

鱼皮胶原蛋白研究进展

吴丹 康怀彬 肖枫

(河南科技大学食品与生物工程学院 河南洛阳 471003)

摘要: 主要简述了鱼皮胶原蛋白的特性, 以及鱼皮胶原蛋白在食品、化妆品、生物制品等方面的应用。目前对于鱼皮利用的研究则主要集中在鱼皮胶原蛋白的提取、胶原肽制品。随着研究的进一步深入, 鱼皮作为一种水产加工的下脚料必将得到更加充分的利用。

关键词: 鱼皮; 胶原蛋白; 提取; 应用

Abstract: The properties of fish skin collagen were reported in this paper. Besides it introduced that fish skin collagen were utilized in food industry, cosmetics and biological products etc. The utilization of fish skin focused on extraction of collagen, functional peptides products. Fish skin by-product of fish processing can be used more sufficiently as the study goes on.

Keywords: Fish skin; Collagen; Extraction; Utilization

国内外大量研究表明鱼皮中含有丰富的胶原蛋白, 胶原蛋白水解后, 具有一定的生理功能特性, 鱼皮胶原蛋白作为一种天然的高分子化合物, 具有一定的凝胶性, 高度分散性, 低黏度性, 吸水性及乳化性等。随着我国水产加工业的发展, 越来越多的水产废弃物如鱼皮、鱼鳞等产生。如能从这些废弃物中提取胶原蛋白加以利用, 可促进水产加工废弃物的综合利用, 减少环境污染, 获得更安全的胶原蛋白。

1、鱼皮胶原的特性

胶原是蛋白质中的一种, 英文名“collagen”, 由希腊文演化而来。胶原是一种白色、不透明、无支链的纤维蛋白质, 它主要存在于动物的皮、骨、软骨、牙齿、肌腱、韧带和血管中, 是结缔组织极

重要的结构蛋白质, 起着支撑器官、保护机体的功能^[1]。对于鱼类而言, 除上述部位外, 还有鳞, 鳍, 鳃等部位也含有胶原。

鱼皮的蛋白质含量较鱼体的其他部位高^[2], 其胶原含量最高可占其蛋白质总量的80%以上, Takeshi等^[3]人的研究表明: 在日本鲈鱼中, 鱼皮、鱼骨、鱼鳍中的胶原含量分别为51.4%, 49.8%, 41.6%(干基)。鱼皮胶原蛋白与哺乳类动物皮的胶原蛋白相比, 在I型胶原蛋白(鱼肉中主要胶原蛋白)性质上具有若干特异性^[2]。

1.1 鱼皮中的胶原纤维即使在低温下也易溶于中性盐溶液或稀酸, 比较易于调制可溶性胶原溶液。

1.2 鱼类胶原的热稳定性比较低, 并呈现有鱼的种特异性。这是因为胶原的热稳定性与全部亚氨基酸(脯氨酸+羟脯氨酸), 尤其是羟脯氨酸含量之间存在正的相关性。且暖水性鱼类的热收缩温度(Ts)及羟脯氨酸高于冷水性鱼类。

1.3 硬骨鱼类的胶原, 一般由3条异种 α 链所形成的单一型杂分子 $\alpha 1(I) \alpha 2(I) \alpha 3(I)$ 组成。

2、鱼皮胶原蛋白的研究及应用

2.1 鱼皮胶原蛋白的提取

胶原蛋白的制备方法根据不同的原料而多种多样。水产动物中胶原蛋白的提取方法简单的说可以分为四种: 即热水浸提、酸法浸提、碱法浸提与酶法浸提等。其基本的原理都是根据胶原蛋白的特性改变蛋白质所在的外界环境, 把胶原蛋白从其他蛋白质中分离出来, 在实际的提取过程中它们之间有结合。P.Montero等^[4]报道, 样品匀浆后用乙酸或柠檬酸溶胀, 放在热水(40~42℃)中浸提, 即可得到胶原蛋白的水溶液; 酸法浸提所用的酸大多数的研究集中于乙酸抽提, 但要生产食品级

的胶原,柠檬酸因不产生颜色和异味得以广泛应用,酸法浸提时样品经前处理、匀浆后,在低温下用酸浸提,离心即可得酸溶性胶原蛋白(ASC)。碱法提取胶原蛋白,一般的是把样品匀浆后,用NaOH浸提,M.Yata等^[5]报道,用NaOH溶液多次溶胀后,再离心提取;酶法提取时采用胃蛋白酶、木瓜蛋白酶和胰蛋白酶等水解,得到胃蛋白酶促溶性胶原蛋白(PSC)。

中国海洋大学研制一种用鱼皮生产胶原蛋白肽工艺,该工艺将鱼皮洗净浸入稀碱水(NaOH或NaHCO₃)中去除其杂蛋白,用醋酸水溶液溶解胶原蛋白后加食品酶和风味酶水解,使胶原蛋白形成小分子肽,经除苦、脱色、浓缩、干燥,即制成胶原蛋白肽。中国海洋大学将鱼皮胶原蛋白放入磷酸缓冲溶液中,加入菠萝蛋白酶进行酶解,灭酶后用碱调pH至7.0~8.0,再加入Alcalase碱性蛋白酶酶解、灭酶、冷却至常温,冻干后制得降血压活性肽。四川大学开发涉及一种未变性天然鱼胶原制备法,以鱼皮为原料,在醚或与水混合的非离子表面活性剂溶液中浸泡5~24h,过滤后用EDTA溶液搅拌处理24~48h。在过滤后沉渣中加入蛋白酶,用pH=2~4酸调节与搅拌,在离心过滤得到的胶原溶液中加入NaCl盐析,经膜透析反复处理得到高纯度的未变性天然鱼胶原蛋白液。中科院上海有机所发明通过碱溶液处理深海鱼皮,再利用限制性酶解法处理鱼皮,净化酶解上清液即可降解生物相容性的鱼皮胶原蛋白。该方法制得的鱼皮胶原蛋白纯度高,细胞相容性好,制备成本低,适合组织工程用材料。日本专利JP2001200000公开了从海洋生物鲑鱼鱼皮中提取胶原蛋白的制备方法,先对鱼皮进行脱脂脱尿酸法处理,然后进行蛋白酶酶解、过滤、脱色、精滤、浓缩、灭菌干燥制得胶原蛋白粉。美国专利US2002164681提及从鱼皮、猪或牛皮中,采用蛋白酶酶解法提取制备胶原质,其中蛋白酶可选用木瓜蛋白酶、链霉蛋白酶等,经脱脂脱磷、酸处理后可得到生物相容性好的鱼皮胶原蛋白。

2.2 鱼皮胶原蛋白的应用

鱼皮胶原蛋白的利用是根据胶原蛋白的功能性和鱼皮胶原的特性展开的。目前,胶原蛋白已广泛用于食品工业、日用化学品工业、医药工业、生物合成及胶原修饰等领域。

2.2.1 在食品工业中的应用

胶原蛋白及其降解产物(胶原多肽)被作为众多功能性食品和蛋白饮料的原料。如:鲑鱼皮明胶的丝氨酸含量较高,磷酸化后的鲑鱼明胶有促进人体钙吸收的效果,可用作老年人的保健食品^[6]。赵玉红等^[7]将鲑鱼副产物(鱼头,鱼皮和鱼骨刺)中的蛋白质加酶水解,得到的水解产物易利用、易吸收,可广泛应用于临床营养、老年人保健食品和运动员营养食品。胶原蛋白粉可直接加入肉制品,提高产品的蛋白质含量,在适量范围内添加到肉类灌肠中,能明显增强肉制品弹性和切片性。

2.2.2 在化妆品中的应用

胶原蛋白在化妆品方面有如下功效:(1)营养性。可以补充皮肤层所需的养分,改善皮肤细胞生存环境和促进皮肤组织的新陈代谢,增强循环,达到滋润皮肤延缓衰老、美容、消皱、养发的目的;(2)修复性。胶原蛋白具有独特的修复功能,胶原蛋白和周围组织的亲和性好,从而具有修复组织的功能;(3)保湿性。天然保湿因子是保持皮肤水分的重要物质,其主要成分是甘氨酸、羟脯氨酸、丙氨酸、天门冬氨酸、丝氨酸等游离的氨基酸。另外,胶原分子外侧亲水基团羧基和羟基等的大量存在,使胶原分子极易与水形成氢键,因此胶原蛋白及多肽具有良好的保水保湿性能;(4)配伍性。胶原蛋白可以起到调节和稳定pH值,稳定泡沫,乳化胶体的作用,同时,作为一种功能性成分在化妆品中可以减轻各种表面活性剂、酸、碱等刺激性物质对毛发、皮肤的损害;(5)亲和性。胶原蛋白对皮肤和头发表面的蛋白质分子有较大的亲和力,胶原蛋白主要通过物理吸附与皮肤和头发结合,能耐漂洗处理^[8]。可利用鱼皮胶原的高度可溶性、亲水性、乳化性等性质,用于生产美容护肤品。哺乳动物皮肤胶原的溶解性较低,经稀酸处理后得到的酸溶性胶原蛋白含量低。而鱼皮经稀酸处理后,得到的酸溶性胶原蛋白含量占总胶原的比例相当高。所以,较之哺乳动物,从鱼皮中提取可溶性胶原蛋白用于生产化妆品可简化工艺,节约成本^[6]。

2.2.3 在生物制品方面的应用

由于胶原蛋白是一组结构相似且十分丰富的动物蛋白质,由于具有较弱的抗原性、优越的生物相容性和生物降解安全性,将逐渐成为一种理想的生物材料应用于医药工业、临床医学和临床治

疗中。胶原膜可为表皮细胞的迁移、增殖铺垫支架,并提供了良好的营养基础,有利于上皮细胞的增殖修复,因此适合于创面的愈合和烧伤的修复、整形、美容、神经再生,以及血管瓣膜手术。鱼皮胶原蛋白,特别是深海鱼皮胶原蛋白,由于鱼的体温低,胶原蛋白的变性温度相当低,不象牛皮胶原蛋白那样限制细胞的增殖^[4]。而且有实验表明它能促进细胞的粘着和增殖,不会诱发细胞的癌化^[9]。

3、国内外鱼皮胶原蛋白研究现状

在这一领域,日本人做了很多的研究^[10,11,12,13,14],而且很深入。包括不同类型胶原的提取方法、胶原的特性,现在主要集中于研究从胶原中提取活性肽,这也是目前这一领域的研究热点。其次是以 Montoro^[15]为代表的西班牙人,他们主要研究了提取条件,如不同的酸对提取的影响,以及不同的条件如 pH、盐的浓度对胶原特性的影响。同时还进行了胶原的特性研究,如 Td、Ts、粘度等。韩国人^[16,17]则直接从研究提取生理活性肽开始,他们已经得到了 ACEI,而且工艺过程也比较完善。

目前,国内外不少专家应用不同方法对鱼皮胶原的提取利用进行研究。近几十年来,随着人们对水产资源认识的提高,以及现代生物技术发展及在水产品加工业中的应用,使具有生物功能的低分子活性肽的开发成为水产品高值化利用领域的研究热点。

自 1979 年日本学者大岛等确认明胶的多肽具有降血压作用以来,相继有许多研究表明胶原多肽具有很多生理功能,特别是最近的一些报道表明胶原多肽能最大程度地发挥出胶原的各种功能。其营养及生理功能主要有以下几方面:(1)蛋白质消化吸收率几乎达 100%;(2)保护胃黏膜以及抗溃疡作用;(3)抑制血压上升作用,促进骨形成作用;(4)促进皮肤胶原代谢作用;(5)其它还有对关节炎等胶原病具有很好的预防及治疗作用^[18]。由日本合成化学公司和京都大学农业部吉川正明助教授共同研制开发的 ACE 抑制肽类已开发成功,它是由东方狐鲣鱼水解物中分离而得到的产物。现已证实,在东方狐鲣鱼水解物的复合肽中有 10 余种肽具有 ACE 阻碍活性,它们被认为是目前外源性 ACE 抑制肽中活性最强的肽类,现已用兔证实了该肽类对 ACE 的强抑制作用,该肽类混合物有降低血

压作用^[19]。有报道^[20]将青鱼用酶处理,所得到的活性肽有抑制血小板凝结、抗肿瘤、提高免疫性等多种生理功能,可应用于保健食品和调味料中;由沙丁鱼肉水解得到的沙丁鱼肽具有降血压作用。

4、前景展望

我国是拥有 4000 多 km 海岸线的国家,但我国的水产品加工研究滞后,尤其是水产加工废弃物利用较少。来源于水产动物的胶原蛋白在许多方面明显优于猪、牛皮胶原蛋白,比如低抗原性、低过敏性、分子结构较脆弱导致酶解较容易等。目前,我们所做的研究主要集中在从水产废弃物中提取具有各种生理功能的低分子肽,以用于食品和医药。开发利用水产加工废弃物的胶原蛋白,利用先进的现代生物技术,开发胶原多肽,生产具有各种生理功能的活性肽,将对水产业的发展提供广阔的前景。

参考文献

- [1] 蒋挺大,张春萍.胶原蛋白[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [2] 鸿巢章二,桥本周久.水产利用化学[M].北京:中国农业出版社,1994,269.
- [3] Takeshi.Isolation of collagen from fish waste material—skin, bone and fins[J].Food Chemistry,2000(68):277~281.
- [4] P.Montero.Extracting Conditions for Megrim Skin Collagen Affect Functional Properties of the Resulting Gelatin[J].Food Chemistry and Toxicology,2000,65:(3)434~437.
- [5] M.Yata.Identification and Characterization of Molecular Species of Collagen in Fish Skin[J].Food and Toxicology,2001(66):247~251.
- [6] 傅燕凤,沈月薪.浅谈鱼皮胶原蛋白的利用[J].食品研究与开发,2004,(4):16~18.
- [7] 赵玉红,孔宝华,张立钢.酶解鲢鱼副产物中蛋白质制备含肽运动饮料[J].食品工业,2003(2):24~25.
- [8] 陈冬英.胶原蛋白与化妆品.香料香精化妆品,2001(6):18~19.
- [9] JP910 246[P].
- [10] Shigeru kimura,Xiao Ping Zhu,Risako Matsui.Characterization of fish muscle typeicollagen[J].Food Science,1988,53(5):1315~1318.
- [11] Takeshi.Isolation of collagen from fish waste material—skin, bone and fins[J].Food Chemistry,2000(68):277~281.