

# 罗非鱼(*Tilapia*)鱼皮提取明胶的工艺优化\*

位绍红 吴靖娜 许永安

(福建省水产研究所 厦门 361013)

**摘要** 以罗非鱼(*Tilapia*)鱼皮为原料,分别用碱法、酸法、酶法进行前处理,对3种方法的提取效果进行比较,筛选出最佳水解方法为酶法。优化了酶法处理后的漂白、熬胶工艺,获得鱼皮提取明胶的最佳工艺。结果显示,前处理采用0.2%的混合酶,调pH值至3.5,于40℃水浴中酶水解鱼皮1h,用6%高锰酸钾溶液进行氧化漂白3h,再用1.5%草酸溶液进行还原漂白45min。控制pH值为5-6,分3次熬胶,每次分别将水浴加热升温至60℃、65℃、70℃,各加热2h,过滤后将3次胶液合并,在真空度不低于500mmHg,温度不超过60℃的情况下浓缩至20%左右。然后在60℃的鼓风干燥箱干燥至明胶含水量14%以下,经粉碎机粉碎,即可得成品明胶。该工艺产品得率19.93%(湿基)、粘度13.1mPa·s、凝胶强度1034.3g/cm<sup>2</sup>。

**关键词** 罗非鱼;鱼皮;明胶;粘度;凝胶强度

中图分类号 S985 文献标识码 A 文章编号 1000-7075(2014)05-0061-09

随着明胶在各个领域的广泛应用,明胶的需求量与价格也与日俱增。传统的明胶是从陆生动物的皮和骨等结缔组织中提取而成,其工艺复杂,成本高,满足不了国内外市场的需求(张兵等,2012)。因此,开辟生产明胶的新原料已显得日益重要(王茵等,2012)。我国养殖罗非鱼至今已有40多年历史,据统计,2012年中国罗非鱼养殖总产量大约为136.8万t,总出口量为36万t(代云云等,2013)。随着罗非鱼加工出口业的快速发展,产生了大量的鱼皮、鱼鳞等加工副产物,这些副产物中含有丰富的胶原蛋白(邱松山等,2010),然而目前大部分直接作为垃圾处理或者加工成鱼粉,产品形式单一,未能物尽其用,若能从中提取胶原蛋白,既可解决环境污染问题,又能提高水产品加工副产物的附加值。因此,近年来关于用鱼皮、鱼鳞等加工副产物制备胶原蛋白的研究越来越受到学者们的青睐。

从20世纪50年代起,人们对鱼皮胶原蛋白进行了大量研究,国外对鱼皮胶原蛋白的研究起步较早且较为深入(Hao *et al*, 2009; Muyonga *et al*, 2004;

Wang *et al*, 2011)。明胶的提取工艺主要有碱法、酸法、酶法、酸盐法、盐碱法,目前国内外关于采用陆生动物的皮和骨为原料提取明胶的工艺已很成熟,而从鱼皮中提取明胶的文献虽也见报道(王卫东等,2009;杨贤庆等,2009;陈良等,2010;陈善飞等,2012;高缓等,2010;谢宁宁等,2010;谢详等,2010),但是各文献仅是对其中的某一种提取工艺进行具体的研究分析,对不同工艺之间的对比研究相对较少。本研究在总结鱼皮胶不同提取工艺的基础上,以罗非鱼的鱼皮为原料,优化了常用的碱法、酸法及酶法前处理提取鱼皮明胶的加工工艺,并对3种优化工艺进行比较,筛选出最佳的方案。探讨了漂白、熬胶的工艺条件,获得了鱼皮提取明胶的最佳工艺,以便指导鱼皮明胶的工业生产。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

1.1.1 原料 冷冻的罗非鱼鱼皮(罗非鱼规格400

\* 福建省海洋与渔业局项目[闽海渔05128号]资助。位绍红, E-mail: weiwsh1026@126.com

通讯作者: 许永安, 研究员, E-mail: ggs@fjscs.ac.cn

收稿日期: 2014-03-02, 收修改稿日期: 2014-06-23

g以上)由龙海格林水产食品有限公司提供。

**1.1.2 试剂** 石灰(AR)、盐酸(AR)、酸性蛋白酶(50000 U/g)、工业用脂肪酶(活力 10000 U/g)、高锰酸钾(AR)、草酸(AR)。

**1.1.3 仪器与设备** HH-6 数显恒温水浴锅、PHS-25 酸度计、KF3102 电子天平、101A-3 型电热鼓风干燥箱、TDL-40B 台式离心机、NDJ-5S 型数字式粘度计、凝胶强度测定仪。

## 1.2 鱼皮提取明胶的工艺流程

冷冻鱼皮→洗涤→切碎→前处理→漂洗→氧化漂白→漂洗→还原漂白→漂洗至 pH 5-6 左右→熬胶→合并胶液→真空浓缩→60℃鼓风干燥箱干燥→粉碎→测定。

**1.2.1 原材料的预处理** 将购买的带鳞鱼皮解冻,人工刮鳞,将鱼皮跟鱼鳞分开,分别进行清洗、称重、分装、冷冻,以备实验用。

**1.2.2 前处理方法** 分别进行碱法(石灰)、酸法(盐酸)、酶法(混合酶)处理的  $L_9(3^3)$  正交试验,以得率、粘度及凝胶强度为指标,通过直观分析和综合平衡法得出各方法的优化工艺。

所用水量为鱼皮的 4 倍。为了对前处理方法进行比较,前处理后的提胶工艺 pH 均为 6,并按 1.2.4 中 pH 单因素试验规定的提胶温度、时间和次数进行提胶。

**1.2.3 漂白试验** 采用高锰酸钾-草酸组合的氧化还原漂白方法,以高锰酸钾浓度、氧化时间及草酸浓度、还原时间各取 3 个水平进行正交试验,提胶工艺 pH 均为 6,并按 1.2.4 中 pH 单因素试验规定的提胶次数、温度和时间进行。

**1.2.4 熬胶** pH 单因素试验:以较优的前处理方法处理后,经漂白的鱼皮分别放置在 pH 4、5、6、7 的热蒸馏水(水量以浸没原料为准)中提胶 3 次,并分别测定其胶的得率、粘度和凝胶强度。其提取温度、时间如下:

第 1 次提胶温度为 65℃,时间为 2 h,过滤分离胶液。第 2 次提胶温度为 70℃,时间为 2 h,过滤分离胶液。第 3 次提胶温度为 75℃,时间为 3 h,过滤,合并 3 次提取所得胶液。

温度和时间组合优化试验:在 pH5-6 热蒸馏水中提胶,提胶时间共 6 h,水量共 1.5 倍,分为 5 组。其温度和时间组合分别如下:

- 1、60℃加热 6 h 1 次提胶。
- 2、70℃加热 6 h 1 次提胶。
- 3、60℃、70℃各加热 3 h,共分 2 次提胶。

4、60℃、65℃、70℃各加热 2 h,共分 3 次提胶。

5、50℃、60℃、70℃各加热 2 h,共分 3 次提胶。

**1.2.5 真空浓缩、干燥、粉碎** 采用旋转蒸发器,在真空度不低于 500 mmHg,温度不超过 60℃的情况下浓缩,将合并胶液浓缩至 20%左右,在 60℃的鼓风干燥箱中干燥至明胶含水量 14% 以下,经粉碎机粉碎,即可得成品明胶。

## 1.3 明胶理化指标的测定

**1.3.1 得率** 明胶得率 =  $w_1/w \times 100\%$

式中,  $w_1$ 、 $w$  分别为含水量 14% 以下明胶产品质量(g)及鱼皮湿重(g)。

**1.3.2 明胶测定溶液的配制** 取一定量明胶,准确至 0.1 g,加入一定量的蒸馏水,在 20℃左右下放置 2 h,使其吸水膨胀,然后置于(65±1)℃之水浴中在 15 min 之内溶成均匀的液体,最后使其达到规定的浓度。

**1.3.3 粘度的测定** 用烧杯配制 6.67% 的胶液 200 ml,将胶液冷却至 60℃,放到 NDJ-5S 型数字式粘度计转盘之下,采用 1 号转子,调转速为 60 r/min,装好转子,调整转子的高度,使转子的液面标志刚好处于样品溶液的液面上,开动电机,待旋转平衡,读数显示稳定后,读取并记录数值。

**1.3.4 凝胶强度测定** 将测定完粘度的胶液放置室温冷却,然后将倒入冻力瓶内,在(10±0.1)℃的低温恒温水槽中放置 16-18 h 后,取出冻力瓶,用凝胶强度测定仪测定,读取并记录测定值。

## 2 结果

### 2.1 鱼皮提取明胶的工艺优化

#### 2.1.1 鱼皮的各种前处理方法的工艺优化

**碱法:**经预试验后,碱法处理的正交试验设计及试验结果如表 1 所示。从表 1 的试验结果可以看出,对于明胶得率,各影响因素的主次顺序为  $A > B > C$ , 优方案为  $A_2B_2C_3$ , 即石灰量 3%, 温度 20℃, 时间 7 d; 对于明胶粘度,各影响因素的主次顺序为  $C > B > A$ , 优方案为  $A_3B_3C_2$ , 即石灰量 4%, 温度 30℃, 时间 5.5 d; 对于明胶凝胶强度,各影响因素的主次顺序为  $C > B > A$ , 优方案为  $A_2B_3C_2$ , 即石灰量 3%, 温度 30℃, 时间 5.5 d。通过直观分析和综合平衡法最终得到综合的优方案为  $A_2B_3C_2$ , 即石灰量 3%, 温度 30℃, 时间 5.5 d。

**酸法:**经预试验后,酸法处理的正交试验设计及试验结果如表 2 所示。从表 2 的试验结果可以看出,对于明胶得率,各影响因素的主次顺序为  $C > B > A$ , 优方案为  $A_2B_3C_1$ , 即 HCl 浓度 2.5%, 时间 12 h, 温

表 1 碱法处理正交试验结果及直观分析  
Tab.1 Results and analysis of the orthogonal test of alkaline treatment

组别 Series	石灰量 Concentration of Calcium hydroxide (%)	温度 Temperature (°C)	时间 Time (d)	得率 Yield (%)	粘度 Viscosity (mPa·s)	凝胶强度 Gel strength (g/cm <sup>2</sup> )
A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	2	10	4.0	14.91	6.0	423.3
A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	2	20	5.5	17.63	8.8	792.7
A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub>	2	30	7.0	16.21	9.6	813.0
A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	3	10	5.5	19.06	8.9	851.0
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	3	20	7.0	18.53	11.1	941.7
A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>1</sub>	3	30	4.0	18.27	7.0	501.3
A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	4	10	7.0	17.85	8.5	435.0
A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	4	20	4.0	16.64	6.8	503.3
A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	4	30	5.5	12.76	12.3	1285.7
得率 Yield	K <sub>1</sub>	16.25	17.27	16.61		
	K <sub>2</sub>	18.62	17.60	16.48		
	K <sub>3</sub>	15.75	15.75	17.53		
	R <sub>1</sub>	2.87	1.85	1.05		
因素主次 Primary and secondary factors			ABC			
优方案 Optimal craft			A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub>			
粘度 Viscosity	K <sub>1</sub>	8.1	7.8	6.6		
	K <sub>2</sub>	9.0	8.9	10.0		
	K <sub>3</sub>	9.2	9.6	9.7		
	R <sub>2</sub>	1.1	1.8	3.4		
因素主次 Primary and secondary factors			CBA			
优方案 Optimal craft			A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>			
凝胶强度 Gel strength	K <sub>1</sub>	676.3	569.8	476.0		
	K <sub>2</sub>	764.7	745.9	976.5		
	K <sub>3</sub>	741.3	866.7	729.9		
	R <sub>3</sub>	88.4	296.9	500.5		
因素主次 Primary and secondary factors			CBA			
优方案 Optimal craft			A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>			

度 10℃；对于明胶粘度，各影响因素的主次顺序为 C>A>B，优方案为 A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>，即 HCl 浓度 3.5%，时间 12 h，温度 20℃；对于明胶凝胶强度，各影响因素的主次顺序为 C>A>B，优方案为 A<sub>3</sub>B<sub>1</sub>C<sub>2</sub>，即 HCl 浓度 3.5%，时间 4 h，温度 20℃。通过直观分析和综

合平衡法最终得到综合的优方案为 A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>，即 HCl 浓度 3.5%，时间 12 h，温度 20℃。

酶法：采用 A 酸性蛋白酶(80%)和 B 脂肪酶(20%)混合处理，pH 调至 3.5，经预试验后其正交试验设计及试验结果如表 3 所示。从表 3 的试验结果可以看出，

表 2 酸法处理正交试验结果及直观分析  
Tab.2 Results and analysis of the orthogonal test of acid treatment

组别 Series	HCl 浓度 Concentration of hydrochloric acid (%)	时间 Time (h)	温度 Temperature (°C)	得率 Yield (%)	粘度 Viscosity (mPa·s)	凝胶强度 Gel strength (g/cm <sup>2</sup> )
A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	1.5	4	10	18.22	4.90	106.7
A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	1.5	8	20	12.49	6.60	367.7
A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub>	1.5	12	30	20.53	5.90	206.7
A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	2.5	4	20	15.17	5.70	393.0
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	2.5	8	30	17.20	5.40	257.7
A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>1</sub>	2.5	12	10	19.38	5.10	202.0
A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	3.5	4	30	15.51	6.30	496.7
A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	3.5	8	10	19.49	4.95	145.7
A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	3.5	12	20	14.81	6.60	401.3
得率 Yield	K <sub>1</sub>	17.08	16.30	19.03		
	K <sub>2</sub>	17.25	16.39	14.16		
	K <sub>3</sub>	16.60	18.24	17.75		
	R <sub>1</sub>	0.65	1.94	4.87		
	因素主次 Primary and secondary factors			CBA		
	优方案 Optimal craft			A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>1</sub>		
粘度 Viscosity	K <sub>1</sub>	5.80	5.63	4.98		
	K <sub>2</sub>	5.40	5.65	6.30		
	K <sub>3</sub>	5.95	5.87	5.87		
	R <sub>2</sub>	0.55	0.24	1.32		
	因素主次 Primary and secondary factors			CAB		
	优方案 Optimal craft			A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>		
凝胶强度 Gel strength	K <sub>1</sub>	227.03	332.13	151.47		
	K <sub>2</sub>	284.23	257.03	387.33		
	K <sub>3</sub>	347.90	270.00	320.37		
	R <sub>3</sub>	120.87	75.10	235.86		
	因素主次 Primary and secondary factors			CAB		
	优方案 Optimal craft			A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub>		

对于明胶得率,各影响因素的主次顺序为 B > C > A, 优方案为 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>, 即混合酶量 0.35%, 温度 40℃, 时间 1 h; 对于明胶粘度,各影响因素的主次顺序为 B > C > A, 优方案为 A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>, 即混合酶量 0.2%, 温度 30℃, 时间 1 h; 对于明胶凝胶强度,各影响因素

的主次顺序为 B > C > A, 优方案为 A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, 即混合酶量 0.2%, 温度 40℃, 时间 1.5 h。通过直观分析和综合平衡法最终得到综合的优方案为 A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>, 即混合酶量 0.2%, 温度 40℃, 时间 1 h。

各种前处理方法的最优工艺: (1)碱法处理, 在

表 3 酶法处理正交试验结果及直观分析  
Tab.3 Results and analysis of orthogonal test of mixed enzyme treatment

组别 Series	混合酶量 Concentration of mixed enzyme (%)	温度 Temperature (°C)	时间 Time (h)	得率 Yield (%)	粘度 Viscosity (mPa·s)	凝胶强度 Gel strength (g/cm <sup>2</sup> )
A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	0.20	30	1.0	15.64	11.5	749.7
A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	0.20	35	1.5	16.73	7.3	723.0
A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub>	0.20	40	2.0	18.19	8.7	890.7
A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub>	0.35	30	1.5	16.55	8.2	771.0
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	0.35	35	2.0	17.20	6.6	636.0
A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>1</sub>	0.35	40	1.0	18.38	11.3	899.7
A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>3</sub>	0.50	30	2.0	16.71	10.6	710.0
A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub>	0.50	35	1.0	18.11	6.8	664.7
A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	0.50	40	1.5	17.22	8.1	925.3
得率 Yield	K <sub>1</sub>	16.85	16.30	17.38		
	K <sub>2</sub>	17.38	17.35	16.83		
	K <sub>3</sub>	17.35	17.93	17.37		
	R <sub>1</sub>	0.53	1.63	0.55		
因素主次 Primary and secondary factors			BCA			
优方案 Optimal craft			A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>1</sub>			
粘度 Viscosity	K <sub>1</sub>	9.17	10.10	9.87		
	K <sub>2</sub>	8.70	6.90	7.87		
	K <sub>3</sub>	8.50	9.37	8.63		
	R <sub>2</sub>	0.67	3.20	2.00		
因素主次 Primary and secondary factors			BCA			
优方案 Optimal craft			A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub>			
凝胶强度 Gel strength	K <sub>1</sub>	787.80	743.57	771.37		
	K <sub>2</sub>	768.90	674.57	806.43		
	K <sub>3</sub>	766.67	905.23	745.57		
	R <sub>3</sub>	21.13	230.66	60.86		
因素主次 Primary and secondary factors			BCA			
优方案 Optimal craft			A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>			

温度 30℃下,用 4 倍量的含 3%石灰及石灰量 1%的脱脂剂溶液浸渍鱼皮 5.5 d,在第 1.5 天和第 3.5 天时,分别更换同倍数同含量的石灰溶液。(2)酸法处理,在温度 20℃下,用 4 倍浓度为 3.5%的 HCl 溶液浸渍鱼皮 12 h。(3)酶法处理,用 4 倍 0.2%的混合酶溶液,

盐酸调 pH 值至 3.5,于 40℃水浴中酶解鱼皮 1 h。

2.1.2 鱼皮最佳的前处理方法及工艺的优化 分别采用以上 3 种前处理的最优工艺参数对鱼皮进行前处理,最后以明胶得率、粘度和凝胶强度为指标进行比较,选取最佳工艺,其结果如表 4 所示。

表4 鱼皮提胶3种前处理方法比较  
Tab. 4 Comparison of three pretreatment methods for fish skin

组别 Series	得率 Yield (%)	粘度 Viscosity (mPa·s)	凝胶强度 Gel strength (g/cm <sup>2</sup> )
碱法 Alkaline	16.87	8.9	701.3
酸法 Acid	14.93	9.4	766.7
酶法 Enzyme	18.46	10.5	899.3

从表4可以看出,酶法的明胶得率、粘度和凝胶强度为最大,而且由于酶法具有污染少,生产周期数倍缩短、产品质量稳定、全部生成好胶、产物分子量分布窄等特点(韩应昌等,1996),因此最终选取酶法对鱼皮进行前处理为最佳方案,即用0.2%的混合酶,用盐酸调pH值至3.5,于40℃水浴中酶解1h。

**2.1.3 鱼皮的漂白工艺优化** 罗非鱼鱼皮中含有大量的黑色素细胞,黑色素是一种非结构型蛋白质,它是在黑色素细胞内合成的,分布于真皮中,形成鱼皮特有的天然色素花纹。黑色素是酪氨酸的氧化物,在酪氨酸酶的影响下,酪氨酸会形成醌型的有色化合

物,并进一步转化而形成黑色素<sup>1)</sup>。漂白脱色常用氧化法或还原法,但是如果单用氧化法或还原法都不能将其色素完全脱掉,所以本研究采用氧化剂和还原剂配套使用的方法,其原理是先用氧化剂处理以破坏黑色素蛋白的辅基-吡啶-5,6-醌,颜色变为黄色或黄棕色,然后再用还原剂处理,使黄色或黄棕色变为白色。

经预试验后,鱼皮漂白的正交试验设计及试验结果如表5所示。从表5的试验结果可以看出,对于明胶得率,各影响因素的主次顺序为D>A>C>B,优方案为A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>,即高锰酸钾浓度6%,氧化时间5h,草酸浓度1%,还原时间45min;对于明胶粘度,各影响因素的主次顺序为A>B>C>D,优方案为A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>D<sub>1</sub>或A<sub>1</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub>D<sub>1</sub>,即高锰酸钾浓度4%,氧化时间3h或4h,草酸浓度0.5%,还原时间30min;对于明胶凝胶强度,各影响因素的主次顺序为A>B>D>C,优方案为A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>3</sub>D<sub>1</sub>,即高锰酸钾浓度浓度4%,氧化时间3h,草酸浓度1.5%,还原时间30min。通过直观分析和综合平衡法最终得到综合的优方案为

表5 漂白工艺正交试验结果与直观分析  
Tab. 5 Results and analysis of orthogonal test of blanch treatment

组别 Series	高锰酸钾 Concentration of potassium permanganate (%)	氧化时间 Oxidation time (h)	草酸浓度 Concentration of oxalic acid (%)	还原时间 Restore time(min)	得率 Yield (%)	粘度 Viscosity (mPa·s)	凝胶强度 Gel strength (g/cm <sup>2</sup> )
A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub> D <sub>1</sub>	4	3	0.5	30	15.47	11.3	882.3
A <sub>1</sub> B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> D <sub>2</sub>	4	4	1	45	18.35	9.9	820.7
A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub> D <sub>3</sub>	4	5	1.5	60	16.04	9.2	693.0
A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> C <sub>2</sub> D <sub>3</sub>	5	3	1	60	18.69	9.2	669.7
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub> D <sub>1</sub>	5	4	1.5	30	15.41	10.3	790.0
A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>1</sub> D <sub>2</sub>	5	5	0.5	45	19.23	8.5	622.0
A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>3</sub> D <sub>2</sub>	6	3	1.5	45	19.35	9.6	729.7
A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>1</sub> D <sub>3</sub>	6	4	0.5	60	19.03	9.8	655.3
A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub> D <sub>1</sub>	6	5	1	30	19.35	9.0	609.3
得率 Yield	K <sub>1</sub>	16.62	17.84	17.91	16.74		
	K <sub>2</sub>	17.78	17.60	18.80	19.00		
	K <sub>3</sub>	19.24	18.21	16.93	17.92		
	R <sub>1</sub>	2.62	0.61	1.87	2.26		
因素主次 Primary and secondary factors							DACB
优方案 Optimal craft							A <sub>3</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub> D <sub>2</sub>

1) 李佳, 酶法制备罗非鱼鱼皮明胶的工艺研究. 福建农林大学硕士学位论文, 2011, 60-65

续表

组别 Series	高锰酸钾 Concentration of potassium permanganate (%)	氧化时间 Oxidation time (h)	草酸 Concentration of oxalic acid (%)	还原时间 Restore time(min)	得率 Yield (%)	粘度 Viscosity (mPa·s)	凝胶强度 Gel strength (g/cm <sup>2</sup> )
粘度 Viscosity	$K_1$	10.1	10.0	9.9	10.2		
	$K_2$	9.3	10.0	9.4	9.3		
	$K_3$	9.5	8.9	9.7	9.4		
	$R_2$	0.8	1.1	0.5	0.9		
因素主次 Primary and secondary factors ABCD							
优方案 Optimal craft $A_1B_1C_1D_1$ 或 $A_1B_2C_1D_1$							
凝胶强度 Gel strength	$K_1$	798.7	760.6	719.9	760.5		
	$K_2$	693.9	755.3	699.9	724.1		
	$K_3$	664.8	641.4	737.6	672.7		
	$R_3$	133.9	119.2	37.7	87.8		
因素主次 Primary and secondary factors ABDC							
优方案 Optimal craft $A_1B_1C_3D_1$							

$A_3B_1C_3D_2$ , 即高锰酸钾浓度 6%, 氧化时间 3 h, 草酸浓度 1.5%, 还原时间 45 min(正交实验中的第 7 组)。

从鱼皮的漂白效果来看, 第 6、8、9 组的鱼皮呈白色, 有光泽, 透明且具有弹性; 第 7 组鱼皮中的黑色素已基本消除, 透明且具有弹性, 但颜色较前面 3 组稍暗, 但是第 6、8、9 组的得率、粘度、凝胶强度的测定结果显然不如第 7 组的测定结果。第 3 组鱼皮的黑色素也已基本除尽, 但是其理化性质的测定结果较低; 而第 1、2、4、5 组鱼皮的漂白效果显然较差, 仍有淡黄色花纹可见。最后通过综合平衡法得到鱼皮氧化还原漂白的最优方案为  $A_3B_1C_3D_2$ 。

**2.1.4 鱼皮的熬胶工艺优化** 熬胶 pH 值: 本研究按酶法的优化工艺进行前处理, 按漂白的优化工艺漂白, 熬胶工艺中不同 pH 值对明胶得率、粘度、凝胶强度的影响见表 6。从表 6 可以看出, 明胶得率随 pH 值的增大先增加后减小, 在 pH6 时得率最大, 且 pH5 和 pH6 时得率相差不大, 而 pH4 和 pH7 时得率相对较小; 粘度随着 pH 值的变化不大, 其范围在 10.9–11.8 mPa·s, 即在 pH4–7 之间熬胶, pH 值对粘度几乎没有影响; 凝胶强度随 pH 值的增大先增加后减小, 在 pH6 时取得最大值, 而 pH4、pH5 和 pH7 的凝胶强度基本相同。因此, 综合考虑 pH 值对明胶得率、粘度和凝胶强度 3 个指标的影响, 最终确定熬胶 pH 值控制在

表 6 鱼皮熬胶 pH 值单因素试验  
Tab. 6 Single factor test of pH in extracting gelatin from fish skin

组别 Series	得率 Yield (%)	粘度 Viscosity (mPa·s)	凝胶强度 Gel strength (g/cm <sup>2</sup> )
pH4	15.35	10.9	889.0
pH5	18.65	11.8	875.0
pH6	19.11	11.0	1011.0
pH7	14.06	11.5	860.3

pH5-6 为宜。

熬胶温度、时间的组合优化: 本研究以酶法的优化工艺对鱼皮进行前处理, 并按漂白的优化工艺进行漂白, 在 pH 为 5–6 条件下, 熬胶的温度、时间组合对明胶得率、粘度、凝胶强度的影响, 其结果如表 7 所示。从表 7 可以看出, 明胶得率第 1 组最低, 其他 4 组相差不大, 其中以第 4 组的得率为最大; 明胶粘度第 2 组最小, 第 3、4 组的数值较大 13 mPa·s 左右; 明胶凝胶强度第 2 组最小, 第 3、4 组的数值最大, 达 1000 g/cm<sup>2</sup> 以上。综合考虑三个指标的影响, 最终确定熬胶温度、时间的组合以第 4 组为宜, 即 60℃、65℃、70℃ 各加热 2 h, 共分 3 次提胶。其得率 19.93% (湿基)、粘度 13.1 mPa·s、凝胶强度 1034.3 g/cm<sup>2</sup>。

表7 鱼皮熬胶温度、时间的组合优化试验

Tab. 7 Temperature and time combination optimization experiment on extracting gelatin from fish skin

组别 Series	得率 Yield (%)	粘度 Viscosity (mPa·s)	凝胶强度 Gel strength (g/cm <sup>2</sup> )
1	16.83	11.7	939.7
2	19.69	8.6	766.0
3	19.50	12.7	1096.7
4	19.93	13.1	1034.3
5	19.79	10.9	975.0

1: 60℃加热 6 h 1 次提胶。2: 70℃加热 6 h 1 次提胶。  
3: 60℃、70℃各加热 3 h, 共分 2 次提胶。4: 60℃、65℃、  
70℃各加热 2 h, 共分 3 次提胶。5: 50℃、60℃、70℃各  
加热 2 h, 共分 3 次提胶

1: Extraction at 60 °C for 6 h. 2: Extraction at 70 °C for  
6 h. 3: Extraction at 60 °C, 70 °C respectively for 3 h. 4:  
Extraction at 60 °C, 65 °C and 70 °C respectively for 2 h. 5:  
Extraction at 50 °C, 60 °C and 70 °C respectively for 2 h

### 3 结语

鱼皮提取明胶的最佳方法为酶法, 其工艺为:

(1) 前处理: 用 0.2% 的混合酶, 调 pH 值至 3.5, 于 40℃ 水浴中酶处理鱼皮 1 h。(2) 漂白: 前处理后洗净的鱼皮, 先用 6% 高锰酸钾溶液进行氧化漂白 3 h, 然后再用 1.5% 草酸溶液进行还原漂白 45 min 后, 水洗至 pH 5-6 左右。(3) 熬胶: pH 值 5-6 为宜, 分 3 次熬胶, 每次分别将水浴加热升温至 60℃、65℃、70℃ 各加热 2 h, 过滤后将 3 次胶液合并。(4) 浓缩干燥、粉碎: 采用旋转蒸发器, 在真空度不低于 500 mmHg、温度不超过 60℃ 的情况下浓缩, 将合并胶液浓缩至 20% 左右, 然后在 60℃ 的鼓风干燥箱中干燥至明胶含水量 14% 以下, 经粉碎机粉碎, 即可得成品明胶。

该工艺的产品得率 19.93% (湿基)、粘度 13.1 mPa·s、凝胶强度 g/cm<sup>2</sup>。

### 参 考 文 献

- 王卫东, 李超, 孙月娥. 鱼皮明胶的制备、特性及应用. 食品科学, 2009, 30(23): 484-488
- 王茵, 黄煜, 许永安, 等. 鱼鳞胶原-壳聚糖止血海绵的制备工艺. 渔业科学进展, 2012, 33(1): 129-135
- 代云云, 袁永明, 张红燕, 等. 2012 年中国罗非鱼产品出口贸易分析及展望. 中国渔业经济, 2013, 31(2): 170-176.
- 杨贤庆, 张帅, 郝淑贤, 等. 罗非鱼皮胶原蛋白的提取条件优化及性质. 食品科学, 2009, 30(16): 106-110
- 邱松山, 姜翠翠, 海金萍. 罗非鱼加工中废弃物的综合利用探讨. 食品与发酵科技, 2010, 46(3): 22-24
- 陈良, 刘辉, 谏素华, 等. 鱼皮胶原提取的工艺研究. 食品科技, 2010, 35(8): 281-284
- 陈善飞, 伍久林, 苗静, 等. 鲢鱼皮胶原蛋白的提取及性质分析. 食品工业, 2012, 33(9): 10-13
- 张兵, 郭燕川, 史京京, 等. 酶解法制备骨明胶. 明胶科学与技术, 2012 (3): 133-134
- 高缓, 王华杰. 罗非鱼鱼皮制备鱼皮胶冻工艺研究. 食品工业, 2010, 4: 41-42
- 谢宁宁, 陈小娥, 方旭波, 等. 柔鱼皮明胶制备工艺及性质研究. 食品科技, 2010, 35(5): 129-132
- 谢详, 王婷婷, 马良, 等. 巴沙鱼皮明胶提取工艺研究. 西南师范大学学报(自然科学版), 2010, 35(2): 185-189
- 韩应昌, 杨帆. 酶法制取骨明胶理论初探. 山东轻工业学院学报, 1996, 10(1): 61-64
- Hao S, Li L, Yang X, *et al.* The characteristics of gelatin extracted from sturgeon (*Acipenser baeri*) skin using various pretreatments. Food Chemistry, 2009, 115(1): 124-128
- Muyonga JH, Cole CGB, Duodu KG. Characterisation of acid soluble collagen from skins of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*). Food Chemistry, 2004, 85(1): 81-89
- Wang L, Zou Y, Jiang S, *et al.* Chromatographic separation and physicochemical properties of collagen species in the skin of deep-sea redfish (*Sebastes mentella*). Food Hydrocolloids, 2011, 25(5): 1134-1138

(编辑 刘丛力)



## The Extraction Process of Gelatin from *Tilapia* Fish Skin

WEI Shaohong, WU Jingna, XU Yongan

(Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen 361013)

**Abstract** Due to the rapid development of *Tilapia* exportation in China, a large number of fish processing by-products have been generated which are rich in collagen. Proper extraction of the collagen from the by-products could help alleviate environmental pollutions as well as improve the added value of the fish processing by-products. In this study we used *Tilapia* skin as the material and applied the orthogonal design and the single factor test to exam the efficiency of alkali method, acid method and enzyme method in the pretreatment of *Tilapia* skin, according to the skin yield, viscosity and gel strength. Through a set of experiments we first identified the best method among the three and then optimized the bleaching and extraction process, and at last we made a discussion about this study to provide guidance on the gelatin production using fish skin. The results showed that the enzyme method was the best for gelatin extraction. The process was as below: the fish skin was treated with 0.2% mixed enzyme solution at pH 3.5, and underwent enzymatic hydrolysis at 40°C for 1 h; the skin was then blanched with 6% potassium permanganate solution for 3 h followed by further blanching with 1.5% oxalic acid solution for 45 min; the skin was then degelatinized at pH 5–6. The gelatin extraction process includes 3 heating steps: 60°C for 2 h, 65°C for 2 h, and 70°C for 2 h before the final filtrated product was pooled. The filtrate was then concentrated to around 20% in the vacuum ( 500 mmHg) at the temperature 60°C. The concentrate was dried (water content <14%) at 60°C and the final gelatin product was obtained after crushing. The yield of gelatin was 19.93% (wet basis), and the viscosity was 13.1 mPa·s, and the gel strength was 1034.3 g/cm<sup>2</sup>.

**Key words** *Tilapia*; Fish skin; Gelatin; Viscosity; Gel strength