

人造胶原肠衣的研究进展

李 敏, 刘锴锴, 郝志娜, 牛 宁, 胡建恩*

(大连海洋大学食品科学与工程学院, 大连 116023)

摘 要: 肠衣作为食品包装材料, 对维持肉制品的品质、延长货架期具有重要作用。随着肠衣需求量的增加, 天然肠衣市场供不应求, 为人造肠衣的出现和发展提供了机会。其中人造肠衣包括塑料肠衣、纤维素肠衣和胶原肠衣。在加工过程中每种肠衣都体现出各自的特点同时存在不同的亟待解决的问题。人造胶原肠衣在可食性、收缩性、黏着性等性能方面与天然肠衣相似, 在资源稳定性和食品安全性等方面优于天然肠衣。胶原肠衣兼有天然肠衣和人造肠衣两者的优点, 因此具有非常大的市场前景。本文在综述了肠衣类型的基础上, 对比了国内外胶原肠衣的研究进展, 总结了胶原肠衣的制备方法, 并对胶原肠衣尤其是水产胶原肠衣的发展前景进行了展望, 以期对胶原肠衣的研究提供理论基础。

关键词: 天然肠衣; 人造肠衣; 胶原蛋白

Review on artificial collagen casing

LI Min, LIU Kai-Kai, HAO Zhi-Na, NIU Ning, HU Jian-En*

(College of Food Science and Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China)

ABSTRACT: As food packaging materials, sausage casings play an important role in maintaining the quality of meat products and extending the shelf life. With the increase of sausage casings demand, the natural casing market is in short supply, which provides an opportunity for the appearance and development of artificial casing. The synthetic casings include plastic casings, cellulose casings and collagen casings. In the process of processing, different kinds of casings show their own characteristics and also the problems to be solved. Artificial collagen casings are similar to natural casings in terms of edible, contractile and adhesive properties, and superior to natural casings in terms of resource stability and food safety. Collagen casing has both advantages of natural casing and artificial casing, so it has a very large market prospect. On the basis of summarizing the types of casings, this paper compared the research progress of collagen casings of the casing markets, and summarized the preparation methods of collagen casings, moreover prospected the development prospect of collagen casings, especially aquatic collagen casings, so as to provide theoretical basis for the research on collagen casings.

KEY WORDS: natural casing; artificial casing; collagen

基金项目: 国家海洋公益性行业科研专项(201505030-3)、辽宁省海洋与渔业厅科研项目(201734)

Fund: Supported by National Marine Public Welfare Industry Projects (201505030-3), and Liaoning Provincial Oceanic and Fisheries Department (201734)

***通讯作者:** 胡建恩, 博士, 教授, 主要研究方向为副产物综合利用。E-mail: huje@dlou.edu.cn

***Corresponding author:** HU Jian-En, Ph.D, Professor, College of Food Science and Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China. E-mail: huje@dlou.edu.cn

1 引言

肠衣是目前市场需求量最大的食品包装材料之一,对香肠、火腿等肉制品进行包装,具有阻隔空气、增加食品保质期的功效。以猪肠/羊肠为主的天然肠衣是最早被使用的一种肠衣,我国是天然肠衣的生产大国,加工历史可达上百年之久。但是随着肠衣的需求量不断扩大,天然肠衣的供应已远不能满足市场需要,因此各种人造肠衣应运而生^[1,2]。

胶原蛋白是结缔组织的主要成分,也是动物体内含量最多、分布最广的功能性蛋白。它由 3 条肽链通过范德华力、氢键及其价键交联形成独特的三螺旋结构^[3-6]。胶原蛋白的这种特殊结构使其可以成为人造肠衣的基础原料,经过胶原蛋白与其他物质交联改性,通过高压挤塑成型,再依次通过凝固、交联等处理后干燥制成人造胶原肠衣^[6,7]。

目前市面上的人造胶原肠衣的性质与天然肠衣非常接近,同样具有可食性、较好的水气透过性、热收缩性和对肉馅的粘着性等特性。另外,人造胶原肠衣无味,安全性好,肠衣尺寸均匀,并可自由确定规格,适用范围广。此外,人造胶原肠衣的强度比天然肠衣高,适于机器灌肠作业。胶原肠衣因其具有可食性,不仅可以减少对环境的污染,而且它本身是富含大量氨基酸成分的营养物质,食用后有益于人体健康^[8-12]。同时也可以通过加入一些风味剂、有色剂、甜味剂等来改善食品的感官性能。人造胶原肠衣兼有天然肠衣和人造肠衣两者的优点,因此具有非常大的市场前景。本文在综述了肠衣类型的基础上,对比了国内外胶原肠衣的研究进展,总结了胶原肠衣的制备方法,并对胶原肠衣的发展前景进行了展望。

2 肠衣分类

肠衣按所用原材料可分为天然肠衣和人造肠衣,其中人造肠衣又可分为纤维素肠衣、塑料肠衣和胶原肠衣。

2.1 天然肠衣

天然肠衣是将动物(牛、羊、猪等)宰杀后,对肠道进行清理和加工,除去肠道内排泄物后得到的透明状、具有韧性的一层薄膜^[12]。天然肠衣是最早发现、应用的香肠和火腿的包装材料,天然肠衣具有安全、营养、可食、口感适中、易消化吸收等特点,且在食品加工过程(煮、烘、烤、煎)中不易破裂,所以天然肠衣是各类肉质品、香肠的理想包装材料^[13]。但来源于动物体内,原料受限,经济成本高,无法大规模生产,加工过程中动物肠道清洗工作繁琐,动物肠道有弯曲,冲水和去除排泄物时容易破裂,而且会造成一定的浪费和污染^[14,15]。动物个体不同,动物肠道的粗细和强度不同,香肠大小规格不一致,近期又陆续发生人畜共患病,这些缺点在工业应用上都受到限制^[16]。

2.2 人造肠衣

2.2.1 纤维素肠衣

由于天然肠衣的来源有限,人们最早发现了棉花短绒可以形成再生纤维,以纤维素肠衣作为香肠包装材料^[17]。纤维素肠衣成本低、投资少,无需投入制作模具的费用。其可扎针排气,适合手工操作,方便小规模企业使用。其机械性能强、透气性好但不可食用,需剥离后食用,剥离时需要使用脱滑剂。烟熏类的火腿大都是选用透气性好的纤维素肠衣^[16]。

2.2.2 塑料肠衣

市面常见塑料肠衣膜作为香肠包装材料。塑料肠衣膜是聚偏二氯乙烯膜(polyvinylidene Chloride, PVDC)^[18],塑料肠衣膜成本很低,加工程序简单,有阻隔氧气和水分的功能,但塑料热胀冷缩,不可食用,在食用前需要剥离,污染环境且存在安全隐患。

2.2.3 人造胶原肠衣

人造胶原肠衣是用动物皮、骨等为原料加入一些添加剂,再经过物理和化学处理,进行老化、干燥等过程制作成型,也称为改性胶原肠衣^[19-24]。人造胶原肠衣与其他肠衣相比有其独特优点,与天然肠衣相似,都具有良好的透气性和透明度,在加工食用过程中,可以蒸煮和熏烤,口感香脆可口,人造胶原肠衣还具有厚度均匀、拉伸强度高、稳定性强、氨基酸含量高等优点,同时在运输过程中节省空间、节约成本。人造胶原肠衣和塑料肠衣比较,具有可食用、透气性好、无安全隐患的优点;与纤维素肠衣比较,具有可食用性等优点,而纤维素肠衣不可食用,剥离时困难,需要用脱滑剂^[25,26]。因此人造胶原肠衣在肠衣市场上逐渐占有优势地位。

3 胶原肠衣研究进展

3.1 国外胶原肠衣研究进展

德国人最先发现肠衣的制备方法,但不能高温蒸煮,经过几十年的发展和不断更新,英国、美国、日本、波兰、西班牙等国相继研制出采用机械喷挤成膜工艺生产的耐高温、强度高的肠衣^[26]。胶原肠衣的质量在工业化生产中也日益稳定,其增长势头十分迅速,如西欧、北美、日本等地区和国家的人造肠衣已大部分取代天然肠衣。美国原使用羊肠衣生产的小口径香肠,现在 90%已被人造肠衣所取代;英国、德国、意大利、西班牙等国家已有 30%~70%的灌肠采用人造肠衣;日本已有 80%的香肠采用人造肠衣^[26,27];中国市场上销售的西式灌肠几乎全部采用人造肠衣,而只有中式香肠还采用天然肠衣。这为人造胶原肠衣的大量生产和人造胶原肠衣行业的繁荣发展带来了契机。

从皮具加工的边角料或者水产加工副产物中提取胶原蛋白,加工成可食用的人造胶原肠衣。与天然肠衣相比,人造胶原肠衣需要经过物理或化学改性,在热变性温度以

及拉伸强度、硬度、弹性等机械性能方面才能满足肠衣的质量要求。国外的研究学者在胶原肠衣生产工艺^[28-33]及性能方面^[34-37]投入了大量的研究。近年来, 国外对肠衣研究仍在继续, 而且趋于成熟。以胶原为基质, 通过添加交联剂/改性剂可以改善胶原特性, 从而使其更适于肠衣的加工。Jeya 等^[38]以红鳍鲷和石斑鱼骨作为原料得到的明胶制成 4 种类型的肠衣膜(明胶、明胶-MMT、明胶-壳聚糖和明胶-壳聚糖-MMT)与哺乳动物明胶薄膜机械性能和阻隔性进行比较。加入 MMT 和壳聚糖明显增加了膜的抗拉伸强度。与单纯明胶膜相比, 加入壳聚糖的膜水溶性较低, 加入 MMT 的膜蛋白质溶解度较低同时可减小水蒸气透过率。鱼类和哺乳动物得到的明胶膜在水蒸气透过率测定中表明两者相似, 明胶-MMT 和明胶-MMT-壳聚糖膜表面较其他薄膜更光滑。因此, 由 MMT 和壳聚糖制成的鱼明胶复合膜是光滑透明的且具有生物可降解性、机械性能和阻隔性能, 可以作为香肠类包装材料。在水产明胶中添加壳聚糖来形成复合膜, 增强了膜的物理化学性能。添加壳聚糖后增加了膜的抗拉强度和弹性, 降低了水渗透率和溶解度。明胶与壳聚糖的比值为 6:4 时, 明胶壳聚糖膜具有透光性强、透明度高等优点。由红外光谱扫描明确了明胶与壳聚糖的相互作用, 形成了机械性能高的新材料^[15,39,40]。Savic 等^[41]在胶原中加入纤维素有助于增加肠衣的强度, 而塑化剂如甘油和山梨醇的加入则可以降低肠衣的脆性。Boanini 等^[42]在明胶溶液中添加低质量分数二醛海藻酸钠, 使成膜应力和弹性模量等均得到了提高。Krochtal 等^[43]将经乳酸浸泡溶胀的粗胶原纤维与褐藻胶混匀后制成的复合

型胶原肠衣。表 1 为国外胶原蛋白肠衣的发展概况。

3.2 国内胶原肠衣研究进展

国内对胶原肠衣的研究起步较晚, 国内研究者对生产工艺的研究主要集中在胶原的提取^[50-54]、胶原肠衣的制作^[55-57]、特征性能的研究^[58-61]以及发展现状与前景的展望^[62-64]。国内胶原肠衣的产品规格较少, 产品质量不稳定, 因此还没有形成一定的规模。我国制备肠衣膜的方法主要有 2 种, 一种是对胶原和其他可食材料结合, 比如小麦、大豆蛋白、淀粉等, 与其混合制成的肠衣可食用、无污染、机械性能高。另一种是利用改性来改善胶原性能不足或者保持胶原原有的性能, 一般为化学改性, 主要添加聚乙烯醇、戊二醛、单宁酸、碳化二亚胺等改性剂来达到成膜效果。

黄炳华等^[65,66]分别在 1995 年和 1996 年申请了可食胶原膜的专利, 但是对于胶原的成膜性能研究很少, 贵州大学初步探究了利用氯化钙作为交联剂的胶原成膜研究^[67], 四川大学采用混合交联(胶原、壳聚糖、聚乙烯醇和戊二醛)作用, 使胶原成膜具有了较好的各项物理性能^[68,69]。聚乙烯醇和戊二醛的共同作用使胶原肠衣的力学性能、耐热性和抗水性得到显著提高, 而戊二醛在混合型蛋白的共混中不仅可以增强蛋白之间的相容性, 同时改变胶原肠衣膜的微观结构, 增强气密性。增塑剂甘油的添加会增强戊二醛对机械性能和透湿性^[70,71]。ε-聚赖氨酸和环氧氯丙烷对胶原肠衣进行涂层处理会增强肠衣的肉粘性, 从而有望解决我国胶原肠衣普遍存在的肉粘性不足的问题^[72]。国内胶原蛋白肠衣的研究进展见表 2。

表 1 国外胶原肠衣研究进展
Table 1 Research progress in collagen casing in foreign countries

研究阶段	研究进展
20 世纪 60 ~ 70 年代	对单一胶原的成膜性能进行研究, 将胶原与其他可食材料混合制膜或者改性来减少胶原某些性能的缺陷。Emanuel 等 ^[44] 对胶原-明胶制备管式肠衣的性能研究。
20 世纪 70 年代	最为活跃研究时期, 日本研究了分散与水解胶原混合制膜, Yokoyama 等 ^[45] 以石蜡作为添加物与胶原结合制膜, 研究了透水性能对胶原肠衣材料的重要性。
20 世纪末及 21 世纪初	利用植物蛋白制膜或利用壳聚糖等添加剂与明胶共混制备可食膜 ^[46,47] 。
近年来	以水产胶原为基质, 利用可食性交联剂制备高性能可食胶原膜 ^[48,49] 。

表 2 国内胶原蛋白肠衣的研究进展
Table 2 Research progress in collagen casing in China

研究阶段	研究进展
1946 年	肠衣需求量大, 天然肠衣供不应求, 用不可食用的纤维素替代 ^[73] 。
1955 ~ 1956 年	制备出机械强度较高的胶原蛋白肠衣 ^[65,66] 。
20 世纪 90 年代	以胶原为基质作为原料, 使用添加剂制成胶原肠衣 ^[50-52] 。
20 世纪末及 21 世纪初	神冠公司使用干湿法进行研制, 而且申请机械发明专利制备胶原肠衣 ^[74,75] 。
近年来	胶原蛋白与小麦面筋或大豆蛋白制备出可食用膜 ^[58] 。

4 胶原肠衣的制备

胶原肠衣不同于纤维素肠衣,对于温度的变化比较敏感,温度过高时胶原材料变软,加工过程中干燥时间过长,会使胶原肠衣水分丧失,质地变脆断裂。此外,若室内湿度太高,胶原将水解变成明胶,保存最好选择在10℃以下较为干燥的环境。根据研究目前市面上企业上主要采用2种方法来制备胶原肠衣,即由德国发明的干法与北美发明的湿法。

4.1 干法制胶原肠衣

干法制造胶原肠衣要求皮质原料酸化时间短,这样胶原纤维降解程度较低,胶原液中的固形物含量不少于8%~15%,如果固形物含量过低其干法制造无法成型。通过设备喷头制成管状肠衣,不需要添加交联剂和固化剂,直接成型,然后进行干燥。该法制造肠衣一般适用于风干类肉肠,因固形物含量较高导致肠衣壁厚度较明显,不易破损和断裂,在灌装的时候不需要精密的设备,成本稍低。但是,肠衣壁稍厚会对消费者产生影响,在进行烧烤和蒸煮后造成口感相对粗糙,咀嚼和吞咽肠衣会有残渣的感觉,口感相对较差。加工工艺流程^[76]: 真皮→碱处理除杂蛋白→酸化溶胀→制成胶原团→高压成型→干燥。

4.2 湿法制胶原肠衣

湿法制造胶原肠衣要求皮质原料酸化时间较长,这样胶原纤维会完全降解,物料均质化程度也高。湿法要求胶原液中的固形物含量稍低一般小于6%。后续的处理均是在胶原套管形成后才进行的,成型后肠衣必须通过一个装有鞣革剂和固化剂溶液池中进行浸泡,然后进行干燥。由于固形物含量低,湿法制得的肠衣壁厚度较薄,透明度较好,适宜于产品美观,口感较好且成本较与干法较低。现在市场上较为流通的是湿法制肠衣。加工工艺流程^[76]: 酸/碱除杂(毛发等)→脱钙→酸化溶胀→形成浆液→喷射成型→洗涤脱盐→改性→干燥。

5 展望

胶原蛋白在食品中应用广泛,不仅可作为食品添加剂和功能性食品,还可以作为食品包装材料,如食用膜和胶囊等^[42,43,50-52]。其中人造胶原肠衣随着肠衣需求量的增加,凸显出其相较于天然肠衣、塑料肠衣和纤维素肠衣的优势,因此越来越受到国内外的重视。目前国内虽然已经掌握了胶原肠衣生产技术,有很多肠衣生产公司已陆续上市。但是与国外胶原肠衣相比,国产胶原肠衣仍然存在不足之处,主要体现在^[60,77-81]: ①蛋白质分子量分布窄且分子量低;②化学成分方面水分含量和脂肪含量偏低;③色泽方面红度低、黄度高,肠衣颜色泛黄;④机械性能方面

抗拉伸强度和弹性较差。因此,选择来源丰富、经济成本低并且具有低抗原性、低过敏性和良好的亲水性的胶原蛋白来源,改善提取和纯化胶原蛋白的工艺条件,通过改性剂交联作用提高机械性能,强化肠衣加工工艺是胶原肠衣长足发展的必然趋势。同时还要关注胶原蛋白提取后产生废弃的酸液碱液的回收利用问题,以及胶原肠衣加工过程中重金属含量的监控。胶原肠衣的发展将成为满足肉制品需求量稳步提高的有效保证。

参考文献

- [1] 王薪宇. 利用天然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.
Wang XY. Preparation of hydrolyzed artificial collagen casing using defective natural casing [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [2] 佚名. 冠华胶原蛋白肠衣[J]. 肉类研究, 2015, 29(12): 14.
Anonymous. Guanhua collagen casing [J]. Meat Res, 2015, 29(12): 14.
- [3] 杨桢楠, 李彩燕, 钱国英. 水产胶原蛋白的提取纯化及理化特性的研究进展[J]. 海洋科学, 2016, 40(1): 138-146.
Yang YN, Li CY, Qian GY. Advances in extraction and purification of aquatic collagen and its physicochemical properties [J]. Marine Sci, 2016, 40(1): 138-146.
- [4] 江洪有, 谷峰, 钜晓艳, 等. 水产胶原蛋白的制备、性能及应用综述[J]. 湖北农业科学, 2015, 54(14): 3329-3334.
Jiang HY, Gu F, Chu XY, et al. Review on preparation, properties and application of aquatic collagen [J]. Hubei Agric Sci, 2015, 54(14): 3329-3334.
- [5] Singh P, Benjakul S, Maqsood S, et al. Isolation and characterization of collagen extracted from the skin of striped catfish (*Pangasianodon hypophthalmus*) [J]. Food Chem, 2001, 124(1): 97-105.
- [6] 吴钟龙, 公维洁, 卓先勤, 等. 鱼皮胶原蛋白膜的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2018, 47(12): 30-34.
Wu ZL, Gong WJ, Zhuo XQ, et al. Research on collagen film from fish skin [J]. Technol Dev Chem Ind, 2018, 47(12): 30-34.
- [7] 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.
Qin X. Study on preparation and properties of collagen casing made of fish collagen [D]. Nanning: Guangxi Univ, 2015.
- [8] 刘少博, 陈复生, 徐卫河, 等. 胶原蛋白的提取及其可食性膜的研究进展[J]. 食品与机械, 2014, (2): 242-246.
Chen SB, Chen FS, Xu WH, et al. Progress in collagen extraction and edible film [J]. Food Mach, 2014, (2): 242-246.
- [9] 李贞景. 我国胶原蛋白肠衣市场前景广阔[J]. 肉类工业, 2014, (8): 1-2.
Li ZJ. The market of collagen casings in China is promising [J]. Meat Ind, 2014, (8): 1-2.
- [10] 卓素珍. 鳊鱼皮胶原蛋白的性质、组成及应用研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2009.
Zhuo SZ. Study on the properties, composition and application of collagen protein from the skin of goosefish [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2009.
- [11] 景淑萍. 胶原蛋白的安全性及其保健功能[J]. 甘肃高师学报, 2009,

- 14(5): 82–83.
- Jing SP. Safety and health function of collagen [J]. J Gansu Norm Univ, 2009, 14(5): 82–83.
- [12] 陈士忠. 天然肠衣的优势[J]. 农产品加工, 2004, (4): 19.
- Chen SZ. Advantages of natural sausage [J]. Farm Prod Process, 2004, (4): 19.
- [13] 马文鹤. 浅议天然肠衣加工业在青海的发展前景[J]. 青海畜牧业, 2002, 1(69): 40–41.
- Ma WH. A brief discussion on the development prospect of natural sausage processing industry in Qinghai [J]. Qinghai Anim Husb, 2002, 1(69): 40–41.
- [14] 叶勇. 人造胶原肠衣的研制及特性表征[D]. 成都: 四川大学, 2004.
- Ye Y. Development and characterization of artificial collagen sausage garment [D]. Chengdu: Sichuan University, 2004.
- [15] 廖艳阳. 胶原蛋白在食品中的应用[J]. 黄冈师范学院学报, 2009, 29(3): 53–56.
- Liao YY. Application of collagen in food [J]. J Huanggang Norm Univ, 2009, 29(3): 53–56.
- [16] 刘金生. 纤维肠衣在蒸煮类火腿中的应用[J]. 肉类工业, 2014, (2): 31–35.
- Liu JS. Application of fiber sausage in cooking ham [J]. Meat Ind, 2014, (2): 31–35.
- [17] 张平远. 国外对人造肠衣的研究和开发[J]. 食品科技, 1996, (1): 26–29.
- Zhang PY. Research and development of artificial intestinal garments abroad [J]. Food Sci Technol, 1996, (1): 26–29.
- [18] 姚锦余. PVDC 树脂性能及肠衣膜加工技术[J]. 聚氯乙烯, 1995, (1): 38–44.
- Yao JY. Properties of PVDC resin and processing technology of sausage film [J]. Polyvinyl Chloride, 1995, (1): 38–44.
- [19] 赵利, 温慧芳, 袁美兰, 等. 基于不同提取方式的鱼皮胶原蛋白对重组鱼肉品质的影响[J]. 现代食品科技, 2015, (3): 220–227.
- Zhao L, Wen HF, Yuan ML, *et al.* Effects of collagen from fish skin based on different extraction methods on quality of recombinant fish meat [J]. Mod Food Sci Technol, 2015, (3): 220–227.
- [20] 徐海菊, 蔡健, 陈红萍. 水产胶原蛋白质的特性及其在食品加工中的应用[J]. 浙江农业科学, 2010, 1(2): 324–327.
- Xu HJ, Cai J, Chen HP. Characteristics of aquatic collagen and its application in food processing [J]. Zhejiang Agric Sci, 2010, 1(2): 324–327.
- [21] Alemán A, Gómez-Guillén MC, Montero P. Identification of ace-inhibitory peptides from squid skin collagen after in vitro, gastrointestinal digestion [J]. Food Res Int, 2013, 54(1): 790–795.
- [22] Pei X, Yang R, Zhang Z, *et al.* Marine collagen peptide isolated from chum salmon (*Oncorhynchus keta*) skin facilitates learning and memory in aged C57BL/6J mice [J]. Food Chem, 2010, 118(2): 333–340.
- [23] 陈俊, 叶燕军, 王宝周, 等. 鱼皮胶原肽对人皮肤角质细胞生长的影响[J]. 现代食品科技, 2015, (3): 55–59.
- Chen J, Ye YJ, Wang BZ, *et al.* Effects of fish skin collagen peptide on the growth of human skin keratinocytes [J]. Mod Food Sci Technol, 2015(3): 55–59.
- [24] 刘淇, 李慧, 赵玲, 等. 鳕鱼皮胶原蛋白肽的功能特性及抗氧化活性[J]. 食品工业科技, 2012, (1): 135–137.
- Liu Q, Li H, Zhao L, *et al.* Functional properties and antioxidant activity of collagen peptide from cod skin [J]. Food Ind Sci Technol, 2012, (1): 135–137.
- [25] 潘鹏. 采用天然肠衣制备胶原蛋白肠衣膜的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- Pan P. Study on the preparation of collagen intestinal coating by natural intestinal coating [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [26] 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): 43–49.
- Lei YJ, Tang YL, Lu LX. Progress in application of fish collagen in packaging [J]. Packag Eng, 2014, 35(13): 43–49.
- [27] Amin S, Ustunol Z. Solubility and mechanical properties of heat-cured whey protein-based edible films compared with that of collagen and natural casings [J]. Int J Dairy Technol, 2007, (2): 149–153.
- [28] Collagen casing and apparatus for manufacturing the same: WO1998021973 [P]. 1998-05-28.
- [29] Janus, Krzysztof. An extrusion device and a method for manufacturing a cylindrical collagen casing: WO2013009196 [P]. 2013-01-17.
- [30] Boni, Kenneth A. Collagen casing for food such as sausage and method of preparing same: EP0479709 [P]. 1992-04-08.
- [31] Morgan TF, Frame G, Kobussen PJ. Process for producing a linked, co-extruded edible product: US5795605 [P]. 1998-8-18.
- [32] Morgan, Trevor, Norwood. Collagen casing: EP1423016 [P]. 2006-10-04.
- [33] Toshio T. Process for making edible collagen casings: US3681093 [P]. 1972-8-1.
- [34] Krochta JM. Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities [J]. Protein-based Films Coat, 2002, (21): 1–41.
- [35] Simelane S, Ustunol Z. Mechanical properties of heat-cured whey protein-based edible films compared with collagen casings under sausage manufacturing conditions [J]. J Food Sci, 2005, 70(2): 131–134.
- [36] Harper BA, Barbut S, Lim LT. Microstructural and textural investigation of various manufactured collagen sausage casings [J]. Food Res Int, 2012, 49(1): 494–500.
- [37] Amin S, Ustunol Z. Solubility and mechanical properties of heat-cured whey protein-based edible films compared with that of collagen and natural casings [J]. Int J Dairy Technol, 2007, 60(2): 149–153.
- [38] Jeya SR, Jeevithan E, Varatharajakumar A, *et al.* Comparison of the properties of multi-composite fish gelatin films with that of mammalian gelatin films [J]. Food Chem, 2012, 135(4): 2260–2267.
- [39] Hossein SF, Rezaei M, Zandi M, *et al.* Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films [J]. Food Chem, 2013, 136(3–4): 1490–1495.
- [40] 刘丽娜. 鲑鱼皮明胶的制备及其功能性质研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
- Liu LN. Study on preparation of channel catfish skin gelatin and functional properties [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.
- [41] Savić Z, Savić I. Sausage casings [J]. Virtus, Vienna, 2002, (2): 354.
- [42] Boanini E, Rubibi K, Panzavolta S, *et al.* Chemico-physical characterization of gelatin films modified with oxidized alginate [J]. Acta Biomaterial, 2010, (6): 383–388.
- [43] Krochta JM, De Mulder-Johnston C. Edible and biodegradable polymer

- films, challenges and opportunities [J]. Food Technol, 1997, 51(2): 61–74.
- [44] Emanuel R. Lieberman. Process for making edible collagen casings: GB1209299(A) [P]. 1970-10-21.
- [45] Yokoyama Y, Ishikawa O, Miyachi Y. Disaccharide analysis of skin glycosaminoglycan in localized scleroderma [J]. Dermatology, 1997, 194(4): 329–333.
- [46] Kunte LA, Gennadios A, Cuppett SL, *et al.* Cast films soy protein isolates and fractions [J]. Cere Chem, 1997, 74(2): 115–118.
- [47] Choi WS, Han JH. Film-forming mechanism and heat denaturation effects on the physical and chemical properties of pea protein isolate edible films [J]. Food Sci, 2002, 67(4): 1399–1406.
- [48] Hosseini SF, Rezaei M, Zandi M, *et al.* Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films [J]. Food Chem, 2013, 136: 1490–1495.
- [49] Nunez FR, Gimenez B, Fernandez M, *et al.* Role of lignosulphonate in properties of fish gelatin films [J]. Food Hydrocoll, 2012, 27: 60–71.
- [50] 杜敏, 南庆贤. 猪皮胶原蛋白的制备及在食品中的应用[J]. 食品科学, 1994, (7): 36–40.
- Du M, Nan QX. Preparation of pigskin collagen and its application in food [J]. Food Sci, 1994, (7): 36–40.
- [51] 赵胜年. 酶解鲜猪皮提取水解胶原蛋白的研究[J]. 食品工业科技, 1998, (5): 16–17.
- Zhao SN. Study on extracting collagen from enzymatic hydrolyzed fresh pigskin [J]. Food Ind Sci Technol, 1998, (5): 16–17.
- [52] 李开雄, 赵志远. 猪皮中胶原蛋白的提取及其应用[J]. 肉类研究, 1996, (4): 43–46.
- Li KX, Zhao ZY. Extraction and application of collagen from pigskin [J]. Meat Res, 1996, (4): 43–46.
- [53] 赵帅, 巩旭, 李国英. 猪皮的不同脱脂方法对胶原提取率的影响[J]. 中国皮革, 2007, 36(9): 33–36.
- Zhao S, Gong X, Li GY. The effect of different degreasing methods on collagen extraction rate [J]. Chin Leather, 2007, 36(9): 33–36.
- [54] 陈良, 刘辉, 谌素华, 等. 鱼皮胶原提取的工艺研究[J]. 食品科技, 2010, (8): 281–284.
- Chen L, Liu H, Jing SH, *et al.* Study on the extraction technology of collagen from fish skin [J]. Food Sci Technol, 2010, (8): 281–284.
- [55] 陈志云. 胶原肠衣在灌装过程中的应用[J]. 肉类工业, 2008, (3): 14–16.
- Chen ZY. Application of collagen sausage in filling process [J]. Meat Ind, 2008, (3): 14–16.
- [56] 李培仁. 胶原肠衣和薄膜的制作[J]. 明胶科学与技术, 2010, (2): 80–82.
- Li PR. Production of collagen intestinal coat and film [J]. Gelatin Sci Technol, 2010, (2): 80–82.
- [57] 詹东风. 胶原蛋白人工肠衣的制造方法[J]. 食品科学, 1990, (3): 16–17.
- Zhan DF. Manufacturing method of collagen artificial intestinal coat [J]. Food Sci, 1990, (3): 16–17.
- [58] 刘少博. 植物蛋白与胶原蛋白复合制备肠衣的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2015.
- Liu SB. Study on the preparation of intestinal coat with vegetable protein and collagen [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2015.
- [59] 李清桂. 胶原蛋白人造肠衣及其生产技术[J]. 农牧与食品机械, 1989, (2): 5–6.
- Li QG. Collagen artificial sausage and its production technology [J]. Agric Anim Husb Food Mach, 1989, (2): 5–6.
- [60] 问小龙, 蒋爱民, 郭善广, 等. 国内外人造胶原肠衣的理化特性比较研究[J]. 食品与机械, 2013, 29(4): 43–46.
- Wen XL, Jiang AM, Guo SG, *et al.* A comparative study on physicochemical properties of artificial collagen sausage coats at home and abroad [J]. Food Mach, 2013, 29(4): 43–46.
- [61] 雅昊. 可食胶原肠衣及其在肉类加工中的应用[J]. 肉类工业, 2007, (10): 17–19.
- Ya H. Edible collagen sausage and its application in meat processing [J]. Meat Ind, 2007, (10): 17–19.
- [62] 孙越喜. 我国胶原蛋白肠衣的市场现状及发展方向[J]. 肉类工业, 2010, (8): 1–2.
- Current situation and development trend of collagen protein casing market in China [J]. Meat Ind, 2010, (8): 1–2.
- [63] 申铨日, 夏光华, 董正华. 水产胶原蛋白的研究进展[J]. 明胶科学与技术, 2013, 33(1): 1–7.
- Shen XR, Xia GH, Dong ZH. Research progress of aquaculture collagen [J]. Scie Technol Gelatin, 2013, 33(1): 1–7.
- [64] 胡帅, 王慧桂, 但卫华, 等. 胶原蛋白结构的研究进展[J]. 西部皮革, 2008, (8): 16–19.
- Hu S, Wang Hg, Dan WH, *et al.* Progress in collagen structure [J]. Western Leather, 2008, (8): 16–19.
- [65] 黄炳华, 周亚仙. 胶原蛋白肠衣及其生产方法: CN, 95118575.6[P]. 1995-11-08.
- Huang BH, Zhou YX. Collagen Sausage casing and production method: CN, 95118575.6 [P]. 1996-07-31.
- [66] 黄炳华, 周亚仙. 可食胶原蛋白肠衣的生产方法: CN, 96122253.0 [P]. 1996-12-20.
- Huang BH, Zhou YX. Production method of edible collagen sausage casing: CN, 96122253.0 [P] 1997-07-23.
- [67] 罗爱平, 樊庆, 胡明洪, 等. 可食性胶原蛋白成膜技术初探[J]. 贵州农业科学, 2003, 31(4): 44–46.
- Luo AP, Fan Q, Hu MH, *et al.*, Technology of edible collagen film [J]. Guizhou Agric Sci, 2003, 31(4): 44–46.
- [68] 叶勇, 王坤余, 廖隆理, 等. 胶原蛋白-壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的特性研究[J]. 中国皮革, 2003, 12(23): 1–4.
- Ye Y, Wang KY, Liao LL, *et al.* Characteristics of a polyvinyl alcohol collagen-chitosan blend films [J]. China Leather, 2003, 12(23): 1–4.
- [69] 王碧, 王坤余, 叶勇, 等. 水解胶原蛋白的溶解性和乳化性研究[J]. 皮革化工, 2003, 20(1): 5–8.
- Wang B, Wang KY, Ye Y, *et al.* Solubility and emulsifying properties of hydrolyzed collagen research [J]. Leather Chem, 2003, 20(1): 5–8.
- [70] 刘少博, 陈复生, 张丽芬, 等. 小麦面筋蛋白与胶原蛋白肠衣膜水溶性的研究[J]. 粮食与油脂, 2014, 27(10): 57–59.
- Liu SB, Chen FS, Zhang LF, *et al.* Study on water solubility of wheat gluten and collagen intestinal membrane [J]. J Cere Oils, 2014, 27(10): 57–59.
- [71] 刘少博, 陈复生, 刘昆仑, 等. 小麦面筋蛋白与胶原蛋白制备肠衣膜研究[J]. 粮食与油脂, 2014, 27(8): 36–40.
- Liu SB, Chen FS, Liu KL, Li YL, *et al.* Study on Preparation of intestinal coating from wheat gluten and collagen [J]. J Cere Oils, 2014, 27(8):

- 36–40.
- [72] 徐中岳, 何小维, 罗志刚, 等. 多糖可食性包装膜的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(7): 179–182.
- Xu ZY, He XW, Luo ZG, *et al.* Research progress of edible polysaccharide packaging film [J]. Food Res Dev, 2008, 29(7): 179–182.
- [73] 朱积焯. 纤维素肠衣[J]. 化学世界, 1946, (15): 11.
- Zhu JX. Cellulose sausage [J]. Chem World, 1946, (15): 11.
- [74] 周亚仙, 莫运喜. 中小口径胶原蛋白肠衣及其制备方法: CN, 200810116408.X[P]. 2008-11-12.
- Zhou YX, Mo YX. Small and medium caliber collagen sausage and its preparation method: CN, 200810116408.X [P]. 2008-11-12.
- [75] 周亚仙, 莫运喜. 一种用于胶原蛋白肠衣干燥的混合工质热泵: CN, 201110006782.6[P]. 2012-07-18.
- Zhou YX, Mo YX. A mixed refrigerant heat pump for drying collagen sausage: CN201110006782.6 [P]. 2012-07-18.
- [76] 雅昊. 可食胶原肠衣及其在肉类加工中的应用[J]. 肉类工业, 2007, (10): 17–19.
- Ya H. Edible collagen sausage and its application in meat processing [J]. Meat Ind, 2007, (10): 17–19.
- [77] 毛世龙. 新型胶原肠衣肉粘性增强涂层的制备及性能评价[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- Mao SL. Preparation and performance evaluation of a new type of viscous reinforcing coating for collagen sausage coat [D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [78] 傅燕凤, 沈月新, 杨承刚, 等. 淡水鱼鱼皮胶原蛋白的提取[J]. 上海海洋大学学报, 2004, 13(2): 146–150.
- Fu YF, Shen YX, Yang CG, *et al.* Extraction of collagen from freshwater fish skin [J]. J Shanghai Ocean Univ, 2004, 13(2): 146–150.
- [79] Zhang J, Duan R, Huang L, *et al.* Characterization of acid-soluble and pepsin-solubilised collagen from jellyfish (*Cyanea nozakii Kishinouye*) [J]. Food Chem, 2014, 150(2): 22–26.
- [80] 闫鸣艳. 狭鳕鱼皮胶原蛋白结构和物理特性的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- Yan MY. Study on the structure and physical properties of collagen from cod skin [D]. Qingdao: China Ocean University, 2009.
- [81] Li H, Liu BL, Gao LZ, *et al.* Studies on bullfrog skin collagen [J]. Food Chem, 2004, 84(1): 65–69.

(责任编辑: 武英华)

作者简介

李 敏, 主要研究方向为副产物综合利用。
E-mail: zhaohui@dlou.edu.cn

胡建恩, 博士, 教授, 主要研究方向为副产物综合利用。
E-mail: huje@dlou.edu.cn