的胶原基材料的 G' 、 G'' 和 η^* 均随着GTA浓度的增加而增加。Tian等^[15]研究了GTA交联胶原溶液的流变性能,通过稳态剪切、动态扫描、触变环和蠕变试验表征了胶原基材料的流变性能,结果表明,该胶原基材料为典型的假塑性流体,且相同的剪切速率下,胶原基材料的黏度增加。然而,GTA具有较大的细胞毒性,且生物相容性差,会诱导细胞凋亡,引起一定程度的组织钙化,这些特性使得GTA在生物医学、组织工程和食品等领域的应用受到限制。

2.1.1.2 亚胺类交联剂 亚胺类交联剂中最常用的是碳化二亚胺(EDC)^[2],EDC中含有 $-N=C=N-$ 官能团,会先活化肽链上的羧基,生成中间产物酰胺和酯,然后再与肽链上的氨基反应生成酰胺键,从而发生交联反应^[16]。Safandowska等^[17]研究了EDC和N-羟基琥珀酰亚胺(NHS)处理的胶原的动态流变性能,实验结果表明,EDC/NHS交联后的胶原的 G' 在更广的温度范围都保持不变,说明胶原基材料具有更高的热稳定性;此外,从 $\tan\delta$ 峰值的变化情况进一步确证胶原基材料具有更高的热稳定性,且胶原基材料具有更好的粘弹性。Ushaa等^[18]研究了EDC/NHS交联胶原和L-赖氨酸存在时EDC/NHS交联胶原的流变性能。结果表明,不管L-赖氨酸是否存在,胶原基材料的剪切应力始终随着剪切速率的增加而增加;胶原基材料的黏度始终随剪切速率的增加而增加;经过EDC交联过的胶原基材料其良好的生物相容性不会降低,基本没有化学残留,毒性也较低,且可以大幅度增强胶原基材料的热稳定性,增强胶原基材料的粘弹性。然而,与其他交联方式相比,EDC抗酶解能力较低、交联改性率较低,且存在一定的钙化现象,使植入物变得脆弱易碎,缩短了植入物的使用期限^[19]。

2.1.1.3 京尼平类交联剂 相比于化学交联剂来说,天然交联剂具有细胞毒性低和生物相容性高的优点。如今常见的天然交联剂有京尼平、原花青素和茶多酚等^[20]。京尼平是近年来发现的一种性能良好的天然无毒多功能交联剂。京尼平与胶原发生反应,能够得到环烯醚萜类的氮化物,经过脱水形成芳香族单体,这一芳香族单体经过二聚作用,与胶原形成一个分子间和分子内的交联^[20-21]。Kanungo等^[22]研究了京尼平交联的胶原/聚乙烯醇(PVA)复合材料流变性能中黏度的变化,结果表明,交联前后复合材料的黏度均随PVA胶原比例的增加而减小,说明京尼平交联增加了胶原/PVA复合材料的黏度。Xu等^[23]研究了京尼平交联对胶原支架材料流变性能的影响规律,结果表明,胶原基材料的 G' 、 G'' 均随京尼平浓度的增大而增大,随着应变幅度的增加, G' 略有下降, G'' 增加。说明京尼平的交联增大了胶原支架材料的黏度。

2.1.2 温度对胶原基材料流变性能的影响 温度是决定胶原基材料的流变性能的重要因素。温度升高时,体系热运动能量增加,降低了胶原分子链段跃迁的阻力,使胶原分子热运动速度加快,导致胶原基材料的黏度降低。但当温度超过胶原的热变形温度时,胶原原有的三螺旋结构便会被破坏,胶原基材料原有的粘弹性会迅速降低^[24]。据海燕等^[25]研究了温度对胶原纤维溶胀液流变性能的影响,结果表明,胶原纤维溶胀液的表现黏度随温度的升高而下降,当温度上升到 36 ℃ 时,表现黏度急剧下降,说明此时三螺旋结构开始被破坏。温度升高,胶原纤维溶胀液分子量减小,表现为剪切黏度大幅度降低。朱亮等^[26]研究了温度对壳聚糖/胶原共混溶液流变性能的影响,结果表明,在 20~40 ℃ 的温度范围内,胶原基材料还表现出一定的假塑性流体现象,但已经出现了牛顿化趋势;当温度达到 40~50 ℃ 时,胶原基材料表现为牛顿流体,说明温度会影响胶原基材料流体类型的变化。Chen 等^[27]研究了温度对由 N-羧基琥珀酰亚胺活化的己二酸交联的胶原流变性能的影响,结果表明,在 20、30 ℃ 下,胶原基材料的 G' 、 G'' 和 η^* 没有显著的差异,但当温度升高到 40 ℃ 时,胶原基材料的 G' 、 G'' 和 η^* 变得失去规律性,此时胶原三螺旋结构被破坏。因此,在制备胶原基材料的过程中,应注意控制温度,避免破坏胶原基材料的三螺旋结构,使得流变行为变得无法预测,影响产品质量。

2.1.3 浓度对胶原基材料流变性能的影响 浓度对胶原的流变性能中的黏度有巨大的影响。随着胶原溶液浓度的增大,胶原分子间缠绕更加紧密,分子间摩擦力增大,受到外力作用后分子链段跃迁速度减慢,溶液的黏度增大,这种现象在胶原溶液浓度较大时更为明显^[28]。据海燕等^[25]研究了浓度对胶原纤维溶胀液流变性能的影响,结果表明,随着浓度的增大,胶原基材料的表现黏度随剪切速率增大降低的幅度增大,胶原基材料的剪切稀化现象增强,说明浓度的增大可以提高胶原基材料的表现黏度。Ju 等^[29]的实验结果表明,随剪切速率的增大,胶原基材料的 G' 、 G'' 和 η^* 均减小,溶液现出剪切稀化的现象。此外,胶原基材料的 G' 、 G'' 和 η^* 均随浓度的增加而增加,当浓度达到一定程度, $\tan\delta$ 很难再随剪切速率而变化,这是由于胶原基材料结构已经达到最大稳定程度,很难解开。故浓度的增大可以提高胶原基材料的黏弹性能。在加工制备胶原基材料的时候,应注意浓度的控制,浓度过大会导致胶原溶液黏度过大,产生似固体的弹性行为,浓度过低,不适于机械处理。

2.1.4 超声波对胶原基材料流变性能的影响 超声波是一种由高频机械振动在媒介中传播而形成的机械波,它的动力主要来源于空化作用^[30-31]。Zou 等^[32]研究了超声波辅助提取胶原 (UASC) 和酸溶性胶原 (ASC) 流变性能的变化规律,结果表明, UASC 的 G' 始终低于 ASC 的 G'' ,说明相较于天然胶原,超声使胶原基材料的结构更加松散;且 UASC 相较于 ASC 具有更大的弹性, UASC 更适合用于食品、化妆品、生

物医学材料领域。李妍花^[33]研究了经过不同处理胶原自组装形成的胶原凝胶的流变性能的变化,结果表明,超声处理后的胶原凝胶的 G' 小于未经超声处理的胶原凝胶的 G' ,说明超声处理会促进胶原凝胶的产生,导致胶原纤维的粒径随超声波频率的增大而减小;且胶原凝胶的 G' 始终大于 G'' ,说明胶原凝胶呈现弹性行为。Jiang 等^[34]研究了超声波对胶原纤维自组装过程的影响,实验结果表明,超声波处理的样品的 G' 和 G'' 模量均随着超声波功率的增加而降低,这表明经过超声波处理后胶基材料的粘弹性降低。因此,通过控制超声波处理时间和频率可以在保持原有三螺旋结构的情况下,减低胶原基材料的黏度,以便于胶原基材料的加工与生产。

2.1.5 离子对胶原基材料流变性能的影响 胶原分子是聚两性电解质,会受到分子间静电作用的影响,离子的加入会起到一定的静电屏蔽作用,从而改变胶原基材料的流变性能和其他理化性能。李宇龙^[35]的实验结果表明,当 $\text{pH} = 2$ 时,随着 NaCl 和 NaNO_3 浓度的增大,胶原基材料黏度降低,表明 NaCl 和 NaNO_3 会屏蔽分子间的静电作用;而在醋酸溶解的胶原基材料中,加大硫酸铬的浓度会导致胶原基材料黏度先减小后增大。当 $\text{pH} = 4$ 时,随着硫酸铬浓度的增大,胶原基材料的黏度呈现先增大后减小的趋势。当铬离子的浓度达到一定程度时又会产生屏蔽作用,导致胶原基材料黏度减小。Zhai 等^[36]研究了分别含有 Ac^- 、 Br^- 、 Cl^- 的离子液体对草鱼鱼皮胶原纤维流变性能的影响,结果表明,离子液体的加入可以有效提高草鱼鱼皮胶原纤维的粘弹性,拓宽胶原基材料的应用范围。郑翠^[37]研究了胶原在氯化胆碱· 2ZnCl_2 离子液体中的流变性能。实验结果表明,离子溶液/胶原溶液属于假塑性流体,且该胶原基材料的 G' 、 G'' 均随频率的增大而增大,当频率较低时,胶原基材料以黏性行为为主;当频率较高时,胶原基材料以弹性行为为主。离子液体作为一种溶剂,可使一些天然高分子材料溶解或再生,使生物能源更加高效的利用^[38]。通过对离子液体对胶原基材料流变性能影响的研究,可以为胶原基材料生产加工过程中溶剂的选择做出一定的理论指导,以更好地控制胶原基材料的流变性能。

2.1.6 pH 对胶原基材料流变性能的影响 体系 pH 对胶原溶液的流变性能具有一定的影响, pH 的改变会改变氨基酸侧链电荷分布,进而改变蛋白质之间的相互作用,从而改变胶原基材料的流变性能^[25]。Diamantides 等^[39]研究了不同 pH 对胶原生物聚合物流变性能的影响,结果表明,最大 G'_0 和 $\text{d}G'/\text{d}t$ 值发生在 $\text{pH} = 8$ 附近,并且比在生理 pH 范围内观察到的值大 2~3 倍,凝胶化前分子链的 G'' 和交叉时间随 pH 变化很小,说明凝胶化后的胶原基材料的 G'' 和胶原生物聚合物凝胶化过程中 G'' 的增长率高度依赖于 pH。Papadopoulou 等^[40]研究了 pH 对胶原水凝胶流变性能的影响,结果表明,不同 pH 的胶原水凝胶的 G' 、 G'' 和 $\tan\delta$ 基本相同,说明 pH 在 6~9 的范围内对胶原水凝胶流变性能的影响很小。Tenchurin 等^[41]的实验结果表明,可以通过控制乙酸浓度来控制胶原

分散体系的黏度,当乙酸浓度从3%增大到9%时,胶原分散体系的黏度降低,这是由于醋酸浓度升高导致了分散作用加强,胶原分散体系的浓度随之降低导致的。通过对 pH 对胶原基材料流变性能影响的研究,可以为以后胶原基材料生产过程中 pH 的选择提供一定的理论依据,并可以更好地控制胶原基材料的品质。

2.2 胶原基材料流变性能的动力学模型研究

科研工作者构建了一系列的动力学模型,用于阐述温度、浓度、剪切速率等因素对胶原基材料流变性能的影响,预测胶原基材料流变性能和流体性能的变化规律。目前主要用 Power law 模型、Carreau 模型、Cross 模型、Herschel-Bulkley 模型来描述胶原及胶原基材料的流变性能。

2.2.1 Power law 模型 Power law 模型^[42]又称为幂律模型,是目前研究胶原基材料流变性能应用最广泛的模型,模型公式如下所示:

$$\eta = K\gamma^{n-1}$$

式中, η 为黏度; γ 为剪切速率; K 为稠度系数; n 为流动指数。

式中 n 的数值表示了体系与牛顿流体偏离的程度:当 $n < 1$ 时,溶液为假塑性流体;当 $n = 1$ 时,溶液为牛顿流体;当 $n > 1$ 时,溶液为胀塑性流体。同一种胶原基材料,当剪切速率发生改变时, n 值也随之改变,通常剪切速率越大, n 值越小。但 Power law 模型一般适用于中等剪切速率范围,不能用于低速或高速的剪切速率,它只能近似地描述非牛顿流体的行为。

2.2.2 Carreau 模型 Carreau 模型^[42]最早由 Pierre Carreau 提出,模型公式如下所示:

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \times [1 + (\lambda\gamma)^2]^{(n-1)/2}$$

式中, η 为黏度; η_0 为 0 剪切黏度; γ 为剪切速率; n 为参数; η_{∞} 为剪切速率接近无穷大时的黏度; λ 为松弛时间。

与幂律模型相比,Carreau 模型可以预测剪切力为 0 时和剪切力无限大时的流体黏度,主要描述了材料黏度的变化,但 Carreau 模型的计算相比于其他模型更为复杂。

2.2.3 Cross 模型 Cross 模型^[42]和 Power law 模型 Carreau 模型都可以用来描述高分子聚合物熔体黏度与剪切速率的关系,模型公式如下所示:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (K\gamma)^n}$$

式中, η_0 为 0 剪切黏度; η_{∞} 为剪切速率接近无穷大时的黏度; γ 为剪切速率; n 为参数; K 为与体系结构剪切稳定性有关的系数。

与 Carreau 模型模型相比,Cross 模型形式更为简单,可以描述剪切速率为 0 时的流体黏度,也可用来描述剪切速率接近无穷大时的流体黏度。但 Cross 模型不能明确地对剪切速率较低时的牛顿区进行描述,严重影响了模型对流变性能拟合的精确度。

2.2.4 Herschel-Bulkley 模型 Herschel-Bulkley 模型是由 Winslow Herschel 和 Ronald Bulkley 于 1936 年提出的非牛顿流体的广义模型^[43],模型公式如下

所示:

$$\tau = \tau_0 + K\gamma^n$$

式中, τ 为剪切应力; τ_0 为屈服应力; γ 为剪切速率; K 为稠度系数; n 为流动特性指数,表示与牛顿流体的偏离程度。

Herschel-Bulkley 模型能模拟出体系的屈服应力,该模型适用于大多数具有剪切变稀特性的流体。

2.2.5 Arrhenius-type-equation 阿伦尼乌斯方程 (Arrhenius-type-equation)是由瑞典科学家阿伦尼乌斯于 1889 年提出的化学反应速率常数随温度变化关系的公式,可以很好地反应出温度对胶原基材料流变性能的影响。模型公式如下所示:

$$\eta = k_0 \exp(E_a/RT)$$

式中, η 为黏度; k_0 为常数; E_a 为活化能; R 为气体常数[8.314 J/(mol·K)]; T 为绝对温度。

该公式使用范围很广,但在使用阿伦尼乌斯公式的时候必须确定一个主要影响因素,因此并不是所有反应都符合阿伦尼乌斯公式。

2.2.6 各模型在生产加工中的应用 胶原基材料的加工生产过程,是一个集反应复杂性和结构多样性为一体的耦合体系,需要多种模型结合研究,才能真正反映胶原基材料产业化应用中的流变性质。据海燕等^[25]对不同温度的胶原纤维溶胀液的流变参数非回归线性方程进行了拟合,得出了相应的模型及参数,实验结果表明,Power law 模型可以很好地拟合胶原基材料的流变曲线。其中流动指数 n 均小于 1,说明胶原基材料溶胀液始终变现为假塑性流体,且随温度的增高,溶胀液的假塑性行为降低;随浓度的增大,假塑性行为增加,这对于进一步了解胶原基材料溶胀液及开发其应用有着重要意义。Duan 等^[44]发现 Power law 模型和 Carreau 模型可用来拟合胶原基材料的剪切应力,随着 NaCl 浓度的增大,Power law 模型中 n 值降低,这种趋势表明,假塑性流体特征增加, K 值变化与 n 值变化相反,与胶原基材料溶液中盐析效果相符;Carreau 模型中 η_0 值随着浓度的增大而降低,这一趋势与实验数据相符。Power law 模型和 Carreau 模型决定系数(R^2)都接近于 1,拟合程度良好。这些模型可以被应用于指导胶原基材料在药品、食品、化妆品和细胞培养中的生产。Li 等^[45]通过稳态剪切试验、动态频率扫描、蠕变试验和触变环实验研究了酰化胶原浓度对体系流变性能的影响,Carreau 模型表明,随着酰化胶原浓度的增加,网络结构变得更紧凑, η_0 值增加,表明酰化胶原的假塑性流体特征在较高浓度下增强;Cross 模型中的 η_0 和 K 值均随酰化胶原浓度的增加而增加,表明酰化胶原的假塑性行为增加。并且拟合程度表明 Carreau 模型和 Cross 模型拟均适用于拟合实验数据。通过对酰化胶原流变模型的研究,可以为今后胶原基材料在薄膜材料、海绵材料、纤维材料等方面的应用提供理论依据。Skočilas 等^[46]利用 Power law 模型和 Herschel-Bulkley 模型共同表示了环形狭缝中胶原的流动数学公式,在该实验中,胶原基材料表现出的粘弹性可以通过壁面剪切应力来表示,实验结果表明,Herschel-Bulkley 模型对壁面剪切应力有很好的拟合

程度。这些对胶原基材料与动力学模型的研究可被应用于血管移植物或胶原肠衣等方面。

在胶原基材料生产应用过程中,可以通过构建拟合程度高的各模型,利用该模型中各参数对流变性能进行预测,以便在管道运输、选择加工参数、设备的设计等方面给出一定的理论依据。

3 胶原基材料在食品领域的应用

随着人们环保意识的增强,传统的塑料食品包装材料引发的食品安全问题和环境污染问题愈加突出。胶原基食品包装材料具有高安全性、可食用性、全降解性和提高食品货架期的性能,成为了当前研究的热点,胶原基包装材料可分为:胶原保鲜膜、胶原海绵和胶原人造肠衣。

3.1 胶原保鲜膜

胶原保鲜膜是指以胶原为膜基质,结合其他食品级添加剂或增塑剂等物质制成的薄膜,具有阻隔水分、香味、氧气的作用^[47]。胶原保鲜膜具有一定的抑菌效果,可以减少肉制品、海鲜等生鲜产品水分的流失和脂质的氧化。阮一凡等^[48]利用鹅皮胶原和壳聚糖复合制备出了胶原/壳聚糖可食用复合膜,结果表明,该复合膜各项性能良好且具有良好的保鲜效果。葛尚英^[49]以鲢鱼鱼皮为原料添加月桂精油(CEO)和百里香精油(TEO)制备了可食性胶原蛋白抗菌膜 CEO/胶原膜和 TEO/胶原膜,又将 CEO 精油制成纳米脂质体以提高胶原膜的抗菌性,结果表明,CEO/胶原膜和 TEO/胶原膜的抗菌性能均随精油浓度的增大而增加,CEO/胶原膜的抗菌性强于 TEO/胶原膜,CEO 纳米脂质体/胶原膜相较于 CEO/胶原膜具有更加优秀的疏水性、抗菌保鲜性和一定的缓释作用,说明制备的 CEO 纳米脂质体/胶原膜可以作为良好的食品保鲜膜应用于食品包装方面。邵东旭等^[50]利用鱼鳞胶原和马铃薯淀粉复合制备具有抗菌活性的鱼鳞胶原复合膜,结果表明,复合膜对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和黑霉菌等致病菌具有抑菌效果,可以作为延长冷藏鱼肉货架期的包装材料。

3.2 胶原海绵

现如今,国内外对胶原海绵的应用范围多在生物医学领域,几乎没有应用在食品包装方面的报道。刘迪^[51]利用猪跟腱胶原与甘油混合,制备胶原海绵材料,结果表明,胶原海绵可以吸附果蔬成熟过程中释放的乙烯,延缓果蔬衰老速度;且海绵材料具有一定的缓冲能力,可以减少果蔬在运输过程中的机械损伤。但胶原海绵作为果蔬材料成本过高,仍需开发价格更低廉的胶原基材料。

3.3 胶原人造肠衣

胶原基材料是制备人造肠衣的优良原料,在加热时,胶原肠衣的热收缩率与肉制品几乎是相同的,且良好的口感和优良的性状使胶原基材料成为人造肠衣材料的首选^[52]。秦溪^[53]研究了戊二醛交联后鱼皮胶原与聚乙烯醇共混溶液制成的胶原肠衣性能的变化,结果表明,该胶原基材料各项性能均与市售的商业肠衣相比无明显差别,且更适合用作烘烤类或烟熏类香肠的肠衣。王薪宇^[54]将天然肠衣废弃物作

为原料制成胶原团,再用戊二醛作为交联剂制成人工肠衣,测量对比其理化性质,结果表明,直接用胶原团制备的人造肠衣强度更高,成膜更为均匀,是良好的人造肠衣材料。Long 等^[55]研究了纤维纳米晶体(CNCs)作为增强纳米填料,通过传统挤出方法将其添加到胶原中制成胶原肠衣,并研究了 CNCs 的添加对胶原肠衣的影响,结果表明,CNCs 的添加可以增加胶原肠衣的透光率、阻隔性、拉伸强度、热稳定性和杨氏模量,制备出的 CNCs/胶原肠衣是一种可以防止肉制品脂质氧化和失水的优良人造肠衣。

由此可知,胶原基材料具有广阔的市场前景,但目前仍处于起步阶段,需要研究人员进一步开发。

4 结论与展望

近年来,胶原及胶原基材料因其独特的生物性能在各个领域都得到了广泛的应用。目前,国内外研究人员在胶原基材料流变特性领域已取得了丰硕的研究成果,但仍存在许多问题,如:对胶原基材料流变性能、功能和微观结构的关系的研究不够透彻,致使胶原基材料在各领域中得不到充分的利用;对胶原基材料流变性能的动力学模型的研究不够深入,无法精准反映胶原基材料生产过程流变性能的变化规律,影响了胶原基材料的质量和产量。针对上述在胶原基材料流变性能研究方面存在的问题,应深入研究流变性能与胶原基材料结构和功能方面的关系,挖掘胶原基材料新功能,拓展胶原基材料的应用领域;将动力学模型进一步应用于胶原基材料生产加工过程中,并构建描述性更高的、计算更简便的动力学模型和分子动力学模型,以模拟胶原基材料生产应用过程中流变性能的变化,为胶原基材料的产业化应用做出指导^[56]。

参考文献

- [1] Li D S, Gao Y L, Wang Y Z, et al. Evaluation of biocompatibility and immunogenicity of micro/nanofiber materials based on tilapia skin collagen [J]. Journal of Biomaterials Applications, 2019, 30(8): 1118-1127.
- [2] 蒋挺大. 胶原与胶原蛋白[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [3] 陈珂, 王学川, 李伟, 等. 缩水甘油醚交联改性胶原蛋白施胶剂的制备及其性能[J]. 陕西科技大学学报, 2018, 36(6): 30-35.
- [4] Caddeo S, Belmonte M M, Cassino C, et al. Newly-designed collagen/polyurethane bioartificial blend ascoating on bioactive glass-ceramics for bone tissue engineering applications [J]. Materials Science & Engineering: C, 2018, 96: 218-233.
- [5] 陈克复. 食品流变学及其测量[M]. 北京: 轻工业出版社, 1989.
- [6] 田少君, 雷继鹏, 孙阿鑫. 大豆蛋白的流变特性及其粘度的数学模型研究[J]. 中国粮油学报, 2005, 20(2): 53-56.
- [7] Tsai S J, Chen M H, Lin H Y, et al. Pure type-1 collagen application to third molar extraction socket reduces postoperative pain score and duration and promotes socket bone healing [J]. Journal of the Formosan Medical Association, 2018, 118(1):

481-487.

[8] Arumugam G K S, Sharma D, Balakrishnan R M, et al. Extraction, optimization and characterization of collagen from sole fish skin [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2018, 9: 19-26.

[9] 王廷彬. 改性胶原蛋白的研究 [J]. *河南科技*, 2013 (22): 63-64.

[10] Tian Z H, Li C H, Duan L, et al. Physicochemical properties of collagen solutions cross-linked by glutaraldehyde [J]. *Connect Tissue Research*, 2014, 55 (3): 239-247.

[11] Lai G L, Li Y, Li G Y. Effect of concentration and temperature on the rheological behavior of collagen solution [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2008, 42: 285-291.

[12] 段炼, 薛宇, 李国英. 天然胶原的稳态流变性能和数学模拟 [J]. *功能材料*, 2010, 41 (12): 2068-2071.

[13] 周磊. 生物材料用胶原蛋白的交联及其表征 [D]. 成都: 四川大学, 2005.

[14] 李季衡, 李洋, 李国英. 戊二醛对胶原溶液热稳定性的影响 [J]. *皮革科学与工程*, 2009, 19 (1): 14-17, 26.

[15] Tian Z H, Lian D, Wu L, et al. Rheological properties of glutaraldehyde - crosslinked collagen solutions analyzed quantitatively using mechanical models [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2016, 63: 10-17.

[16] Wissink M J, Beemink R, Pieper J S, et al. Binding and release of basic fibroblast growth factor from heparinized collagen matrices [J]. *Biomaterials*, 2001, 22 (16): 2291-2299.

[17] Safandowska M, Pietrucha K. Effect of fish collagen modification on its thermal and rheological properties [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2013, 53: 32-37.

[18] Ushaa R, Sreeramb K J, Rajarama A. Stabilization of collagen with EDC/NHS in the presence of L-lysine: A comprehensive study [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, 90: 83-90.

[19] 陈一宁, 但年华, 但卫华. 碳化二亚胺在胶原改性中的应用 [J]. *皮革科学与工程*, 2015, 25 (6): 16-22.

[20] 孙春彦, 韩冰, 张彦聪. 京尼平研究现状 [J]. *黑龙江科技信息*, 2015 (11): 98.

[21] Sung H W, Chang Y, Chiu C T, et al. Mechanical properties of a porcine aortic valve fixed with a naturally occurring crosslinking agent [J]. *Biomaterials*, 1999, 20 (19): 1959-1772.

[22] Kanungo I, Fathima N N, Rao J R, et al. Hydration dynamics of collagen/PVA composites: Thermoporometric and impedance analysis [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 140: 357-364.

[23] Xu B, Chow M J, Zhang Y H. Experimental and modeling study of collagen scaffolds with the effects of crosslinking and fiber alignment [J]. *International Journal of Biomaterials*, 2011 (12): 172389.

[24] Zhang Z K, Li G Y, Shi B. Physicochemical properties of collagen, gelatin and collagen hydrolysate derived from bovine limed liver split wastes [J]. *Journal of the Society of Leather*

Technologists and Chemists, 2006, 90: 23-28.

[25] 琚海燕, 刘萌, 但卫华, 等. 胶原纤维溶胀液的流变特性研究 [J]. *功能材料*, 2014, 45 (11): 11110-11114.

[26] 朱亮, 闻获江. 壳聚糖/胶原蛋白共混溶液的流变性能研究 [J]. *中国皮革*, 2009, 38 (3): 12-14, 26.

[27] Chen Y H, Zhang M, Li W T, et al. Properties of alkali-solubilized collagen solution crosslinked by N-hydroxysuccinimide activated adipic acid [J]. *Korea - Australia Rheology Journal*, 2011, 23 (1): 41-48.

[28] Yoshimura K, Terashima M, Hozan D, et al. Preparation and dynamic viscoelasticity characterization of alkali-solubilized collagen from shark skin [J]. *Animal Science Journal*, 2000, 70 (4): 227-234.

[29] Ju H Y, Liu M, Dan W H, et al. Dynamic rheological property of type I collagen fibrils [J]. *Journal of Mechanics in Medicine and Biology*, 2013, 13 (6): 1340015.

[30] Knorr D, Zenker M, Heinz V, et al. Applications and ultrasonics in food potential of processing [J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2004, 15 (5): 261-266.

[31] Povey M J W. Ultrasonics of food [J]. *Contemporary Physics*, 1998, 39 (6): 467-478.

[32] Zou Y, Wang L, Cai P P, et al. Effect of ultrasound assisted extraction on the physicochemical and functional properties of collagen from soft-shelled turtle calipash [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, 105: 1602-1610.

[33] 李妍花. 鸡爪皮胶原蛋白提取、自组装和消化特性研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2017.

[34] Jiang Y, Wang H B, Deng M X, et al. Effect of ultrasonication on the fibril-formation and gel properties of collagen from grass carp skin [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2016, 59: 1038-1046.

[35] 李宇龙. 盐对胶原溶液粘度行为的影响 [D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2013.

[36] Zhai Z W, Wang H B, Wei B M, et al. Effect of ionic liquids on the fibril-formation and gel properties of grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) skin collagen [J]. *Macromolecular Research*, 2018, 26 (7): 609-615.

[37] 郑军. 胶原蛋白在离子液体中的溶解性及溶液流变性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.

[38] Biswas A, Shogren R L, Stevenson D G. Ionic liquids as solvents for biopolymers: Acylation of starch and zein protein [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 66 (4): 546-550.

[39] Diamantides N, Wang L, Puijsma T, et al. Correlating rheological properties and printability of collagen bioinks: The effects of riboflavin photocrosslinking and pH [J]. *Biofabrication*, 2017, 9 (3): 034102.

[40] Papadopoulou A, Rizos E, Aggeli A. Rheological and morphological investigation of renatured collagen nanogels in physiological-like solution conditions [J]. *Materials Today - Proceedings*, 2016, 3 (3): 875-888.

[41] Tenchurin T K, Belousov S I, Kiryukhin Y I, et al. Control on rheological behavior of collagen I dispersions for efficient

(下转第 348 页)

oil-in-water emulsions: Whey protein, gum arabic, and modified starch[J]. Journal of Food Science, 2011, 76(1): E165-E172.

[55] 曾庆晗, 马培华, 邵克东等. 不同乳化剂对姜黄素乳液理化稳定性的影响[J]. 核农学报, 2019, 33(2): 330-336.

[56] Wu M H, Yan H H, Chen Z Q, et al. Effects of emulsifier type and environmental stress on the stability of curcumin emulsion[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2017, 38(10): 1375-1380.

[57] 刘妍, 雷黄媛, 陈薪竹, 等. W/O/W 型多重乳状液的稳定性及其在食品加工中的研究应用进展[J]. 农产品加工: 学刊, 2013(3): 35-38.

[58] 吕沛峰, 王迪, 高彦祥, 等. 食品功能因子传递系统——双层乳液研究进展[J]. 食品科学, 2018, 39(21): 285-292.

[59] Aditya N P, Aditya S, Yang H, et al. Co-delivery of hydrophobic curcumin and hydrophilic catechin by a water-in-oil-in-water double emulsion[J]. Food Chemistry, 2015, 173: 7-13.

[60] Silva H D, Beldíková E, Poejo J, et al. Evaluating the effect of chitosan layer on bioaccessibility and cellular uptake of curcumin nanoemulsions[J]. Journal of Food Engineering, 2019, 243: 89-100.

[61] Li J, Hwang I C, Chen X, et al. Effects of chitosan coating on curcumin loaded nano-emulsion: Study on stability and *in vitro* digestibility[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 60: 138-147.

[62] Pan Y, Xie Q T, Zhu J, et al. Study on the fabrication and *in vitro* digestion behavior of curcumin-loaded emulsions stabilized by succinylated whey protein hydrolysates[J]. Food Chemistry, 2019, 287: 76-84.

(上接第 340 页)

electrospinning[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2018, 107(2): 312-318.

[42] 周持兴. 聚合物流变实验与应用[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2003.

[43] Herschel W H, Bulkley R. Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen[J]. Kolloid-Zeitschrift, 1926, 39(4): 291-300.

[44] Duan L, Li J, Li C, et al. Effects of NaCl on the rheological behavior of collagen solution[J]. Korea-Australia Rheology Journal, 2013, 25: 137-144.

[45] Li C H, Duan L, Tian Z H, et al. Rheological behavior of acylated pepsin-solubilized collagen solutions: Effects of concentration[J]. Korea-Australia Rheology Journal, 2015, 27(4): 287-295.

[46] Skočilas J, Žitný R, Štanc J, et al. Rheological properties of collagen matter predicted using an extrusion rheometer[J]. Journal of Texture Studies, 2016, 47(6): 514-522.

[47] Jiménez A, Fabra M J, Talens P, et al. Effect of lipid self-association on the microstructure and physical properties of hydroxypropyl-methylcellulose edible films containing fatty acids[J]. Carbohydrates Polymers, 2010, 82: 585-593.

2019, 287: 76-84.

[63] 冯涛, 曾小兰, 王珂, 等. 短链葡聚糖-姜黄素纳米乳液的制备及结构表征[J]. 农业工程学报, 2019, 35(1): 303-309.

[64] 匡建. Gemini 表面活性剂微乳液制备及对姜黄素的包载研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2018.

[65] Silva H D, Poejo J, Pinheiro A C, et al. Evaluating the behaviour of curcumin nanoemulsions and multilayer nanoemulsions during dynamic *in vitro* digestion[J]. Journal of Functional Foods, 2018, 48: 605-613.

[66] Li J, Hwang I C, Chen X, et al. Effects of chitosan coating on curcumin loaded nano-emulsion: Study on stability and *in vitro* digestibility[J]. Food Hydrocolloids, 2016, 60: 138-147.

[67] 杨梅, 张景劼, 王红, 等. 姜黄素纳米乳的体内药理学研究[J]. 华西药学杂志, 2016, 31(2): 174-177.

[68] 雷婷婷, 张景劼, 张雪, 等. 姜黄素新型纳米乳药理学与生物等效性研究[J]. 食品与生物技术学报, 2018, 37(2): 146-152.

[69] Shen P, Zhang R, McClements D J, et al. Nanoemulsion-based delivery systems for testing nutraceutical efficacy using *Caenorhabditis elegans*: Demonstration of curcumin bioaccumulation and body-fat reduction[J]. Food Research International, 2019, 120: 157-166.

[70] 张保军, 李春林. 天然姜黄素及其在果蔬饮料中的应用[J]. 饮料工业, 2002(6): 38-40.

[71] Wang X, Jiang Y, Wang Y W, et al. Enhancing anti-inflammation activity of curcumin through O/W nanoemulsions[J]. Food Chemistry, 2008, 108(2): 419-424.

[48] 阮一凡, 朱静静, 潘道东, 等. 鹅皮胶原蛋白/壳聚糖复合膜理化性质和保鲜效果[J]. 食品科学, 2019, 40(1): 263-269.

[49] 葛尚英. 鲑鱼皮胶原蛋白抗菌活性膜的制备及性能研究[D]. 福州: 福州大学, 2014.

[50] 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.

[51] 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.

[52] 雷亚君, 唐亚丽, 卢立新. 鱼类胶原蛋白在包装中的应用进展[J]. 包装工程, 2014, 35(13): 43-50.

[53] 秦溪. 鱼皮胶原为基质的胶原蛋白肠衣的制备及其性能研究[D]. 南宁: 广西大学, 2015.

[54] 王薪宇. 利用天然废次肠衣制备人造水解胶原肠衣膜的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.

[55] Long K Y, Cha R T, Zhang Y P, et al. Cellulose nanocrystals as reinforcements for collagen-based casings with low gas transmission[J]. Cellulose, 2018, 25(1): 463-471.

[56] Chen J D, Li L, Yi R Z, et al. Extraction and characterization of acid-soluble collagen from scales and skin of tilapia (*Oreochromis niloticus*)[J]. LWT-Food Science and Technology, 2016, 66: 453-459.