

蛋白浓度对罗非鱼皮明胶高温干燥成膜的影响*

翁武银¹ 吴菲菲¹ 大迫一史² 苏文金¹

(1.集美大学生物工程学院,厦门 361021; 2.东京海洋大学食品生产科,东京 108-8477)

摘要:为明确鱼皮明胶在高温下的成膜特性,考察了不同蛋白浓度对罗非鱼皮明胶可食膜性质的影响。结果发现,在 25℃ 下干燥制备的明胶膜(对照组)其抗拉伸强度和热收缩率分别高达 67.72 MPa 和 48.75%,膜的固形物溶解率和蛋白溶解率分别为 22.97% 和 15.59%。然而,在 100℃ 干燥条件下,当成膜液的起始蛋白质量分数为 5% 时,形成的明胶膜其抗拉伸强度和热收缩率分别降低至 8.99 MPa 和 8.13%,而固形物溶解率和蛋白溶解率分别上升至 33.36% 和 37.47%。起始蛋白质量分数提高至 40% 时,上述指标都逐渐接近对照组。另一方面,根据差示扫描量热仪和傅里叶变换红外光谱仪对明胶膜的分析结果,发现成膜液中起始蛋白浓度较低时,蛋白的三股螺旋结构在高温干燥时容易遭到破坏,结果导致明胶膜机械性能和耐水性性能的下降。

关键词:鱼皮明胶 可食膜 高温干燥 蛋白浓度 机械性能 耐水性能

中图分类号: TS206.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2014)07-0209-07

引言

随着人们对生态环境保护意识的加强,利用天然高分子材料制备可食膜替代传统塑料膜的研究日益受到关注,其中利用鱼皮提取明胶制备可食膜已成为研究热点之一^[1-3]。另一方面,近年来我国鱼类加工业得到快速发展,2011 年加工总量已超过 1 600 万 t^[4],但加工产生的大量下脚料却未能得到有效的利用。因此,本研究小组在研究水产加工废弃物综合利用时,利用鱼皮、鱼鳞等提取明胶制备获得无色透明的蛋白可食膜^[5-8],并对膜的耐水性能和机械性能进行了一定程度的改良^[6,8],旨在为明胶膜的工业化生产奠定基础。

目前,蛋白膜的工业化生产一般采用流延成膜法和挤压成膜法^[9],利用流延法制备的明胶膜其机械性能和阻湿性能均明显优于挤压法^[10]。然而,流延法通常采用高温干燥提高生产效率,但明胶蛋白分子在高温下呈现无规则线圈结构,蛋白分子之间不易形成有序的网络结构,导致蛋白膜的机械性能与热稳定性下降^[11-14]。提高成膜液的初始浓度有可能减少高温对明胶蛋白成膜特性的影响^[15],虽然有学者开展了一些相关方面的研究^[11-12, 16-17],但国内该方面的研究却较少。

因此,本文探讨高温干燥制膜时起始蛋白浓度

对鱼皮明胶膜性质的影响及其作用机理,以期为明胶膜的工业化生产提供更多的理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 实验材料与设备

1.1.1 原料与试剂

罗非鱼鱼皮(厦门市同安源水水产食品有限公司);DC 蛋白试剂盒(美国 Bio-Rad 公司);氢氧化钠、无水乙醇(广东光华化学厂有限公司,分析纯);盐酸、双氧水、甲醇(西陇化工股份有限公司,分析纯);甘油、尿素(国药集团化学试剂有限公司,分析纯);三羟甲基氨基甲烷(国药集团化学试剂有限公司,生物试剂);十二烷基磺酸钠(SDS)、丙烯酰胺(美国 Bio-Rad 公司,化学纯)。

1.1.2 仪器设备

Avanti J-25 型高速冷冻离心机(美国 Beckman 公司);UM113 型搅拌脱泡机(日本 Unix 有限公司);PSX 智能型恒温恒湿箱(浙江宁波莱福科技有限公司);G-7C 型厚度计(日本 Ozaki MFG 公司);TMS-Pro 型质构仪(美国 Food Technology 公司);DHG-9070A 型电热鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);Mini-PⅢ型垂直电泳槽(美国 Bio-Rad 公司);G:Box 型凝胶成像仪(英国

收稿日期:2013-08-18 修回日期:2013-10-08

* 国家自然科学基金资助项目(31271984)和福建省高校新世纪优秀人才支持计划资助项目(JA11143)

作者简介:翁武银,副教授,博士,主要从事海洋资源综合利用研究,E-mail: wwymail@jmu.edu.cn

通讯作者:苏文金,教授,博士生导师,主要从事海洋资源综合利用研究,E-mail: wjsu@jmu.edu.cn

Syngene 公司);DSC-1 型差示扫描量热仪(瑞士梅特勒-托利多公司);FT/IR-480 型傅里叶变换红外光谱仪(日本Jasco 分光株式会社)。

1.2 方法

1.2.1 鱼皮明胶的提取

罗非鱼鱼皮明胶参照吴菲菲等^[7]报道的方法进行提取。将获得的明胶进行冷冻干燥并保存在-18℃冰箱中供以下实验使用。

1.2.2 鱼皮明胶膜的制备

鱼皮明胶膜参照翁武银等^[5]的方法进行制备。将明胶放在蒸馏水中溶胀后,利用60℃水浴溶解,再加入明胶蛋白质量分数20%的甘油调配为成膜液,脱泡后注入有机硅树脂框内,起始蛋白质量分数分别调整为5%、10%、20%、30%和40%后,放置于100℃干燥箱中干燥30 min 成膜,然后转移至温度为(25±1)℃、相对湿度为(50±5)%的恒温恒湿箱中冷却,揭膜后重新放置在恒温恒湿箱中平衡48 h,作为以下实验的测试样品。其中,一直放在恒温恒湿箱中干燥形成的明胶膜作为本实验的对照组。

1.2.3 鱼皮明胶膜的性质分析

1.2.3.1 机械性能

明胶膜切成宽15 mm、长45 mm的矩形长条后利用厚度仪测定其厚度。然后根据翁武银等^[5]的方法利用质构仪测定其抗拉伸强度和断裂延伸率,其中力量感应元为100 N,初始间隔30 mm,拉伸速率60 mm/min。

1.2.3.2 溶解性

精确称取一定量的明胶膜,置于盛有10 mL 蒸馏水(含0.1% NaN₂)的锥形瓶中,于30℃下振荡24 h 后,测定明胶膜溶解前后质量(干质量)的变化。明胶膜中的总蛋白质量和溶解在水中的蛋白质量利用凯氏定氮法^[18]进行测定。膜的固形物溶解率为溶解的明胶膜干质量占膜初始干质量的百分比,蛋白溶解率为溶解在水中的蛋白质量占明胶膜初始总蛋白质量的百分比。

1.2.3.3 热收缩性

明胶膜的热收缩性参照Bradbury^[12]等方法进行测定并稍做改动。将40 mm×40 mm的明胶膜置于沸腾的甲醇溶液中加热40 s 后取出,冷却至室温,测量明胶膜相应边长的变化。明胶膜的热收缩率计算公式为^[19]

$$S = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100\%$$

式中 S——收缩率,%

L₀——加热前明胶膜边长的长度,mm

L₁——加热后相应边长的长度,mm

1.2.4 SDS-PAGE 分析

明胶膜利用蛋白变性剂(2% SDS-8 mol/L 尿素-20 mmol/L Tris-HCl 溶液,pH 值8.8)溶解后,根据吴菲菲等^[7]的方法进行SDS-PAGE 分析,其中浓缩胶和分离胶的质量分数分别为4%和6%,标准蛋白的分子量范围为10~200 kDa。

1.2.5 差示扫描量热分析(DSC)

明胶膜先用液氮研磨成粉末,置于硅胶干燥器中干燥7 d 以上,然后称取5 mg 左右的样品利用DSC 进行测定,以空坩埚作为参比,从-25℃以10℃/min 的加热速率升温至200℃,经机械制冷快速降温至-25℃后,再以相同条件进行第二次扫描。利用仪器配套的数据处理软件对DSC 曲线进行分析,获得明胶膜的玻璃化转变温度、熔融温度及热变焓等热力学参数。

1.2.6 傅里叶变换红外光谱分析(FT/IR)

将上述利用硅胶干燥的明胶膜粉末与KBr 按质量比1:100 混合并用玛瑙研钵研磨均匀,混合物经压片机压成透明均匀的薄片后,利用傅里叶变换红外光谱仪进行扫描,波长范围4000~400 cm⁻¹,光谱分辨率4 cm⁻¹,扫描次数32 次。

对1 700~1 600 cm⁻¹波段的图谱利用PeakFit v4.12 软件(SeaSolve Software Inc., Framingham, MA)进行分析。每段图谱经基线校正后,用Gaussian 去卷积,再通过二阶导数进行曲线拟合^[20],根据各子峰面积计算各部分二级结构的比例,其中去卷积的半峰宽为10 cm⁻¹^[21]。

1.2.7 数据与统计分析

根据Duncan 多重检验法^[22],利用SPSS 17.0 软件(SPSS Inc, Chicago, IL, USA)对数据进行方差分析(ANOVA),显著水平为0.05。

2 结果与讨论

2.1 蛋白质量分数对鱼皮明胶膜性质的影响

2.1.1 机械性能和溶解性

据报道,明胶溶液在25℃附近干燥成膜时,蛋白分子可逐渐聚集缠绕,形成稳定有序的网络结构^[11-14,23],获得的明胶膜的机械性能与热稳定性均优于利用高温干燥制备的明胶膜^[13-14,23]。因此本文以25℃干燥制备的明胶膜作为对照,考察了100℃干燥下成膜液中起始蛋白质量分数对明胶膜机械性能和溶解性的影响,结果列于表1。蛋白质量分数为5%的膜液在100℃干燥下形成的明胶膜其抗拉伸强度明显低于对照组。随着蛋白质量分数的增加,高温干燥制备的明胶膜的抗拉伸强度逐渐

增大,当质量分数提高至 30% 时,抗拉伸强度开始接近对照组,表明在高温下提高膜液的起始蛋白质量分数有利于形成强度良好的明胶膜。另一方面,明胶膜的断裂延伸率随蛋白质量分数的提高呈现与

抗拉伸强度相反的变化趋势,当蛋白质量分数从 5% 提高至 10% 时出现显著下降,但进一步提高膜液的蛋白质量分数,断裂延伸率未发生明显变化,并与对照组基本一致。

表 1 在 100℃干燥下蛋白质量分数对鱼皮明胶膜机械性能、溶解性和热收缩性的影响

Tab.1 Effect of protein concentration on the mechanical properties and solubilities of skin gelatin films prepared at 100℃

干燥 温度/℃	蛋白质量 分数/%	机械性能		溶解性		热收缩率/%
		抗拉伸强度/MPa	断裂延伸率/%	固形物溶解率/%	蛋白溶解率/%	
25 (对照组)	2	67.72 ± 4.47 ^d	29.97 ± 2.35 ^a	22.97 ± 0.80 ^a	15.59 ± 1.49 ^a	48.75 ± 1.25 ^a
	5	8.99 ± 0.44 ^a	89.38 ± 1.54 ^b	33.66 ± 1.27 ^c	37.47 ± 3.30 ^d	8.13 ± 1.25 ^c
	10	34.23 ± 4.24 ^b	33.36 ± 6.06 ^a	28.04 ± 0.14 ^d	32.16 ± 3.87 ^d	22.42 ± 2.63 ^d
100	20	57.81 ± 3.52 ^c	28.32 ± 3.07 ^a	26.46 ± 0.16 ^c	27.76 ± 1.31 ^c	33.34 ± 1.57 ^c
	30	60.15 ± 3.97 ^{cd}	30.45 ± 4.85 ^a	24.60 ± 0.34 ^b	18.21 ± 1.16 ^b	42.50 ± 2.50 ^b
	40	64.36 ± 3.84 ^{cd}	29.16 ± 4.12 ^a	22.51 ± 0.41 ^a	17.13 ± 1.04 ^{ab}	47.08 ± 2.60 ^a

注:同一列中不同字母表示差异显著(P < 0.05)。

由表 1 还可获知,在 100℃干燥下,明胶膜的固形物溶解率和蛋白溶解率也受到蛋白质量分数的影响。当膜液的蛋白质量分数为 5% 时,其固形物溶解率和蛋白溶解率均为最高,随着蛋白质量分数的增加,固形物溶解率和蛋白溶解率都出现降低的趋势。当蛋白质量分数大于 30% 时,100℃干燥所得明胶膜的固形物溶解率和蛋白溶解率均接近对照组,表明利用高温干燥制备明胶膜时,提高膜液的起始蛋白质量分数可使明胶膜的耐水性能增强。研究表明,蛋白膜中分子间的相互作用越强,越易形成稳定的网络结构,膜越不容易溶于水^[24-25]。而蛋白质量分数较低的膜液在高温下干燥时,明胶蛋白分子呈现无规则卷曲状态,布朗运动剧烈,使得蛋白分子之间不易形成网状结构,结果导致膜的性能较差^[13-14]。伴随起始蛋白质量分数的提高,单位体积内明胶蛋白分子的数量增加,分子的无规则运动受到了限制,因此在高温干燥下容易堆积形成稳定有序的网络结构,获得具有良好机械性能和耐水性能的明胶膜。

2.1.2 热收缩性

当胶原的三股螺旋结构受热遭到破坏时,宏观上可观察到收缩现象^[26]。明胶中一般含有部分三股螺旋结构的胶原,形成的膜也具有一定的热收缩性,且其热收缩性与三股螺旋结构的数量存在一定的正相关^[12]。因此,测定了高温干燥制膜时起始蛋白质量分数对明胶膜热收缩性的影响,结果如表 1 所示。对照组的膜热收缩率高达 48.75%,表明明胶溶液在 25℃下干燥成膜后蛋白中还含有大量的三股螺旋结构。然而,起始蛋白质量分数为 5% 的膜液在 100℃下干燥获得的明胶膜其热收缩率仅为 8.13% (表 1),没有发生明显的热收缩,表明对

低蛋白质量分数的膜液进行高温干燥时蛋白中的三股螺旋结构容易遭到破坏。伴随着膜液中起始蛋白质量分数的提高,形成的明胶膜其热收缩率逐渐增大,在蛋白质量分数达到 40% 时接近对照组(表 1),由此可见提高膜液中起始蛋白质量分数有利于保护蛋白分子的三股螺旋结构在高温干燥下不易遭到破坏,从而相互缠绕形成更稳定的网络结构。

2.2 SDS - PAGE 分析

图 1 显示了高温干燥下膜液起始蛋白质量分数对明胶膜中蛋白组分的影响。由图可知,任一蛋白质量分数的膜液经高温干燥成膜后,蛋白组成之间没有发现明显的差异,且与低温干燥所得的明胶膜相同,主要蛋白组分均为 β 肽链、α₁ 肽链和 α₂ 肽链。这一结果表明了明胶溶液在高温下干燥成膜时,蛋白质量分数不会影响成膜的蛋白组分,蛋白质量分数引起膜性能之间的差异可能主要缘于与蛋白分子的空间结构。

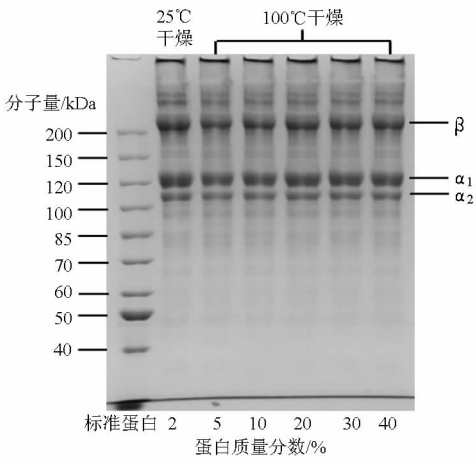


图 1 在 100℃下干燥制备的明胶膜的蛋白组分
Fig.1 Protein patterns of gelatin films prepared at 100℃

2.3 DSC 分析

一般,胶原的三股螺旋结构受热被破坏时,在 DSC 曲线上将产生明显的吸热峰^[27-28],而且三股螺旋结构的含量可用热变焓进行表征^[29-30]。因此,利用 DSC 对不同蛋白质质量分数明胶溶液干燥形成的明胶膜进行分析,结果如图 2 所示。在第 1 次扫描中,明胶膜均出现 2 个吸热峰(图 2a),其中 100℃ 附近的吸热峰主要是明胶膜中的水分蒸发引起的^[29,31],而高于 100℃ 的吸热峰则是明胶膜中的三股螺旋结构因受热转变成无规则线圈结构时产生的^[30],该峰的顶点代表膜的熔融温度^[29]。由图 2a 可以看出,对照组中膜的熔融温度与热变焓均为最高,说明 25℃ 干燥获得的明胶膜具有良好的热稳定性,含有较多的三股螺旋结构。在 100℃ 干燥下,利用起始蛋白质质量分数为 5% 明胶溶液制备的可食膜其熔融温度与热变焓均明显低于对照组,其中热变焓仅为对照组的 35.27%,表明该条件下制膜时明胶中含有的三股螺旋结构遭到明显的破坏,结果导致形成的明胶膜的机械性能、耐水性能和热稳定性出现下降(表 1,图 2a)。伴随着膜液中起始蛋白质质量分数的提高,熔融温度与热变焓均出现增大并接近对照组(图 2a)。这些结果表明,提高明胶膜液的起始蛋白质质量分数可减弱高温干燥对三股螺旋结构

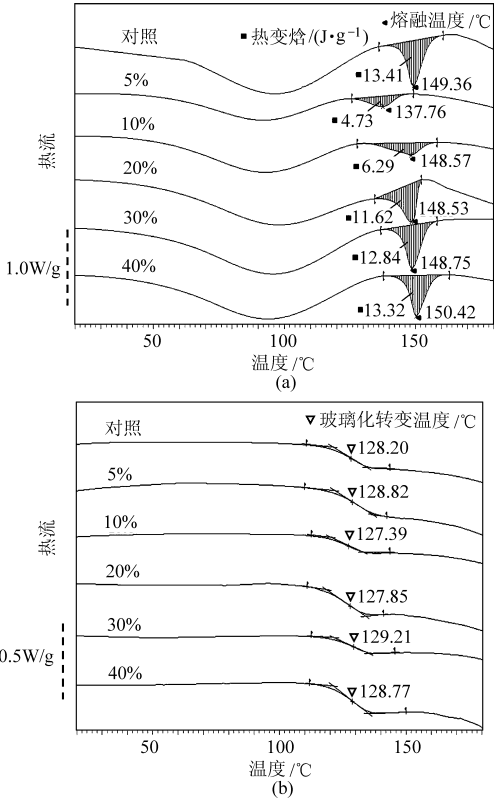


图 2 在 100℃ 下干燥制备的明胶膜的 DSC 曲线
Fig.2 DSC curves of gelatin films prepared at 100℃
(a) 第 1 次扫描 (b) 第 2 次扫描

的破坏,提高膜的理化性质。另一方面,在第 2 次扫描中可以观察到明胶膜的玻璃化转变温度,但高温干燥下不同蛋白质质量分数的明胶溶液形成的膜其玻璃化转变温度之间没有出现明显的差异,且与对照组类似(图 2b)。Chiou 等^[11]也发现,尽管在低温干燥下制备的明胶膜其三股螺旋结构的含量高于高温干燥获得的明胶膜,但两者的玻璃化转变温度之间也无显著差异。

2.4 FT/IR 分析

利用 FT/IR 进一步分析高温干燥下不同蛋白质质量分数明胶溶液形成的膜在空间结构上的差异。如图 3 所示,明胶膜的主要特征吸收峰均为酰胺 A、B 及酰胺 I、II、III,且对应的吸收波数与报道的明胶红外特征吸收峰的位置相符^[32]。其中,酰胺 I 带是表征二级结构最重要的特征吸收峰,该峰由多个子峰重叠而成,反映了 α-螺旋、β-折叠、β-转角、无规卷曲等蛋白二级结构信息^[32-33]。图 4 显示了利用高斯去卷积和曲线拟合对酰胺 I 带进行分峰处理后得到 6 个子峰。据报道,这些子峰可以做如下归属:1 617 cm⁻¹ 和 1 631 cm⁻¹ 为 β-折叠;1 645 cm⁻¹ 和 1 659 cm⁻¹ 分别为无规则卷曲和三股螺旋结构;1 672 cm⁻¹ 和 1 686 cm⁻¹ 为 β-转角^[20,33-34]。由于明胶膜的性质与三股螺旋结构和无规则卷曲结构含量的比值(A_{1 659}/A_{1 645})密切相关^[21],因此根据其对子峰的面积进行分析,结果如图 5。A_{1 659}/A_{1 645} 的值在对照组中约为 1.00,表明形成的明胶膜中三股螺旋结构含量与无规则卷曲结构含量相当。然而,蛋白质质量分数为 5% 的膜液在 100℃ 下干燥形成的明胶膜中,A_{1 659}/A_{1 645} 的值仅为 0.78,随着膜液蛋白质质量分数的增大,该值逐渐上升接近 1.00,进一步表明低质量分数的明胶膜液在高温干燥中三股螺旋结构容易遭到破坏转变成无规则卷曲结构,结果影响膜的性质(表 1)。

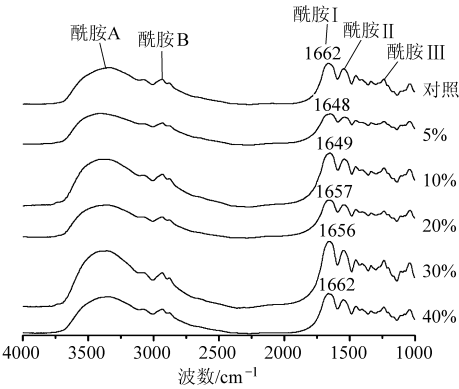


图 3 明胶膜的 FT/IR 光谱
Fig.3 FT/IR spectra of gelatin films

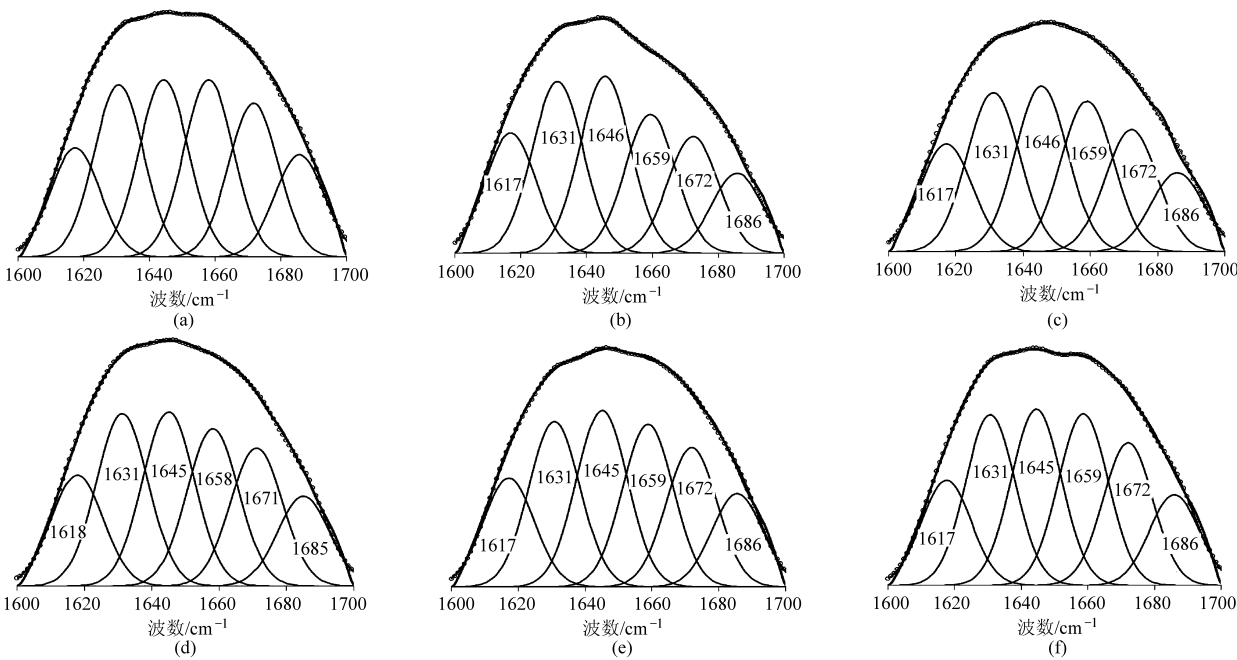


图 4 酰胺 I 带的曲线拟合

Fig. 4 Curve-fitting of amide I band

(a) 对照 (b) 5% (c) 10% (d) 20% (e) 30% (f) 40%

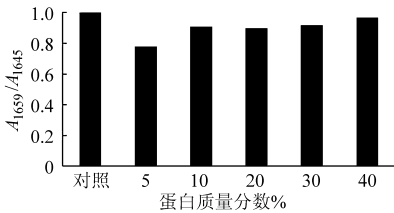


图 5 子峰 1 659 cm^{-1} 与 1 645 cm^{-1} 相对面积的比值
Fig. 5 Relative area of the component 1 659 cm^{-1} to that of the component 1 645 cm^{-1}

蛋白质量分数越低,蛋白的三股螺旋结构越容易被破坏,获得的明胶膜的机械性能、耐水性能和热稳定性均低于利用 25℃ 干燥制备的明胶膜。随着膜液起始蛋白质量分数的提高,这种破坏程度逐渐下降,形成的明胶膜的性质逐渐接近 25℃ 干燥的样品。由此可见,利用高温干燥制备明胶膜时,膜液的起始蛋白质量分数至少提高至 20%,才可以避免蛋白的三股螺旋结构在高温干燥成膜过程中遭到破坏。

3 结束语

当利用 100℃ 干燥制备明胶膜时,膜液的起始

参 考 文 献

1 Núñez-Flores R, Giménez B, Fernández-Martín F. Physical and functional characterization of active fish gelatin films incorporated with lignin[J]. Food Hydrocolloids, 2013, 30(1):163 – 172.

2 Peña C, de la Caba K, Eceiza A, et al. Enhancing water repellence and mechanical properties of gelatin films by tannin addition [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(17): 6836 – 6842.

3 Nur Hanania Z A, Roosb Y H, Kerry J P. Use of beef, pork and fish gelatin sources in the manufacture of films and assessment of their composition and mechanical properties[J]. Food Hydrocolloids, 2012, 29(1):144 – 151.

4 农业部渔业局. 中国渔业年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2012.

5 翁武银,刘光明,苏文金,等. 鱼皮明胶蛋白膜的制备及其热稳定性[J]. 水产学报,2011, 35(12): 1890 – 1896. Weng Wuyin, Liu Guangming, Su Wenjin, et al. Preparation and thermal stability of gelatin edible films from shark skins[J]. Journal of Fisheries of China, 2011, 35(12): 1890 – 1896. (in Chinese)

6 陈书霖,陶忠,吴菲菲,等. 鱼皮明胶蛋白膜的制备及其性质改良[J]. 集美大学学报,2012, 17(5): 335 – 342. Chen Shulin, Tao Zhong, Wu Feifei, et al. Preparation and improvement of gelatin films based on tilapia skin[J]. Journal of Jimei University, 2012, 17(5):335 – 342. (in Chinese)

7 吴菲菲,翁武银,苏文金,等. 罗非鱼鱼鳞明胶蛋白膜的制备及特性[J]. 食品工业科技,2013, 34(11): 277 – 282. Wu Feifei, Weng Wuyin, Su Wenjin, et al. Preparation and characterization of edible gelatin films from tilapia (*Tilapia zillii*) scales[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(11): 277 – 282. (in Chinese)

8 陶忠,郑惠彬,翁武银. 化学交联与酶法交联对鱼糜-明胶复合膜性质的影响[J]. 食品发酵与工业, 2013, 39(5): 258 – 263.

- Tao Zhong, Zheng Huibin, Weng Wuyin. Effect of chemical and enzymatic cross-linking on the properties of surimi-gelatin composite films[J]. Food and Fermentation Industries, 2013, 39(5): 258–263. (in Chinese)
- 9 Hernandez-Izquierdo V M, Krochta J M. Thermoplastic processing of proteins for film formation — a review[J]. Journal of Food Science, 2008, 73(2): 30–39.
- 10 Park J W, Scott Whiteside W, Cho S Y. Mechanical and water vapor barrier properties of extruded and heat-pressed gelatin films [J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41(4): 692–700.
- 11 Chiou B S, Avena-Bustillos R J, Bechtel P J, et al. Effects of drying temperature on barrier and mechanical properties of cold-water fish gelatin films[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 95(2): 327–331.
- 12 Bradbury E, Martin C. The effect of the temperature of preparation on the mechanical properties and structure of gelatin films[J]. Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 1952, 214(117): 183–192.
- 13 Dai C A, Chen Y F, Liu M W. Thermal properties measurements of renatured gelatin using conventional and temperature modulated differential scanning calorimetry[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(4): 1795–1801.
- 14 Dai C A, Liu M W. The effect of crystallinity and aging enthalpy on the mechanical properties of gelatin films[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 423(1–2): 121–127.
- 15 Kozlov P V. The structure and properties of solid gelatin and the principles of their modification[J]. Polymer, 1983, 24(6): 651–666.
- 16 Gounga M E, Xu S Y, Wang Z. Whey protein isolate-based edible films as affected by protein concentration, glycerol ratio and pullulan addition in film formation[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 83(4): 521–530.
- 17 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.
- 18 AOAC. Official methods of analysis[M]. Washington D C: Association of Official Analytical Chemists, 1999.
- 19 闫德才, 饶保林, 夏宇. 影响聚酰亚胺薄膜热收缩率因素的探讨[J]. 绝缘材料, 2009, 42(6): 42–46.
Yan Decai, Rao Baolin, Xia Yu. Factors to influence the heat shrinkage ratio of polyimide film[J]. Insulating Materials, 2009, 42(6): 42–46. (in Chinese)
- 20 戈志成, 张燕萍. 对改性小麦面筋蛋白二级结构的红外光谱研究[J]. 中国粮油学报, 2006, 21(3): 36–38.
Ge Zhicheng, Zhang Yanping. Studying the second structure of modified gluten by FTIR[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2006, 21(3): 36–38. (in Chinese)
- 21 Fernandes F M, Manjubala I, Ruiz-Hitzky E. Gelatin renaturation and the interfacial role of fillers in bionanocomposites[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(11): 4901–4910.
- 22 Steel R G D, Torrie J H. Principles and procedures of statistics: a biometrical approach[M]. New York: McGraw-Hill, 1980.
- 23 Avena-Bustillos R J, Chiou B, Olsen C W, et al. Gelation, oxygen permeability, and mechanical properties of mammalian and fish gelatin films[J]. Journal of Food Science, 2011, 76(7): 519–525.
- 24 Weng W Y, Hamaguchi P Y, Osako K, et al. Properties of edible surimi film as affected by heat treatment of film-forming solution[J]. Food Science and Technology Research, 2007, 13(4): 391–398.
- 25 Mauri A N, Anon M C. Effect of solution pH on solubility and some structural properties of soybean protein isolate films[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, 86(7): 1064–1072.
- 26 郑学晶, 霍书浩. 天然高分子材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- 27 Achet D, He X W. Determination of the renaturation level in gelatin films[J]. Polymer, 1995, 36(4): 787–791.
- 28 Tanioka A, Miyasaka K, Ishikawa K. Reconstitution of collagen fold structure with stretching gelatin film[J]. Biopolymers, 1976, 15(8): 1505–1511.
- 29 Yakimets I, Wellner N, Smith A C, et al. Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state[J]. Polymer, 2005, 46(26): 12577–12585.
- 30 Sobral P J A, Habitate AMQB. Phase transition of pigskin gelatin[J]. Food Hydrocolloids, 2001, 15(4–6): 377–382.
- 31 Apostolov A A. DSC and TGA studies of the behaviour of water in native and crosslinked gelatin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71(3): 465–470.
- 32 Muyonga J H, Cole C G B, Duodu K G. Extraction and physico-chemical characterization of Nile perch (*Lates niloticus*) skin and bone gelatin[J]. Food Hydrocolloids, 2004, 22(4): 615–622.
- 33 Prystupa D A, Donald A M. Infrared study of gelatin conformations in the gel and sol states[J]. Polymer Gels and Networks, 1996, 4(2): 87–110.
- 34 Payne K J, Veis A. Fourier transform ir spectroscopy of collagen and gelatin solutions: deconvolution of the amide I band for conformational studies[J]. Biopolymers, 1988, 27(11): 1749–1760.

Effect of Protein Concentration on the Film Formation of Tilapia Skin Gelatin at High Temperature

Weng Wuyin¹ Wu Feifei¹ Osako Kazufumi² Su Wenjin¹

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

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

Abstract: With the aim to clarify the film-forming characteristics of fish skin gelatin at high temperature, the effect of protein concentration of film-forming solution on the properties of edible films based on the tilapia skin gelatin was investigated. The gelatin was extracted from tilapia skins which were obtained from fresh fish during fillet processing. The obtained gelatin were swollen in distilled water for 30 min and then dissolved at 60℃ to obtain the film-forming solutions (FFS). Glycerol as a plasticizer was added at the concentration of 20% of gelatin, and the concentration of gelatin dry basis in FFS was adjusted to 5%, 10%, 20%, 30% and 40%. Air bubbles in FFS were removed by a hybrid mixer. Subsequently, the FFS was cast onto a rimmed silicone resin plate (50 mm × 50 mm) and dried at 100℃ for 30 min, and the obtained films were then conditioned at (25 ± 0.5)℃ and (50 ± 5)% RH for 48 h. After having been peeled off, the resulting gelatin films were used for the determination of mechanical properties, water resistance properties and heat shrinkage (HS). Furthermore, the formation mechanism of skin gelatin films was elucidated by electrophoretic analysis, differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT/IR). As a result, the tensile strength (TS) and HS of gelatin films prepared at 25℃ (Control) could reach up to 67.72 MPa and 48.75%, with the matter solubility (MS) and protein solubility (PS) of films was 22.97% and 15.59%, respectively. When film-forming solution with protein concentration of 5% was dried at 100℃, the TS and HS of the resulting films was decreased to 8.99 MPa and 8.13%, while the MS and PS was increased to 33.36% and 37.47%, respectively. However, the values above were all gradually close to those of the control with increasing the protein concentration to 40% in the film-forming solution. On the other hand, based on the analyses with DSC and FT/IR for the gelatin films, it was found that the triple-helical structure of tilapia skin gelatin was destroyed when the film-forming solution with lower protein concentration was dried at high temperature, resulting in the gelatin films obtained with poor mechanical properties and water resistance ability.

Key words: Skin gelatin Edible films High-temperature drying Protein concentration Mechanical properties Water resistance ability