

胶原蛋白膜的应用和研究进展

张美云^{1*} 刘 璠¹ 程凤侠² 申前锋¹

(1. 陕西科技大学造纸工程学院, 陕西 西安 710021;

2. 陕西科技大学资源与环境学院, 陕西 西安 710021)

摘 要: 介绍了胶原蛋白膜的制备、应用及研究现状。胶原蛋白膜可以作为包装膜、皮肤替代物、角膜、面膜用于食品、生物医学、化妆品等不同行业,它具有无毒、无污染、可降解等优良特性,有着广阔的应用前景。

关键词: 胶原蛋白膜; 应用; 进展

中图分类号 TS 59 文献标识码 A

Application and Advance of Collagen Protein Film

ZHANG Mei - yun¹, LIU Liu¹, CHENG Feng - xia², SHEN Qian - feng¹

(1. College of Paper - making Engineering, Shaanxi University of Science & Technology,

Xi'an 710021, China; 2. College of Resource and Environment, Shaanxi University of

Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The preparation, application and the recent development of collagen protein film was introduced. Collagen protein film can be used in food industry, biomedicine industry and cosmetic industry as packaging film, skin - substitute, cornea and facial mask. It has bright prospects of application due to its eminent characteristics of innocuity, unpollution, degradation and so on.

Key words: collagen protein film; application; advance

胶原蛋白富含于动物的皮、软骨、韧带、肌腱及其它结缔组织中,国内有极其丰富的资源。由于我国大部分的皮资源均以制革等形式加以利用,利用率极低,而产生的皮革固体废弃物如不加以回收利用,则不仅会占用场地、污染环境,而且也是对胶原蛋白资源的极大浪费。近20年来,随着分子生物学的发展,人们对胶原性质的认识已越来越深入,其应用领域也更为广泛^[1]。

胶原蛋白是由甘氨酸、丙氨酸、脯氨酸等19种氨基酸所组成的天然蛋白质^[2]。有研究表明:胶原蛋白的抗

原性低,具有良好的生物相容性和生物可降解性,因此,作为天然的生物资源,在食品、生物医学、化妆品等工业中应用的重要性和经济地位日益突出^[3];以胶原蛋白制成的胶原蛋白膜在上述领域内的研究也日渐活跃。

1 胶原蛋白膜的制备

对于胶原蛋白膜,国内和国外的成型方法有很多种。国内的大部分研究都采用浇铸成膜的方法,而国外则较多采用机械挤出的方法^[4]。马春辉等研究^[5]认为,较为理想的制备胶原蛋白膜的工艺条件为:配制4.5%的

胶原蛋白溶液→依次加入0.4%淀粉、0.25%戊二醛、0.25%增塑剂增稠→真空脱气→涂布于光滑玻璃板上→干燥→揭膜。

罗爱平等^[6]认为,用甘油、氯化钙作交联剂对于增强胶原蛋白膜的柔韧性、机械性能更佳,制膜工艺为:12%胶原蛋白溶液→热处理(70~100℃, 15min)→加入甘油、钙交联剂→溶解、混合→过滤→增稠→真空脱气→涂布→烘干(60~70℃, 5h)→叠加类脂层→再干燥→揭膜→乙醇溶液挥发处理→自然干燥。

国外与国内的成形方法则显著不

* 第一作者简介:张美云,女,1957年生,博士,教授

同,其操作要点为^[4]:酸溶胀真皮层→研磨成浆料→过滤、均化→挤出→凝聚→鞣制→增塑→干燥→成膜。

用机械挤出法成型的胶原蛋白膜比浇铸法成型的膜的机械强度要高很多,而且各方面的物理性能也都更好。这是由于在机械法成型时,成型器给膜以机械力,使内部分子链完全展开、便于更好的结合,分子链之间的相互作用程度较高;而浇铸法则是凭借膜液的自行流动成膜,分子链大部分呈卷曲状,结合点远远少于机械法,以至于分子之间的结合力低,大大影响了膜的强度。另外,均匀性也是决定膜物理性能好坏的主要因素,机械法成型的膜的均匀性明显要比浇铸法成型的好,因此,国内和国外在这方面的研究在技术上存在着较大差距。

还应该看到:目前大量试验所制得的胶原蛋白膜具有亲水性且柔韧性不高,这大大限制了胶原蛋白膜的推广。因此,在胶原蛋白膜工业化生产和实际商业应用中,应注意胶原蛋白膜初始材料的特性和对其进行必要的改性处理,以满足特殊应用技术的需要。

2 胶原蛋白膜的应用

2.1 胶原蛋白膜在食品行业中的应用

胶原是一种富含多种人体必需氨基酸的蛋白质,是人体不可多得营养物质,因此被广泛应用于食品工业中。胶原蛋白膜在食品行业中主要以包装膜的形式出现,即以可食用的胶原为原料,经过交联而制成的包装材料,应用于食品包装。

胶原膜具有阻油、阻氧、阻水、可携带抗氧化剂及抗菌剂载体、保香等功能,可以广泛应用于包装肉制品(熏鸡肉、油炸肉)、酸奶、包装药粉的胶布和食品配料;还可用作肠衣,制作香肠、冻肉;用作包装袋,包装可可粉、咖啡、香料以及药用胶囊等^[4]。

美国的 Freudenberg 于 1938 年首

次制成了胶原肠衣并申请了专利。此后,不断有研究者继续深入研究胶原的成膜性能,并将胶原材料与其它的可食性材料,如聚糖、调味料、果胶、淀粉等混合在一起,以弥补胶原材料成膜时某些性能的不足,或者将胶原作为填料,加入到上述材料中,以对它们进行改性。美、欧、日等国对于该领域的研究较早,采用将胶原蛋白膜用作固化酶的膜材料和肉食品标签的方法,且已实现了工业化^[3,7]。而国内这方面的研究起步较晚,目前还处于实验室研究阶段,即对胶原蛋白成膜的基础理论和工艺条件以及胶原改性进行了探索,并未实现工业化。

罗爱平等^[6]在实验室制作出了可食性胶原蛋白膜,利用胶原蛋白作为一种被膜剂,根据需要,可添加抗氧化剂、防腐剂等物质,制成复合保鲜膜。既满足可食膜的屏障作用,又可有效降低防腐剂向食品内部的扩散,长久维持表面薄膜高浓度抗氧化剂、防腐剂含量,达到延长食品货架期的目的。但在胶原蛋白膜的实际应用方面,如对果蔬、肉类制品等食品的保鲜效果,还在进一步研究当中。

2.2 胶原蛋白膜在生物医学方面的应用

胶原具有重要的生物学性质——力学性能高、促进细胞生长、止血、可吸收性、弱抗原性、良好的生物相容性和生物降解性等优点^[8]。

胶原作为一种理想的天然大分子医用材料,以它为基质的生物医学材料不断涌现,其主要应用形式有胶原蛋白膜,用于生物医学,除具有上述优点外,主要还有亲水性强、抗张强度高,具有类似真皮的形态结构,透水透气性好,润滑性、稳定性好;具有一定的生物塑性;官能团多,可进行交联改性,从而可控制其生物降解速度和调节其溶解(溶胀)性^[9]。

胶原蛋白膜可用于暂时性皮肤替代物、透析和固化酶的载体^[9,10]。

胶原蛋白膜作为暂时性皮肤替代物时,主要以制成胶原海绵膜的形式,用于浅度皮肤缺损的创面,起到止血、粘液体、减轻疼痛、促进肉芽组织形成的作用,提高创面愈合的速度^[9]。

王永胜^[10]等将壳聚糖以一定的比例添加到胶原溶液中,以冻干的形式成膜,将制好的海绵膜包埋于SD大鼠皮下进行试验,发现壳聚糖-胶原蛋白膜具有良好的物理及生物学性能,组织相容性好,血管化能力强,体内、外降解缓慢,具有良好的真皮替代功能。

胶原蛋白良好的降解性使得胶原膜携带的药物,可以随膜的降解而被释放,所以可应用于制作药物控制释放系统,如果在胶原膜上作一些修饰,还可以改变药物的释放速度^[11]。

随着生物技术的不断发展,以胶原蛋白为主要成分的各种不同形式的生物医学材料,被研制出来,有的尚处于试验探索阶段,有的已经用于临床,在这方面国外远远领先于国内。随着GTR(组织引导再生术,guide tissue regeneration)在临床上的发展,胶原蛋白膜作为一种有效的材料受到关注,并在国外部分国家实现商品化^[12]。

2.3 胶原蛋白膜在化妆品行业中的应用

皮肤内层的真皮层中含有大量胶原,其纤维结构形成支持皮肤力学性能(如强度、弹性)的网络。胶原是天然的极性蛋白质,I型胶原含有4.4%天冬氨酸残基、7.2%谷氨酸残基、2.8%赖氨酸残基^[13]。尤其L-羟脯氨酸,是胶原特有的氨基酸,在护肤品中起滋润和调理作用,也常作为营养性助剂用于洗发水。所以,胶原蛋白及其水解产物具有很好的保湿性;且由于结构的相似性,对皮肤和头发的亲合性良好。此外,水解胶原还具有乳液稳定性等优点,因而在化妆品中的应用发展很快,已成为重要的化妆品原料^[8]。

付丽红等^[14]将胶原蛋白与纤维素及其衍生物羧甲基纤维素混合,并加入保湿剂丙三醇、丙二醇或丁二醇,置于模具中,在一定温度下,蒸发水分,形成胶原蛋白膜(纸)。这种膜(纸)由天然动、植物高分子物质制成,无毒、无味、无刺激、无副作用,属于纯天然产品。

胶原蛋白的氨基酸组成与人体皮肤相同,因而与皮肤相容性好、亲和力强,并有很好的保湿和深层洁肤的功能,还可以补充皮肤中损失的胶原蛋白。

2.4 胶原蛋白共混膜

相比于高分子材料膜,胶原蛋白膜的韧性还比较弱,所以近年来许多学者一直在寻求合适的方法改性胶原蛋白膜或与胶原蛋白制成共混膜,避免由其制备的材料的一些缺点,如提高其抗降解能力,以改善胶原蛋白膜的力学性能与吸水性。

已报道的有丝素蛋白-胶原蛋白^[15]、胶原蛋白-壳聚糖共混膜^[10,16]和共混纤维^[17]。有研究证明^[18],壳聚糖-胶原蛋白膜中,胶原蛋白、壳聚糖的化学性能及生物学性能无明显的改变,其热稳定性较单一的胶原蛋白膜有所增加。

另外还有三元膜,如胶原蛋白-壳聚糖-聚乙烯醇、胶原蛋白-葡甘聚糖-壳聚糖、胶原蛋白-葡甘聚糖-软骨素等共混膜^[19,20]。

王碧^[20]研究了胶原蛋白与多糖共混膜的有关性质,结果表明:胶原蛋白、葡甘聚糖、壳聚糖这3种天然高分子具有良好的相容性,将其以一定比例混合制成膜后,三者之间存在着静电引力、氢键等强烈的相互作用,正是由于这3种聚合物之间强烈的作用,使得三元膜的力学性能和吸水率比单一的胶原蛋白膜有了显著的改善。三元膜对生命代谢需要的一些小分子物

质,如葡萄糖、色氨酸和NaCl,均具有一定的渗透性,对血清蛋白具有吸附性,能满足生物医用材料的使用需求。

3 结束语

生物学技术在皮革行业中的应用,即利用胶原蛋白的结构区和活性部位、两性电解质的电学特性,使得胶原蛋白膜不仅在医学领域,而且在食品、化学工业上的利用也越来越广。以胶原蛋白膜制成的高分子材料日益增多,如赵世红^[21]等采用离心法在自制模具中,制作了角膜胶原膜,具有促进角膜创口愈合和药物递质的作用。随着绿色化工理念的日益深入人心,人们越来越重视环境保护和人类自身的健康,胶原蛋白这类天然高分子材料所特有的优越性会越来越得到人们的青睐,其在食品、化妆品及生物医学行业中的应用前景十分广阔。

参考文献

- [1] 曹健,吕燕红,常共宇,等.废铬革屑中提取胶原蛋白的戊二醛改性研究[J]. 中国皮革,2005,3(5):21-26
- [2] 蒋挺大,张春萍.胶原蛋白[M].北京:化学工业出版社,2001:3-5
- [3] 穆畅道,林炜,王坤余,等.皮革固体废弃物资源化(I):皮胶原的提取及其在食品工业中的应用[J]. 中国皮革,2001,30(9):37-40
- [4] 马春辉,舒子斌,林炜,等.可食性胶原蛋白包装膜的研究进展[J]. 中国皮革,2001,30(5):8-10
- [5] 马春辉,舒子斌,王碧,等.胶原蛋白膜的制作工艺及其对强度性质的影响研究[J]. 中国皮革,2001,30(9):34-36
- [6] 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
- [7] Miller A T. J. Am. Leather Chem. Assoc., 1996,91(7):183-189
- [8] 林炜,穆畅道,王坤余,等.皮革固体废弃物资源化(II):胶原的性质及其在医药和化妆品工业中的应用[J]. 中国

皮革,2001,30(15):8-11

- [9] 于淑贤.胶原在皮肤替代物中的应用现状及研究进展[J]. 中国皮革,2005,34(1):8-11
- [10] 侯春林,肖仕初,刘志国,等.几丁质-胶原蛋白膜的制作及皮下埋植实验[J]. 中国修复重建外科杂志,2003,3(17):233-236
- [11] 周文常,但卫华,廖隆理,等.胶原蛋白及其与高聚物形成的复合材料在医学中的应用[J]. 皮革科学与工程,2004,2(14):30-33
- [12] Zhang Q Q. Study of collagen membranes as guided tissue regeneration material. Proceedings of the 19th Annual Meeting of Society for Biomaterials [C]. Birmingham, AL USA, 1993
- [13] Covington A D. Modern tanning chemistry. Chem. Soc. Rev., 1997,26(2):111-126
- [14] 付丽红,齐永钦,张强,等.胶原蛋白面膜纸及其制备方法:CN,02113697. 2003-11-19
- [15] 冯桂龙,王松,朱鹤孙.丝素蛋白对胶原膜性能改善的研究[J]. 功能材料,2003,6(34):716-718
- [16] 赵宏霞,邹翰.胶原/壳聚糖复合膜的制备及止血效果的研究[J]. 山东生物医学工程,2001,4(20):15-18
- [17] 钱江,汤克勇,曹健,等.一种新型绿色纤维-胶原蛋白与壳聚糖共混纤维[J]. 中国皮革,2004,11(33):4-6
- [18] Shanmugasundaram N, Ravichandran P, Reddy P, et al. Collagen-chitosan polymeric scaffolds for the Vitro culture of human epidermoid carcinoma cells. Biomaterials, 2001, 22(14):1943
- [19] 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,2003,23(32):1-4
- [20] 王碧.制革废弃物提取的胶原特性及与多糖共混生物膜材料的研究[D].成都:四川大学,2003
- [21] 赵世红,张萍,王滨生.角膜胶原膜的制作研究[J]. 哈尔滨医科大学学报,1999,4(33):284-286

(收稿日期:2005-06-06)

作者: [张美云](#), [刘鏊](#), [程凤侠](#), [申前锋](#), [ZHANG Mei-yun](#), [LIU Liu](#), [CHENG Feng-xia](#),
[SHEN Qian-feng](#)

作者单位: [张美云, 刘鏊, 申前锋, ZHANG Mei-yun, LIU Liu, SHEN Qian-feng \(陕西科技大学造纸工程学院, 陕西, 西安, 710021\)](#), [程凤侠, CHENG Feng-xia \(陕西科技大学资源与环境学院, 陕西, 西安, 710021\)](#)

刊名: [中国皮革](#) [ISTIC](#) [PKU](#)

英文刊名: [CHINA LEATHER](#)

年, 卷(期): 2007, 36 (3)

被引用次数: 3次

参考文献(21条)

1. [曹健; 吕燕红; 常共宇](#) [废铬革屑中提取胶原蛋白的戊二醛改性研究](#) [期刊论文]-[中国皮革](#) 2005 (05)
2. [蒋挺大; 张春萍](#) [胶原蛋白](#) 2001
3. [穆畅道; 林炜; 王坤余](#) [皮革固体废弃物资源化 \(I\): 皮胶原的提取及其在食品工业中的应用](#) [期刊论文]-[中国皮革](#) 2001 (09)
4. [马春辉; 舒子斌; 林炜](#) [可食性胶原包装膜的研究进展](#) [期刊论文]-[中国皮革](#) 2001 (05)
5. [马春辉; 舒子斌; 王碧](#) [胶原蛋白膜的制作工艺及其对强度性质的影响研究](#) [期刊论文]-[中国皮革](#) 2001 (09)
6. [罗爱平; 樊庆; 胡明洪; 张济](#) [王恒](#) [可食性胶原蛋白成膜技术初探](#) [期刊论文]-[贵州农业科学](#) 2003 (04)
7. [Miller A T](#) [查看详情](#) 1996 (07)
8. [林炜; 穆畅道; 王坤余](#) [皮革固体废弃物资源化 \(II\): 胶原的性质及其在医药和化妆品工业中的应用](#) [期刊论文]-[中国皮革](#) 2001 (15)
9. [于淑贤](#) [胶原在皮肤替代物中的应用现状及研究进展](#) [期刊论文]-[中国皮革](#) 2005 (01)
10. [侯春林; 肖仕初; 刘志国](#) [几丁质-胶原蛋白膜的制作及皮下埋植实验](#) [期刊论文]-[中国修复重建外科杂志](#) 2003 (03)
11. [周文常; 但卫华; 廖隆理](#) [胶原蛋白及其与高聚物形成的复合材料在医学中的应用](#) [期刊论文]-[皮革科学与工程](#) 2004 (02)
12. [Zhang Q Q](#) [Study of collagen membranes as guided tissue regeneration material](#) 1993
13. [Covington A D](#) [Modern tanning chemistry](#) [外文期刊] 1997 (02)
14. [付丽红; 齐永钦; 张强](#) [胶原蛋白面膜纸及其制备方法](#) 2003
15. [冯桂龙; 王松; 朱鹤孙](#) [丝素蛋白对胶原膜性能改善的研究](#) [期刊论文]-[功能材料](#) 2003 (06)
16. [赵宏霞; 邹翰](#) [胶原/壳聚糖复合膜的制备及止血效果的研究](#) [期刊论文]-[山东生物医学工程](#) 2001 (04)
17. [钱江; 汤克勇; 曹健](#) [一种新型绿色纤维-胶原蛋白与壳聚糖共混纤维](#) [期刊论文]-[中国皮革](#) 2004 (11)
18. [Shanmugasundaram N; Ravichandran P; Reddy P](#) [Collagen-chitosan polymeric scaffolds for the Vitro culture of human epidermoid carcinoma cells](#) [外文期刊] 2001 (14)
19. [叶勇; 王坤余; 廖隆理](#) [胶原蛋白-壳聚糖-聚乙烯醇共混膜的特性研究](#) [期刊论文]-[中国皮革](#) 2003 (23)
20. [王碧](#) [制革废弃物提取的胶原特性及与多糖共混生物膜材料的研究](#) [学位论文] 2003
21. [赵世红; 张萍; 王滨生](#) [角膜胶原膜的制作研究](#) 1999 (04)

本文读者也读过(8条)

1. [郭兴凤; 段素华; 胡二坤](#), [GUO Xing-feng. DUAN Su-hua. HU Er-kun](#) [制备条件对胶原蛋白膜透气性和透光性的影响](#) [期刊论文]-[河南工业大学学报\(自然科学版\)](#) 2008, 29 (2)

2. [胡二坤](#) [胶原蛋白的提取及成膜性研究](#)[学位论文]2006
3. [马春辉](#), [舒子斌](#), [王碧](#), [张铭让](#) [胶原蛋白膜的制作工艺及其对强度性质的影响研究](#)[期刊论文]-[中国皮革](#) 2001, 30(9)
4. [罗爱平](#), [樊庆](#), [胡明洪](#), [张济](#), [王恒](#) [可食性胶原蛋白成膜技术初探](#)[期刊论文]-[贵州农业科学](#)2003, 31(4)
5. [卢黄华](#), [李雨哲](#), [刘友明](#), [熊善柏](#), [LU Huang-hua](#), [LI Yu-zhe](#), [LIU You-ruing](#), [XIONG Shan-bai](#) [草鱼鱼鳞胶原蛋白膜的制备工艺](#)[期刊论文]-[华中农业大学学报](#)2011, 30(2)
6. [王永胜](#), [侯春林](#), [肖仕初](#), [刘志国](#), [杨珺](#) [几丁质-胶原蛋白膜的制作及皮下埋植实验](#)[期刊论文]-[中国修复重建外科杂志](#)2003, 17(3)
7. [郭兴凤](#), [胡二坤](#), [GUO Xing-feng](#), [HU Er-kun](#) [制备条件对胶原蛋白膜拉伸特性的影响](#)[期刊论文]-[河南工业大学学报\(自然科学版\)](#) 2008, 29(1)
8. [黄任远](#), [胡云龙](#), [沈树宝](#) [胶原蛋白膜改性技术](#)[期刊论文]-[南京工业大学学报\(自然科学版\)](#) 2004, 26(4)

引证文献(3条)

1. [于东](#), [安辛欣](#), [张秋勤](#), [胡俊](#) [胶原蛋白粉制取及其对肉类品质的影响研究](#)[期刊论文]-[中国食物与营养](#) 2007(11)
2. [张振楷](#), [申艺娴](#), [王军](#) [新型胡萝卜蔬菜纸加工方法研究](#)[期刊论文]-[安徽农业科学](#) 2010(24)
3. [达朝继](#), [王军](#), [姚开文](#), [王燕](#), [王军](#) [两种植物蛋白肠衣膜的制备及理化性质比较研究](#)[期刊论文]-[安徽农业科学](#) 2013(17)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_zgpg200703017.aspx