

综合利用

猪皮中胶原蛋白的提取及其应用

李开雄 赵志远 刘 霞 (新疆石河子大学食品科学系, 832003)

随着人类社会的不断发展, 世界肉类生产也不断地发生着变化。据统计, 世界肉类总产量从1991年的179.2百万吨上升到1993年184.2百万吨, 其中牛肉总产量略有下降, 羊肉持平, 猪肉产量明显上升。发达国家肉类总产量略有下降, 发展中国家则有明显上升的趋势。这也说明肉类生产在发展中国家有着潜在的发展优势。见表1。

表1 世界肉类总产量 (单位: 百万吨)

分 类	1991 年	1992 年	1993 年
世界肉类总产量	179.2	180.9	184.2
牛	54.1	53.3	52.8
羊	9.9	9.8	9.9
猪	70.6	71.6	73.8
禽	41.1	42.6	44.2
其他肉类	3.6	3.6	3.6
发展中国家肉类总产量	76.0	80.0	83.6
牛	19.8	20.0	20.6
羊	5.8	6.0	6.2
猪	33	35.0	37.0
禽	15.4	16.8	18.0
其他肉类	2.0	2.0	2.0

改革开放十几年来, 我国经济增长很快, 人均食肉量逐年增加。1991年我国肉类总产量为3144.4万吨, 人均占有量27.1kg, 其中猪肉占80.3%; 到1993年肉类总产量达3780万吨, 人均占有量增加到32.1kg。见表2。

表2 我国肉类总产量和人均量 (单位: 百万吨)

肉产量	1991 年	1992 年	1993 年
肉类总产量	3144.4	3409.7	3780.0
人均占有量	27.1kg	29.1kg	32.1kg

由于人民生活水平的普遍提高, 我国的养猪业发展也很快。1991年生猪出栏3.7亿头, 到1993年生猪出栏头数增加到3.82亿头; 猪肉产量从1991年的2526.8万吨上升到1993年的2915万吨。在数量上要比亚洲及一些发达国家的增长快得多, 见表3。

随着肉类产量的增加, 随着养猪业的增长, 随着人民需求水平的不断提高, 肉类加工业必将发生巨大的变化, 分割包装肉将取代白条肉而成为肉类销售的主要形式。而在加工分割肉的过程中, 猪皮则被作为下脚料, 其利用效率很低, 除少部分用于制革工业外, 大部分则有待开发和利

用, 由此而造成猪皮的营养价值和功用没有得到充分的发挥。一般猪皮约占胴体重的 10% 左右, 对于一个年屠宰生猪 10 万头的小型肉联厂来说, 每年约有 600 吨的猪皮产生, 如果不对猪皮进行合理的综合利用, 必然对企业的经济效益造成很大的损失。因此, 如何利用猪皮, 如何用好猪皮, 这在当前也是国内各肉联企业所面临的问题。我们本着这一目的, 对猪皮中胶原蛋白的提取及应用进行了试验和研究。

表 3 1991 年- 1993 年世界生猪出栏与猪肉产量表

地 区	生猪出栏头数 (千头)			猪肉产量 (千吨)		
	1991 年	1992 年	1993 年	1991 年	1992 年	1993 年
亚 洲	4431800	452188	455715	30900.3	32772.8	34595.0
中 国	370975	379739	381950	25268.0	27400.0	29150.0
韩 国	5046	5505	5503	530.0	600.0	625.0
日 本	11335	10968	10802	1483.0	1430.9	1402.3
印 度	10450	10500	11000	364.0	380.0	400.0
泰 国	5000	5100	5200	340.0	333.0	330.0
欧 洲	181625	174875	173670	21186.8	20390.6	20898.2
北美洲	64884	67890	66979	8387.2	9036.1	9261.3
美 国	54477	57684	56841	7580.0	7831.4	8097.2
加拿大	10404	10293	10135	1129.0	1204.5	1183.9

一、猪皮的食用价值及利用现状

猪皮的结构是由表皮层、真皮层、皮下结缔组织构成, 其主要成分为真皮层。真皮层含有大量的胶原蛋白纤维 (Collagenous Fiber), 其含量可占干物质的 99%。根据文献记载, 猪皮的蛋白质含量可高达 33%, 其中胶原蛋白含量为 87.8%; 而瘦猪肉的蛋白含量仅为 18% 左右。由此看来, 猪皮的蛋白质含量远高于瘦猪肉, 其营养价值十分可观。因此将猪肉加工成胶原蛋白应用于肉类食品, 其前景十分广阔。

目前在国外对于猪皮的利用比较多, 如德国的赫斯特公司已发明了一种猪皮软化剂, 经软化处理的猪皮质地柔软, 很容易进行加工处理成多种猪皮食品; 又如德国的汉诺威袋装香肠中猪皮的添加量竟高达 36%。而我国在猪皮的利用方面极少报道, 笔者调阅了“中国畜牧文献数据库管理系统 (XMW X 数据库)”, 在 1992 年 9 月以前的所有文章中仅有一篇关于肉皮资源开发利用的文章。因此, 如何利用这些猪皮, 使其“变粗为精”, “变废为宝”, 为社会创造更多的经济效益, 是摆在我们肉类加工与研究工作者面前的一个重大课题。

二、原理

胶原蛋白 (Collagen) 是存在于真皮组织、软骨、骨、韧带等组织中, 构成大量胶原纤维的白色纤维蛋白质。胶原纤维直径为 $20\mu\text{m}$, 很多根原纤维聚集成束状, 每束呈波浪形, 排列无定向, 纵横交错。构成胶原纤维的胶原蛋白, 其分子量约为 60000, 等电点 pH 值为 7- 8, 但若用酸或碱处理可使其 pH 值接近 5。

胶原纤维受热会收缩, 但在 40 下胶原纤维无明显变化。在酸或碱溶液中具有膨胀润性。将胶原纤维与水同时加热到 62- 63 , 可产生不可逆的收缩, 长度浓缩到原来的 $1/3- 1/4$ 。胶原纤维是由胶原原纤维 (Collagenous fibril) 组成, 胶原原纤维分子量约 300000- 360000。它又由三条螺旋形的肽链所构成, 遇热到 62- 63 以后, 多肽链之间的氢键破裂, 蛋白分子的螺旋立体结构

遭到破坏,就出现沿大分子纵轴收缩的现象。如果长时间在 80 的温度中将胶原蛋白与水一起加热处理,胶原蛋白分子便发生热分解生成水溶性明胶。其分子量约为胶原蛋白分子量的 1/3。将皮与水加热成粗明胶的 2% 溶液置于室温下就会凝胶化,这种凝胶化是可逆的,提高温度就会变成溶液。

胶原蛋白、弹性蛋白和网状蛋白均属硬性蛋白,它们构成了结缔组织,如果利用等渗盐溶液处理结缔组织,一部分胶原就析出,然后再用稀醋酸溶液处理剩余物,即可提取称为原胶原的蛋白质。在提取中首先产生了用等渗盐溶液提取的蛋白质,随着在盐溶液中的变化,而形成原胶原最终转变成完全不溶性胶原。醋酸对组织穿透速度很快,它对组织和细胞具有膨胀作用,且不能凝固细胞质中的蛋白质,因而不会使组织硬化,但醋酸能使细胞核中的蛋白质得以固定。也正是因为这个原因,我们在胶原蛋白的提取工艺中,将醋酸提取放在了盐析提取的后面。

三、猪皮中胶原蛋白提取的工艺流程确定

1. 主要用料: 猪皮、醋酸、等渗盐水。
2. 主要用具: 水溶锅、斩拌机、烧杯、容器、温度计。
3. 工艺流程的确定:

根据以上原理,我们设计了四组不同温度(80 为上限),在其它条件均相同的提取工艺下进行试验筛选。见表 4。

提取工艺流程如下:

选料 修整 脱脂 盐提 过滤 清洗 酸提 过滤 清洗 斩拌 冻存

表 4 不同温度提取时所需的时间

提取温度	25	37- 40	60	70
提取时间	1.5- 2h	1.5- 2h	1.5h	1.5h
盐溶液	自配 NaCl 等渗液			
酸溶液	自配醋酸缓冲液			

经过试验的筛选,我们选用了 60 条件下的提取工艺。

4. 主要技术要求:

(1) 选料: 选取新鲜猪皮作为原料皮,注意从冷库中提取的猪肉皮,库存时间不能超过三个月,否则,提取效果不佳。

(2) 修整: 将新鲜猪皮去污,刮去毛根,然后用刀剔去皮下脂肪。将剔脂后的猪皮切成 0.5 × 3cm 或 1 × 3cm 不等的皮条,在 35 下将皮条清洁两次。

(3) 脱脂: 先配制脂液,即将 Na₂CO₃ 配成浓度为 5- 10% 的脱脂液。

脱脂时,先将皮条放在一定的容器中,加 4- 5 倍 40 的温水,然后再加一半的脱脂液,充分搅拌 10 分钟后,滤去温水再按上方法重复一次即可,最后用清水漂洗两次。

(4) 盐提: 用恒温锅控制温度。取猪皮加等量的等渗盐水于锅内,在 60 下保持 1.5 小时。恒温期间要不停地搅拌,便于猪皮均匀受热。在该条件下处理试验表明,猪皮不会变褐,一般在加热半小时后用手就很容易把皮条扯断。但非新鲜猪皮在这一步就需要适当延长加热时间。然后过滤,滤液留存,准备下一步酸提。

(5) 酸提: 用与猪皮等量的醋酸缓冲液于 60 条件下处理,方法与盐相同。经过盐提和酸提之后的剩余物已基本无猪本身的皮毛气味和其它异味,其成分为胶原原蛋白和胶原蛋白大分子。

(6) 斩拌: 斩拌机转速要求在 1500 转/分以上,即将提取剩余物放入斩拌机内斩拌至 1- 2mm

为宜，边斩拌边加滤液。在此期间须注意，控制机内温度不得超过 20 。

(7) 冻存：将斩拌后的胶原蛋白于 0 左右条件下冻存待用。

四、影响胶原蛋白质量的主要因素与控制

1. 提取温度：是工艺过程中最难控制的因素，温度过低，会造成提取不完全，若温度过高，则容易使猪皮褐变而造成色泽变深，因此合格的产品色泽呈白色或乳白色。

2. 脱脂液的浓度：如果脱脂不完全将会影响成品的存放时间：若 Na_2CO_3 的残存量过大又会影响后面的酸提过程。因此脱脂液的浓度应该视原料皮的情况而有一个变动范围，并且在脱脂后尽量清洗干净。

3. 含水量：按我们工艺流程中的加水量最为适宜，如果含水量过低，则影响胶原蛋白的充分提取和产量；若过高，则在以后的肠馅添加中起不到粘结和乳化的作用。因此水的添加量不可过高或过低。

五、胶原蛋白的应用与分析

我们将胶原蛋白的添加试验设计了五组，每组的原料相同，都是红肠馅，用量都是 4kg。同时，我们还对红肠添加胶原蛋白后的蛋白质进行了测定，蛋白质含量明显提高。其添加比例和蛋白质变化测定结果见表 5。

表 5 红肠中胶原蛋白添加比例及蛋白质含量的变化

组 号	0	1	2	3	4	5
添加量 (g)	0	160	320	480	640	800
添加比例 (%)	0	4	8	12	16	20
蛋白质含量 (%)	9.52	11.32	12.72	14.36	15.70	17.21

以上不同比率的产品经有关专家品尝结果表明，以添加 12% 的效果为好，红肠弹性好，粘性好，手感有力，口感适中，切面整齐坚实，有咬劲。

胶原蛋白与其它蛋白质一样，具有良好的染色性。在红肠的制作中，我们采用了食用色素，染色效果很好，在红肠的切面上基本分不出肉糜中的胶原蛋白小颗粒。

胶原蛋白中含有大量的甘氨酸、丙氨酸、脯氨酸、羟脯氨酸等，其中羟脯氨酸只存在于胶原蛋白中，约占 14%；脯氨酸约含 14%；甘氨酸约含 27%；丙氨酸约含 11%。虽然胶原蛋白中必需氨基酸含量很低属不完全蛋白质，但据报道，胶原蛋白饲喂小白鼠的试验证明，是完全被消化的，其热值是酪素的 86%。我国中医素有“以血补血，以皮养颜”的说法，常食用富含胶原蛋白的食物，能增加皮肤细胞的储水能力，增强和维护肌肤的良好弹性，能起到护肤美容、延缓表皮老化和保持青春活力的良好作用。

最值得一提的是：灌肠类添加猪皮胶原蛋白后，增加了产品的弹性、切片性和咀嚼能力，从而提高了产品的档次。

六、经济效益分析

随着我国人们生活节奏的加快，西式熟制品在不断地增多，因此猪皮胶原蛋白添加于肉制品中的前景愈加显得广阔。一般 1 公斤猪皮最少可提取 1 公斤的湿重胶原蛋白，特别是对于一个年屠宰生猪 10 万头的肉类联合加工厂，每年可生产上百吨的胶原蛋白湿制品。若按 12% 添加于灌肠等馅制肉制品中，则胶原蛋白的净增值就是该产品的 10%，如果再加上市场因素，效益极为可观。这样不仅降低了成本和提高了产品质量，同时还为猪副产品的综合利用开辟了广阔的道路。

(下转第 48 页)

二、城乡流通活跃

根据有关部门上半年的统计,牛肉的全国城乡集贸成交量为 82.4 万吨(占全国牛肉总产量的 38.6%),较上年同期成交量 75.6 万吨,增加 8.96%。国营商业的销售量,约占城乡集贸成交总量的 10% 左右。牛肉的城市集贸成交价上半年平均每公斤 17.04 元,较上年同期上升 6.7%;农村的平均成交价每公斤 16.64 元,较上年同期上升 4.13%。成交价上升的幅度是近几年最小的。原因是牛肉生产发展迅猛,货源充足;受猪肉价格平稳的拉动。牛肉成交量居前六位的是广东 7.09 万吨,山西 6.04 万吨,江苏 4.68 万吨,湖南 4.42 万吨,湖北 4.39 万吨,辽宁 4.08 万吨。

三、出口雨过天晴

自今年 3 月 20 日英国政府承认有疯牛病,并认为有可能传染给人类之后,在世界不少地方引起恐慌。有不少吃进口牛肉的国家的居民,不问青红皂白,产生了“恐牛病”;不敢吃牛肉,牛肉的国际贸易顿时受到影响,香港市场牛肉档萧条,曾影响了我供港牛肉。欧盟国家禁止

从英国进口牛肉,还有拉美、亚非等国家,泰国、新加坡、日本、新西兰等国家都停止进口英国肉牛,已进口的库存英国牛肉,全部销毁。上述国家中,有部分可能转向我国采购牛肉。沙特阿拉伯害怕疯牛病,已增加从我国进口牛肉,首批牛肉已运抵吉达港,另有 2500 吨也将陆续到达。台湾农委会考虑到居民对疯牛病的恐慌,已要求当局不从英国进口牛肉罐头。自香港卫生署表示中国内地没有疯牛病之后,香港客商采购牛肉纷纷转向国内,居民的“恐牛病”已有所降温。

另外,俄罗斯去年粮食减产 $\frac{1}{4}$,牛饲养量从 1995 年的 4350 万头,减到今年的 3920 万头,今年肯定要增加牛肉及罐头等制品的进口。出口牛肉较多的澳洲,去年因牛肉含农药超标而质量不合格,已引起美、日、韩等国及台湾等买主的重视,曾禁止进口。美国还发现澳洲的部分屠宰场,不符合卫生处理标准,不接受对方牛肉,影响了澳洲牛肉在国际市场的信誉。以上种种客观条件,为扩大我国牛肉出口提供了良机,不可错过。

(上接第 46 页)

参考文献

1. [日] 天野庆之等著:《肉制品加工》,中国轻工业出版社,1992 年
2. [日] 渡边笃二著:《新蛋白食品知识》,中国轻工业出版社,1987 年
3. 赵森林、刘静明:“猪皮结构及其热变化”,《肉类研究》,1991 年第二期
4. 杜卓民:《实用组织学技术》,人民卫生出版社,1982 年
5. 贲长恩:《组织学与胚胎学》,上海人民出版社 1985 年 10 月
6. 《蛋白质资源的开发与利用》,中国轻工业出版社
7. “城乡居民菜篮子日渐丰盈”,《人民日报》,1994 年 6 月 1 日,第一版
8. Global Meat Production Regains Momentum 《Meat Processing》, 1993. 10