

窦鑫, 吴燕燕. 海水鱼内脏高值化利用的研究现状与发展趋势 [J]. 食品工业科技, 2021, 42(13): 372–378. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020060370

DOU Xin, WU Yanyan. Research Status and Development Trend of High-Value Utilization of Marine Fish Offal[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(13): 372–378. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2020060370

· 专题综述 ·

海水鱼内脏高值化利用的研究 现状与发展趋势

窦鑫^{1,2}, 吴燕燕^{1,*}

(1. 中国水产科学研究院南海水产研究所, 农业农村部水产品加工重点实验室, 广东广州 510300;

2. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

摘要:近年来, 我国海水鱼类捕捞与养殖产业发展快速, 海水鱼类加工过程产生的大量副产物, 只有小部分作为饲料, 大部分被废弃造成环境污染。而海水鱼内脏含有丰富的生物活性肽、酶以及脂质等可以被有效利用的成分, 有必要对其进行开发利用。本文综述了近年来国内外学者对海水鱼内脏在生物活性肽如抗氧化肽、抗疲劳肽、抗高血压肽, 内脏酶如蛋白酶、超氧化物歧化酶、胆碱酯酶、酸(碱)性磷酸酶, 脂质中磷脂、脂肪酸、不皂化的脂质提取工艺与运用方面的研究进展, 并对海水鱼内脏今后的高值化开发利用提出建议, 以期为海水鱼内脏的高值化利用, 促进海水鱼产业的零废弃高值高质加工提供参考。

关键词:海水鱼内脏, 生物活性肽, 酶, 脂质

中图分类号: TS254.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2021)13-0372-07

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2020060370

Research Status and Development Trend of High-Value Utilization of Marine Fish Offal

DOU Xin^{1,2}, WU Yanyan^{1,*}

(1. South China Sea Fisheries Research Institute of Chinese Academy of Fishery Sciences, Key Laboratory of Aquatic Products Processing, Ministry of Agriculture and Rural Areas, Guangzhou 510300, China;

2. College of Food Sciences and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: China's marine fish fishing and aquaculture industry has developed rapidly in recent years. Only a small part of the large amount of by-products produced during the processing of marine fish is used as feed, and most of them are discarded to cause environmental pollution. The internal organs of marine fish are rich in bioactive peptides, enzymes and lipids that can be effectively utilized, and it is necessary to develop and utilize them. This article reviews the bioactive peptides such as antioxidant peptides, anti-fatigue peptides, and anti-hypertensive peptides, visceral enzymes such as protease, superoxide dismutase, cholinesterase, and acid (alkali) in marine fish internal organs in recent years. Research progress on the extraction process and application of phosphatase, phospholipids, fatty acids and unsaponified lipids in lipids, and the future development and utilization of marine fish offal with high value suggestions are made to provide a reference for the high-value utilization of marine fish offal and to promote zero-waste high-value and high-quality processing of the marine fish industry.

Key words: marine fish viscera; bioactive peptide; enzyme; lipid

收稿日期: 2020-07-02

基金项目: 现代农业产业技术体系专项资金(CARS-47); 国家重点研发计划资助(2019 YFD0901903); 广东省现代农业产业技术体系创新团队建设专项资金(2019KJ151)。

作者简介: 窦鑫(1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与贮藏工程, E-mail: 14zhongdx@163.com。

* 通信作者: 吴燕燕(1969-), 女, 博士, 研究员, 研究方向: 水产品加工与质量安全控制, E-mail: wuyygd@163.com。

我国是水产品生产消费大国,人们对水产品的需求不断增加,推动了我国深远海鱼类捕捞产业和海水鱼养殖产业的快速发展。目前,我国海水鱼产量逐年提高,据《2019 中国渔业统计年鉴》^[1]显示,2018 年我国水产品的生产总量达到 6457.66 万吨,鱼类产量为 4991.06 万吨。随着海水鱼类加工业的迅猛发展,其在加工过程产生了大量的副产物,如鱼头、鱼骨、鱼皮、鱼鳞、鱼鳃、鱼内脏等,这些鱼副产物约占原料鱼体质量的 40%~55%^[2-3]。在产生的大量加工废弃物中,鱼内脏占一定比例(约 10%)^[4],且目前海水鱼内脏除少量作为饲料或制备成鱼油外^[5],不能得到更高价值的处理及应用,这不仅造成了资源的浪费也造成了环境的污染。相较于畜禽类动物肝脏会涉及到鸡瘟、猪流感、疯牛病等传染性疾病^[6-7],海水鱼的生存环境使其免于接触到各种传染性疾病的病原体,赋予其更高的安全性。因此,如何处理海水鱼在加工过程中产生的大量内脏及其他下脚料,实现废料的高值化利用及提升产业经济效益成为人们十分关注的问题。为更好了解海水鱼内脏的研发情况,本文综述了国内外近年来海水鱼内脏的研发现状,并对今后的发展和研发重点提出展望。

1 海水鱼内脏制备生物活性肽的研发现状

目前资源的短缺日益加剧,如何使现有资源得到更充分的利用是科研工作者们攻坚的目标,海水鱼副产物中的内脏含有大量优质蛋白及多种功能活性物质,鱼内脏蛋白质含量可达内脏干质量的 20% 以上^[8-9],这是制备生物活性肽很好的原料。因此,从内脏中分离纯化出不同的生物活性肽^[10],并开发其特异性功能,不仅为资源的不合理利用提供了解决方案,也可以带动水产行业获得高额利润^[11]。

生物活性肽被认为是在亲本蛋白序列内无活性的特定蛋白片段^[12]。它们在酶的作用下水解释放,可以发挥各种生理功能,这些肽的大小为 2~20 个氨基酸^[13],分子量小于 6000 Da^[14]。氨基酸组成和序列影响生物肽活性,基于它们的结构特性及其氨基酸组成和序列,这些肽可以发挥各种作用,使海水鱼内脏蛋白在人类营养和健康管理中变得日益重要^[15]。海洋生物活性肽可用于功能性食品、营养品和药物中,制备成抗氧化肽、抗高血压肽、抗肿瘤肽、抗疲劳肽和抗微生物等组分^[16]。而海水鱼内脏目前的研究主要集中在抗氧化肽、抗疲劳肽和抗高血压肽。

1.1 抗氧化肽

有研究发现,当人体内的自由基在产生与消除的过程中失去平衡时,多余的氧自由基会使细胞受损,对机体造成伤害,进而引起衰老及癌症等疾病的产生^[17]。现阶段虽有许多以化学合成物为主要来源的抗氧化剂,但相对而言,天然生物来源的抗氧化肽具有更好的抗氧化活性且对身体无害,因而以海洋生物制备的生物活性肽将会是众多消费者更好的选择^[16,18]。

现阶段抗氧化肽制备主要以酶法水解为主,它相较于酸碱水解法更为温和,具有品质可控、副产物少的特点^[19],其抗氧化活性的测定多以体外活性测定为主,一般通过比较自由基清除能力、还原力以及羟基自由基和过氧化氢的抗氧化活性来选择最佳组分。Je 等^[10]使用四种不同的蛋白酶(风味蛋白酶、碱性蛋白酶、复合蛋白酶和中性蛋白酶)对金枪鱼肝脏进行酶解,经两次水解后,用 MALDI-TOF 质谱法测定水解产物的分子量分布并测定其自由基清除能力、还原力以及羟基自由基和过氧化氢的抗氧化活性,比较两次水解产物的抗氧化活性。李致瑜等^[20]分别使用复合蛋白酶及碱性蛋白酶酶解大黄鱼内脏,经超滤分级分离后,筛选出最强的抗氧化活性组分进而制备抗氧化肽,其中最佳抗氧化组分的 DPPH 自由基清除率为 85.97%,羟自由基清除率为 75.79%。李娜等^[21]使用六种不同的蛋白酶酶解鳕鱼鱼鳃,以蛋白水解度和 DPPH 自由基清除能力为测定指标,通过单因素实验及响应面优化试验进行抗氧化肽的制备,测得最佳工艺条件下 DPPH 自由基清除率为 61.1%。刘丹^[22]以秋刀鱼为原料,酶解制备抗氧化肽,利用体外化学模型和体内动物模型综合评价了秋刀鱼多肽的抗氧化特性,所制得的抗氧化肽得率为 53.03%。Jai 等^[23]以乌鲷内脏为原料,使用多种蛋白酶水解以提取抗氧化肽,并通过自由基清除能力、金属螯合物评估粗水解产物的抗氧化活性,其中 DPPH 自由基清除能力最佳可达 61.7%。林慧敏等^[24]以脱脂鲢鱼肝为原料,使用五种不同的蛋白酶(木瓜蛋白酶、碱性蛋白酶、中性蛋白酶、胃蛋白酶和胰蛋白酶)进行水解,经过单因素及二次正交旋转组合设计试验确定最佳的抗氧化肽的制备工艺,测定最佳工艺下羟基自由基清除率为 76.74%。由此可见,海水鱼内脏中制备抗氧化肽的研究已经较为成熟,且具有很好的抗氧化活性。

1.2 抗疲劳肽

抗疲劳肽是一种可以消除体力疲劳与缓解神经疲劳^[25]的生物活性肽,主要由 2-10 个氨基酸形成的直链寡肽或小肽,也有部分是多于 10 个氨基酸的多肽^[26],其能很好的消除疲劳代谢所积累的产物。已经有很多研究表明自由基的大量产生是引起疲劳产生的主要原因,由于抗氧化肽与抗疲劳肽有一定的关联,目前已经有多种抗氧化肽被证实有抗疲劳的功效^[27]。

对于抗疲劳肽活性的验证,多以体外与体内动物实验相结合。体外实验一般通过比较自由基清除能力、还原力以及羟基自由基清除率进行筛选,而体内动物实验通过小鼠爬杆时间及游泳时长可验证抗疲劳肽的功效。Zhao 等^[28]从大黄鱼鱼鳃的蛋白质水解产物中分离出鱼鳃分离肽(SBP-III-3),并且使用体外和体内方法测定其抗疲劳活性,结果显示 SBP-III-3 具有良好的抗疲劳能力,其中小鼠游泳的时长

最高可达 33.41 min, 同对照组 (16.1 min) 相比有明显提高。王勇刚等^[29] 酶解鱼精蛋白提取鱼精多肽, 研究了鱼精多肽的体外自由基清除能力以及体内抗疲劳方面的作用, 可以得出鱼精多肽有较强的羟自由基清除活性, $\cdot\text{OH}$ 的半数抑制浓度 (IC_{50}) 值为 7.66 mg/mL。且 Wistar 大鼠的抗疲劳能力也得到了显著提高, 药物组大鼠的爬杆时间是对照组的 1.8 倍。Xu 等^[30] 用鮫鰵鱼肝制备抗疲劳肽, 其功能特性通过小鼠实验进行验证, 与对照组相比爬杆时长可增加 48.03%。通过动物实验可以明显的看出, 从鱼内脏所制备的肽有明显的抗疲劳作用。

1.3 降血压肽

高血压是与心血管疾病相关的主要危险因素之一, 这种疾病主要由血管紧张素-转换酶 ($\text{EC } 3.4.15.1$; ACE) 引起的, 抑制 ACE 活性可以起到很好的抗高血压作用^[10]。ACE 产生的血管紧张素 II, 是一种强效的血管收缩剂和血管扩张剂 (如缓激肽) 的驱逐剂^[31-32], 这种酶是预防和治疗高血压的关键因素。目前, 主要采用化学合成来制备降血压肽, 但是其具有一定副的作用。因此, 从天然物质中寻找具有 ACE 抑制活性的肽^[33] 是人们今后探究的重点。

Bougatef 等^[34] 通过蛋白酶水解沙丁鱼 (*Sardina pilchardus*) 内脏, 所获得的蛋白质水解产物均表现出对 ACE 的抑制活性, 其 IC_{50} 值范围为 1.24~7.40 mg/mL, 研究认为所制备的肽具有预防和治疗高血压的功效。Je 等^[10] 使用五种蛋白酶对金枪鱼肝进行酶解。通过 MALDI-TOF 质谱法测定水解产物的分子量范围为 1000~3000 Da, 且水解产物具有较好的 ACE 抑制特性。

综上所述, 通过海水鱼内脏制备的生物活性肽所具备的生物活性尚未像牛奶和植物肽那样进行了广泛研究^[35], 目前对于海水鱼内脏中抗氧化肽、抗高血压肽、抗疲劳肽已进行了相关研究, 而其他生物活性肽, 如抗菌肽、抗高血糖肽、抗尿酸肽、抗炎症肽、抗肿瘤肽、抗辐射肽等还应继续进行深入开发^[36]。通常情况下, 水生环境中鱼内脏的重金属含量相较其他组织要高, 因此也需对其重金属离子的含量进行把关, 使其满足相关的质控标准。

2 海水鱼内脏酶的研究现状

酶作为参与生物体内一切生物化学反应过程的生物催化剂, 其应用范围已经遍及工业、医药、农业、化学分析、环境保护和生命科学等各个方面^[37]。近年来, 随着海水鱼副产物高值化利用的不断深入^[5], 选用海水鱼内脏作为工业生产酶的原料来源有很强的可行性, 海水鱼内脏所含的酶种类丰富, 目前研究较多的有蛋白酶^[38]、超氧化物歧化酶^[39]、胆碱酯酶^[40]、酸 (碱) 性磷酸酶^[40-41] 等。

2.1 蛋白酶

蛋白酶能水解蛋白质, 在动物的内脏、植物的茎叶、果实和微生物中存在较为广泛^[38]。鱼类的机体

里面本身就含有内源性蛋白酶, 如胃蛋白酶、胰蛋白酶、胰凝乳蛋白酶、胶原酶和弹性蛋白酶^[42], 其最大优点就是跟底物的结合度较高、活性好、成本低。因此, 利用内源酶本身的自溶性来水解鱼内脏所含有的蛋白质效果会更明显^[43]。故可以将海水鱼内脏用做提取蛋白酶的原料。

肖鑫鑫^[44] 以金鲳鱼内脏为研究对象, 通过除脂、破碎、盐析、离心以及 Sephadex G-100 凝胶分离等步骤从其内脏中提取酸性蛋白酶, 用其酶解明胶发现其活性高于胃蛋白酶活性。Ben 等^[45] 以沙丁鱼内脏为原料使用硫酸铵沉淀和 Sephadex G-100 凝胶进行过滤纯化出新的低分子量 (LMW) 丝氨酸蛋白酶, 酶活性的最佳 pH 和温度分别为 pH8.0 和 60 °C, 并验证其比活性提高了 3.82 倍。Taghizadeh 等^[46] 从虹鳟鱼内脏中回收粗碱性蛋白酶, 并通过筛选最佳饱和度的硫酸铵进行部分纯化保证最大的粗酶制备产量, 所提取的蛋白酶的分子量在 8~24 kDa 之间, 且在温度范围 (30~55 °C) 和 pH4~12 下具有酪蛋白水解活性。吴燕燕等^[47] 以超声波法提取罗非鱼内脏中蛋白酶, 并确定该胃蛋白酶提取的最佳工艺。Aten 等^[48] 从鲶鱼内脏中提取了酸性蛋白酶和碱性蛋白酶, 确定了最佳 pH、pH 稳定性、温度、热稳定性、盐稳定性以及对牛肌肉蛋白和明胶的水解活性。由此可见, 从海水鱼内脏中所提取的蛋白酶多为高活性蛋白酶, 相比现有蛋白酶其活性有明显增加, 且适温范围广, 热稳定性好, 其用于水产品酶解制备高活性物质更有优势, 有很好的开发前景, 需进一步研究其制备技术及应用条件。

2.2 超氧化物歧化酶

超氧化物歧化酶 (SOD) 是自然界中已知的最有效的抗氧化剂之一, 并且是抗氧化应激的细胞防御的重要组成部分。该酶显示了非常高的催化反应速率和对物理化学应力的高稳定性^[49], 且 SOD 具有抗炎、抗病毒、抗辐射、抗衰老等作用, 在病毒性疾病、自身免疫性疾病、心血管疾病、辐射病、癌症和癌症的放射治疗预防以及人类长寿等领域的工作中已有突破性进展^[50-51]。目前 SOD 产品主要来自于猪牛血、内脏等动物组织, 但畜禽类动物本身容易携带各种细菌病毒, 而新开发的植物源 SOD 活性较低。研究发现鱼内脏中含有大量的生物酶类, 可以从中提取 SOD 酶。

孙继鹏等^[52] 以金鲳鱼内脏为超氧化物歧化酶 (SOD) 提取原料, 比较其提取物料比、温度、时间、pH、缓冲液浓度, 结合单因素和正交实验, 优化 SOD 提取工艺, 制得的每克物料提取 SOD 活力为 994 U。张尔贤等^[53] 从鲨鱼肝中分离提纯超氧化物歧化酶 (SOD), 采用 72 °C 热处理, 硫酸铵分级分离和 Sephadex G-100 柱层析工艺, 根据聚丙烯酰胺凝胶电泳、比活、相对分子量及紫外吸收光谱等性质的测定结果, 证实了所提纯的 SOD 是均一的。吴燕燕

等^[39]以奥尼罗非鱼肝脏为原料,研究加热法提取超氧化物歧化酶(SOD)的工艺条件,丙酮沉淀回收酶法和 Hitrap™Q FF 阴离子柱纯化 Cu, Zn-SOD,并对其酶学性质进行分析。综上所述,由于海水鱼内脏资源丰富且价格低廉,十分适宜作为生产 SOD 的主要原料,可以很好地降低生产成本,且有着极大的市场前景。

2.3 胆碱酯酶

胆碱酯酶分为乙酰胆碱酯酶和拟胆碱酯酶,目前研究表明,胆碱酯酶对有机磷化合物的反应灵敏度高、特异性强。目前针对于海水鱼鱼肉^[54]的胆碱酯酶研究较多,但是海水鱼内脏的胆碱酯酶的开发研究还较少,郝志明等^[40]将从罗非鱼肝脏中提取的胆碱酯酶酶活性与鳗鱼肝和鳗鱼头提取的胆碱酯酶酶活性进行比较。罗非鱼肝提取胆碱酯酶酶活性为 $231 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$, 鳗鱼肝和鳗鱼头提取的酶活性分别为 $157 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $64 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$, 验证了胆碱酯酶是一种非常稀缺的酶,所以从罗非鱼肝脏中有较高的提取胆碱酯酶的价值。

2.4 酸(碱)性磷酸酶

酸性磷酸酶是一种在酸性条件下催化磷酸单酯水解成无机磷酸的水解酶,是溶酶体的标志酶,而溶酶体的基本功能是对生物大分子的强烈消化作用,以维持细胞的正常代谢活动^[55]。碱性磷酸酶是一种具有广泛使用价值的生化试剂,在酶标免疫方面拥有巨大的价值^[41]。对于酸(碱)性磷酸酶,畜禽类动物肝脏在此部分的研究较多,在海水鱼内脏中研究较少,只在重金属对鱼内脏中酸性磷酸酶和碱性磷酸酶的影响^[56-57]进行了相应研究。

黄毅等^[58]通过 Tris-HCl 缓冲液(pH8.6)抽提,正丁醇脱脂,硫酸铵分级沉淀分离,DEAE-Sephacry Fast Flow 和 Sephacry IS-200 柱层析等步骤,从黄鳝内脏中提取出电泳纯的碱性磷酸酶。郝志明等^[40]以罗非鱼内脏为原材料来提取酸性磷酸酶和碱性磷酸酶,将罗非鱼内脏中的两种酶与鳗鱼肝脏中的两种酶进行比较,发现罗非鱼中的酸性磷酸酶和碱性磷酸酶都具有比较高的活性,因而具有比较高的提取价值。

综上所述,鱼内脏所含有的酶通常具有很高的酶活性,值得科研人员进行深入的研究与利用。现阶段海水鱼内脏中对蛋白酶和超氧化物歧化酶的研究较为广泛,而其他酶在海水鱼内脏中提取和研究较少。现今各个种类的蛋白酶在市场上有很大需求,价位也相对较高,而海水鱼内脏有着原料丰富、价格低廉的特点,用其进行酶类的制备有着极大的市场竞争优势,且鱼内脏中的酶活性较高,也为提取高活性的酶提供了保障,故对海水鱼内脏中酶的研究还需要继续开发。

3 海水鱼内脏脂质的研发现状

海水鱼内脏中除了含有可开发利用的生物活性肽、酶源外,内脏油脂也是下脚料的重要组成部分,具

有很大的开发潜力。目前已经对鱼内脏脂质中的磷脂、脂肪酸以及不皂化脂质进行了一定程度的研究。

3.1 磷脂

磷脂是指含磷酸根的脂质,主要包括甘油磷脂和鞘磷脂两类。海洋物种(包括甲壳纲动物,软体动物和鱼类)的磷脂具有很高的价值,可用于营养、制药、医药以及基础研究等各个领域^[59]。具有预防心脑血管疾病、延缓大脑衰老和抑制肿瘤细胞生长等功能,有利于高血脂、脂肪肝等疾病的治疗和人体的正常发育。作为一种混合物,海洋磷脂主要含有磷脂酰胆碱(PC)、磷脂酰乙醇胺(PE)、磷脂酰丝氨酸(PI)等组分^[60-61]。

对于内脏磷脂的制备,国内外均进行了相应的研究。Zhang 等^[62]采用超临界二氧化碳和有机溶剂乙醇的方式来提取秋刀鱼内脏磷脂,使用蒸发散射光检测器的高效液相色谱法定量分析磷脂提取物的主要成分。测得主要磷脂及次要磷脂,且相较于大豆磷脂,秋刀鱼内脏磷脂中 n-3 脂肪酸,特别是 DHA 更为丰富,对治疗如阿尔兹海默症类神经退行性疾病有很好的效果。叶彬清等^[63]采用超临界二氧化碳(SC-CO₂)萃取技术从秋刀鱼内脏中萃取鱼油和卵磷脂,卵磷脂中多不饱和脂肪酸含量尤其是 DHA 含量最为丰富。程新伟^[64]测定了大黄鱼鱼卵中磷脂的含量并分离纯化大黄鱼鱼卵磷脂酰胆碱。梁鹏等^[65]研究了大黄鱼卵磷脂对高脂血症小鼠的降血脂作用影响。由此可见,海水鱼内脏中含有丰富的磷脂,DHA 含量较高,目前海水鱼内脏磷脂的制备技术较为成熟,相应的制备工艺可为磷脂的开发利用提供技术参考。

3.2 脂肪酸

鱼肝脏中含有丰富的脂肪酸,脂肪酸中必需脂肪酸(EFA)对于心血管疾病、炎症、肿瘤等多方面有影响,多不饱和脂肪酸(PUFA)可用于预防心血管疾病和阿尔茨海默病^[66-67]。鱼类尤其是海水鱼脂肪酸富含多不饱和脂肪酸^[68],这些化合物人体无法合成,因而被认为是必需脂肪酸^[69]。除磷脂外,多不饱和脂肪酸中也可以提取出 DHA、EPA,其中 DHA、EPA 是天然来源中发现的最丰富的长链 PUFA(碳链中有超过 20 个原子)^[70]。相较于油籽和叶类蔬菜中 PUFA 含量,海洋生物(如鱼类、软体动物、甲壳类动物)的含量更为丰富^[71]。

Fiori 等^[72]采用超临界二氧化碳从鳟鱼内脏中提取脂质,测定出不饱和脂肪酸的量(占总脂肪酸的百分比)为 72.6%~75.3%。胡卫强等^[73]采用气质联用法对草鱼内脏鱼油的脂肪酸组成进行分析,共检测出 19 种脂肪酸,其中饱和脂肪酸有 7 种,不饱和脂肪酸有 12 种,其脂肪酸的主要组成为不饱和脂肪酸。刘国艳等^[74]以小黄鱼内脏为原料,采用气相色谱法测定所提鱼油的脂肪酸含量,结果显示,其含有丰富的多不饱和脂肪酸,其中 DPA 为 1.28%、EPA

为4.95%、DHA为9.57%。相朝清等^[75]以斑点叉尾回鱼内脏为原料,通过单因素试验及响应面优化确定了最佳的脂肪酸提取工艺。王正云等^[76]采用微波辅助酶法水解青鱼内脏,通过单因素实验及响应面法确定了最佳的提取工艺,并对脂肪酸进行分析。易翠平等^[77]比较了鳙鱼不同部位的脂肪含量及脂肪酸组成,测得鳙鱼内脏中的脂肪及脂肪酸含量较为丰富。海水鱼内脏中脂质含量丰富,在鱼油的提取制备过程中,通过不断优化的制备工艺增加了海水鱼内脏鱼油的提取率,也保障了制备的脂肪酸品质。

3.3 不皂化脂质

角鲨烯和烷氧基甘油(AGs)是一种高度不饱和的直链三萜类化合物,主要存在于鲨鱼肝油。目前有99%以上的角鲨烯来源于鲨鱼肝油,且具有多种生理活性功能,如抗癌抗肿瘤^[78]、抗感染^[79]、抗氧化^[80]等,被广泛应用于各个领域^[81]。烷氧基甘油是一类甘油醚化合物,主要存在于深海鱼油(尤其是鲨鱼肝油)中。烷氧基甘油具有多种生理功能,如防止疾病和感染^[82-83]、抗氧化^[79]、抗肿瘤^[84]、降低化疗损伤等。

唐小红^[81]用GC-MS方法对鲨鱼肝油中的角鲨烯进行定性分析和定量测定,建立了以正二十六烷为内标物的角鲨烯GC-MS分析检测方法,结果表明所有鲨鱼肝油样品的角鲨烯含量都在70 mg/g以上,含量较高。又研究了鲨鱼肝油中AGs的GC-MS定性定量分析方法。以正二十六烷为内标物,建立了鲨鱼肝油中AGs含量测定的GC-MS分析方法,结果表明样品中含有4种AGs,并对其进行了准确定量。郭正霞^[85]对脱角鲨烯的鲨鱼肝油进行相关脂质组成分析,结合乙酯化反应和分子蒸馏技术建立了富集鲨鱼肝油中的方法,在鲨鱼肝油中检测出了14种AGs。

综上所述,海水鱼内脏中脂质的制备工艺已经十分成熟,诸如超临界CO₂萃取法和酶解法。微博辅助酶解法、超声辅助酶解法等比较新颖的提取工艺已经进行了深入的研究。同时,海水鱼内脏中脂肪含量较高,内脏脂质中的磷脂、脂肪酸以及不皂化脂质可以对人的身体起到有益的功效。对于有针对性的疾病治疗,如抗癌抗肿瘤、抗感染、抗氧化以及治疗神经衰退等疾病也有一定的研究。因此,积极开发利用海水鱼内脏油脂,制备不同用途的脂质产品是今后需要深入研究开发的技术之一。

4 结语与展望

要加大和提高海水鱼内脏资源的利用。目前虽然有一些海水鱼加工副产物的利用,但主要还是以全脏器提取为主。海水鱼类内脏中主要包括鱼肝、鱼胃、鱼鳔、鱼精、鱼卵以及鱼肠等,在目前的开发利用中多将内脏混合进行生产制备,今后可根据海水鱼内脏各部位特点,有针对性的制备功能活性物质,使其物尽其用。更大地提高海水鱼内脏的利用率。

海水鱼内脏生物活性肽的制备、活性保持及工业化应用仍需加强。目前从内脏中提取生物活性肽的研究有所失衡,局限于抗氧化肽、抗疲劳肽和降血压肽这几种活性肽的研究,而其余的生物活性肽还有待发掘。此外,对于海水鱼内脏的活性肽研究大多是从活性肽的制备工艺、分离、纯化到结构鉴定,对于活性肽的构效关系、作用机理、分子修饰等方面的研究并不深入,且活性肽的提取在国内还属于实验阶段,距离达到工业化程度还需要进一步的研究,所以要进一步地研究如何实现产业化及产品活性肽功能的保持。

要挖掘开发海水鱼内脏酶类,不同的海水鱼内脏中含有的酶类不同且功能各异,而目前一些研究也表明鱼类内脏蛋白酶或SOD酶都具有较好的稳定性,特别适合作为水产品水解酶。所以我们可以从海水鱼内脏中挖掘更多具有特殊功能的酶类,用于水产品的高质化生物加工。

海水鱼内脏中含脂质较高,具有很高的开发价值,但是如何最大程度的利用这些脂质是目前较为重要的任务。不同的提取工艺和方法对脂质中的脂肪酸、磷脂以及不皂化脂质等的质量、提取得率有一定的影响,同时也应考虑提取过程中对环境的影响并尽可能使企业达到更好的收益。

参考文献

- [1] 农业部渔业渔政管理局. 2019中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2019: 172.
- [2] 周德庆, 李娜, 王珊珊, 等. 水产加工副产物源抗氧化肽的研究现状与展望[J]. 水产学报, 2019, 43(1): 188-196.
- [3] 陈胜军, 李来好, 杨贤, 等. 罗非鱼综合加工利用与质量安全控制技术的研究进展[J]. 南方水产科学, 2011, 7(4): 85-90.
- [4] 吴燕燕, 陶文斌, 李来好, 等. 宁德地区养殖大黄鱼形态组织结构与品质特性[J]. 水产学报, 2019, 43(6): 1472-1482.
- [5] 蔡路昀, 马帅, 张宾, 等. 鱼类加工副产物的研究进展及应用前景[J]. 食品与发酵科技, 2016, 52(5): 108-113.
- [6] Yun Y, Lee Y. Purification and some properties of superoxide dismutase from *Deinococcus radiophilus*, the UV-resistant bacterium[J]. *Extremophiles*, 2004, 8(3): 237-242.
- [7] E S, Guo F, Liu S, et al. Purification, characterization, and molecular cloning of a thermostable superoxide dismutase from *Thermoascus aurantiacus*[J]. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2007, 71(4): 1090-1093.
- [8] 侯钦帅, 刘小芳, 张学超, 等. 鳙鱼鱼肝营养成分分析与评价[J]. 青岛大学学报(自然科学版), 2017, 30(3): 29-34.
- [9] 朱艳超, 姜永江, 熊国通, 等. 鳙鱼鱼肝营养成分组成的分析及评价[J]. 食品工业科技, 2017, 38(5): 356-60, 65.
- [10] Je J Y, Lee K H, Lee M H, et al. Antioxidant and antihypertensive protein hydrolysates produced from tuna liver by enzymatic hydrolysis[J]. *Food Research International*, 2009, 42(9): 1266-1272.
- [11] 吴晓洒, 蔡路昀, 曹爱玲, 等. 水产品加工废弃物中的蛋白及生物活性肽的研究进展[J]. 食品工业科技, 2014, 35(23): 372-376, 81.

- [12] Sarmadi B H, Ismail A. Antioxidative peptides from food proteins: A review[J]. *Peptides*, 2010, 31(10): 1945–1956.
- [13] H M, J F R. Biofunctional peptides from milk proteins: mineral binding and cytomodulatory effects[J]. *Current Pharmaceutical Design*, 2003, 9(16): 1289–1295.
- [14] Jie S, Hui H, Jun X B. Novel antioxidant peptides from fermented mushroom *Ganoderma lucidum*[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(21): 6646–6652.
- [15] Ko J Y, Lee J H, Samarakoon K, et al. Purification and determination of two novel antioxidant peptides from flounder fish (*Paralichthys olivaceus*) using digestive proteases[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2013, 52: 113–120.
- [16] Atef M, Ojagh S M. Health benefits and food applications of bioactive compounds from fish byproducts: A review[J]. *Journal of Functional Foods*, 2017, 35: 673–681.
- [17] Wu R, Wu C, Liu D, et al. Antioxidant and anti-freezing peptides from salmon collagen hydrolysate prepared by bacterial extracellular protease[J]. *Food Chemistry*, 2018, 248: 346–352.
- [18] Shavandi A, Hu Z, Teh S, et al. Antioxidant and functional properties of protein hydrolysates obtained from squid pen chitosan extraction effluent[J]. *Food Chemistry*, 2017, 227: 194–201.
- [19] 郑子懿, 李琳, 苏丹, 等. 鱼类内脏蛋白的开发和应用研究进展[J]. *食品科学*, 2019, 40(17): 295–301.
- [20] 李致瑜. 大黄鱼内脏抗氧化肽的制备、分离纯化及其理化性质研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2016.
- [21] 李娜, 周德庆, 刘楠, 等. 鳕鱼鱼鳔抗氧化肽制备工艺研究[J]. *渔业科学进展*, 2020, 41(2): 191–199.
- [22] 刘丹. 秋刀鱼蛋白抗氧化肽的分离纯化及其抗疲劳功效研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- [23] Ganesh R J, Nazeer R A, Kumar N S S. Purification and identification of antioxidant peptide from black pomfret, *Parastromateus niger* (Bloch, 1975) viscera protein hydrolysate[J]. *Food Science and Biotechnology*, 2011, 20(4): 1087–1094.
- [24] 林慧敏, 李仁伟, 张宾, 等. 鳕鱼肝抗氧化肽的酶法制备及对羟自由基的清除作用[J]. *中国食品学报*, 2012, 12(7): 9–16.
- [25] 胡晓, 孙恢礼, 李来好, 等. 我国酶解法制备水产功能性肽的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2012, 33(24): 410–413.
- [26] 刘石, 仓义鹏. 抗疲劳肽作用机理及其功效评价指标探讨[J]. *广西质量监督导报*, 2008(12): 71–72.
- [27] 陈星星, 胡晓, 李来好, 等. 抗疲劳肽的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2015, 36(4): 365–369.
- [28] YuQin Z, Li Z, ZuiSu Y, et al. Anti-fatigue effect by peptide fraction from protein hydrolysate of croceine croaker (*Pseudosciaena crocea*) swim bladder through inhibiting the oxidative reactions including DNA damage[J]. *Marine Drugs*, 2016, 14(12): 221–239.
- [29] 王勇刚, 朱锋荣, 韩福森, 等. 鱼精多肽在抗氧化和抗疲劳方面的作用研究[J]. *食品科技*, 2007(7): 245–248.
- [30] Xu J, Li Y, Regenstein J, et al. In vitro and in vivo anti-oxidation and anti-fatigue effect of monkfish liver hydrolysate[J]. *Food Bioscience*, 2017, 18: 9–14.
- [31] Barbana C, Boye J I. Angiotensin I-converting enzyme inhibitory activity of chickpea and pea protein hydrolysates[J]. *Food Research International*, 2010, 43(6): 1642–1649.
- [32] Herpandi N H, Rosma A, Wan Nadiah W A. The Tuna Fishing Industry: A New Outlook on Fish Protein Hydrolysates[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2011, 10(4): 195–207.
- [33] Harnedy P A, Fitzgerald R J. Bioactive peptides from marine processing waste and shellfish: A review[J]. *Journal of Functional Foods*, 2012, 4(1): 6–24.
- [34] Bougatef A, Nedjar-Arroume N, Ravallec-Plé R, et al. Angiotensin I-converting enzyme (ACE) inhibitory activities of sardinelle (*Sardinella aurita*) by-products protein hydrolysates obtained by treatment with microbial and visceral fish serine proteases[J]. *Food Chemistry*, 2008, 111(2): 350–356.
- [35] Rustad T, Hayes M. Marine bioactive peptides and protein hydrolysates: Generation, isolation procedures, and biological and chemical characterizations[J]. *Marine Bioactive Compounds*, 2012: 99–113.
- [36] Halim N R A, Yusof H M, Sarbon N M. Functional and bioactive properties of fish protein hydrolysates and peptides: A comprehensive review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 51: 24–33.
- [37] 陈云霞. 水产品精深加工中酶技术的应用研究[J]. *广西质量监督导报*, 2008(7): 134–135.
- [38] Ketnawa, Benjakul, Martínez-Alvarez, et al. Thermoseparating aqueous two-phase system for the separation of alkaline proteases from fish viscera[J]. *Separation Science and Technology*, 2014, 49(14): 2158–2168.
- [39] 吴燕燕, 李来好, 郝志明, 等. 罗非鱼肝脏中超氧化物歧化酶的提取、纯化与分析[J]. *水产学报*, 2007(4): 518–524.
- [40] 郝志明, 吴燕燕, 李来好. 罗非鱼内脏中酶的筛选[J]. *南方水产*, 2006(2): 38–42.
- [41] 黄毅. 黄鳝肝脏碱性磷酸酶的分离纯化及性质研究[D]. 重庆: 西南师范大学, 2005.
- [42] Villamil O, Váquiro H, Solanilla J F. Fish viscera protein hydrolysates: Production, potential applications and functional and bioactive properties[J]. *Food Chemistry*, 2017, 224: 160–171.
- [43] 俞丽娜, 邵兴锋. 蛋白酶在水产品加工中的应用研究进展[J]. *生物技术进展*, 2014, 4(1): 17–21.
- [44] 肖鑫鑫. 金鲳鱼内脏酸性蛋白酶的分离及部分酶学性质和应用研究[D]. 海口: 海南大学, 2016.
- [45] Hayet B K, Rym N, Ali B, et al. Low molecular weight serine protease from the viscera of sardinelle (*Sardinella aurita*) with collagenolytic activity: Purification and characterisation[J]. *Food Chemistry*, 2010, 124(3): 788–794.
- [46] Taghizadeh Andevvari G, Rezaei M, Tabarsa M, et al. Extraction, partial purification and characterization of alkaline protease from rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) viscera[J]. *Aquaculture*, 2019, 500: 458–463.
- [47] 吴燕燕, 王剑河, 李来好, 等. 罗非鱼内脏蛋白酶超声波提取工艺的研究[J]. *食品科学*, 2007(7): 245–248.
- [48] Vannabun A, Ketnawa S, Phongthai S, et al. Characterization of acid and alkaline proteases from viscera of farmed giant catfish[J]. *Food Bioscience*, 2014, 6: 9–16.

- [49] Bafana A, Dutt S, Kumar A, et al. The basic and applied aspects of superoxide dismutase[J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2010, 68(2): 129–138.
- [50] 王昌禄, 曹俊武, 王玉荣, 等. 铜锌超氧化物歧化酶(SOD)研究进展——从基因到功能(英文)[J]. *现代生物医学进展*, 2008(5): 940–943.
- [51] Jine L, Jun L, Liyun H, et al. Evaluation and monitoring of superoxide dismutase (SOD) activity and its clinical significance in gastric cancer: A systematic review and meta-analysis[J]. *Medical Science Monitor: International Medical Journal of Experimental and Clinical Research*, 2019, 25: 2032–2042.
- [52] 孙继鹏, 杨婷, 李诗逸, 等. 鱼内脏超氧化物歧化酶提取工艺的优化[J]. *食品科技*, 2015, 40(5): 251–255.
- [53] 张尔贤, 李建喜, 俞丽君, 等. 鲨鱼肝超氧化物歧化酶的纯化与部分性质研究[J]. *中国药学杂志*, 1999(4): 15–17.
- [54] 董之海, 屈部华. 石首鱼科鱼肌肉胆碱酯酶对有机磷化合物反应灵敏度的研究[J]. *动物学研究*, 1994(1): 65–69.
- [55] 于乐军, 刘晨光, 李立德. 紫贻贝酸性磷酸酶综合性和设计性实验的开设[J]. *中国教育技术装备*, 2014(4): 106–108.
- [56] 詹付凤, 赵欣平. 重金属镉对鲫鱼碱性磷酸酶和酸性磷酸酶活性的影响[J]. *四川动物*, 2007(3): 641–643.
- [57] 高举, 赵欣平, 詹付凤, 等. 铅对鲫鱼碱性磷酸酶和酸性磷酸酶活性的影响[J]. *四川动物*, 2008(2): 201–204.
- [58] 黄毅, 唐云明, 彭萍. 黄鳝内脏碱性磷酸酶功能基因的初步研究[J]. *西南农业大学学报(自然科学版)*, 2005(6): 906–908, 26.
- [59] Miniadis-Meimaroglou S, Kora L, Sinanoglou V J. Isolation and identification of phospholipid molecular species in α wild marine shrimp *Penaeus kerathurus* muscle and cephalothorax[J]. *Chemistry and Physics of Lipids*, 2008, 152(2): 104–112.
- [60] 赵静, 姜国良, 田丹. 常见海产动物磷脂研究进展[J]. *食品工业*, 2011, 32(10): 86–89.
- [61] 闫媛媛, 张康逸, 黄健花, 等. 磷脂分离、纯化和检测方法的研究进展[J]. *中国油脂*, 2012, 37(5): 61–65.
- [62] Zhang J, Tao N, Wang M, et al. Characterization of phospholipids from Pacific saury (*Cololabis saira*) viscera and their neuroprotective activity[J]. *Food Bioscience*, 2018, 24: 120–126.
- [63] 叶彬清, 王锡昌, 陶宁萍, 等. 超临界 CO_2 萃取秋刀鱼内脏油和卵磷脂[J]. *中国食品学报*, 2015, 15(9): 100–109.
- [64] 程新伟. 大黄鱼鱼卵磷脂组及其磷脂酰胆碱对 HepG2 细胞增殖效应的研究[D]. 福州: 福建农林大学, 2017.
- [65] 梁鹏, 许艳萍, 程文健, 等. 大黄鱼鱼卵磷脂对小鼠脂质代谢的调节作用[J]. *现代食品科技*, 2016, 32(11): 1–7.
- [66] Sahena F, Zaidul I S M, Jinap S, et al. PUFAs in fish: Extraction, fractionation, importance in health[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2009, 8(2): 59–74.
- [67] Ruxton C H S, Reed S C, Simpson M J A, et al. The health benefits of omega-3 polyunsaturated fatty acids: A review of the evidence[J]. *Journal of Human Nutrition and Dietetics*, 2007, 20(3): 449–459.
- [68] Alabdulkarim B, Bakeet Z A N, Arzoo S. Role of some functional lipids in preventing diseases and promoting health[J]. *Journal of King Saud University - Science*, 2012, 24(4): 319–329.
- [69] Hornstra G. Importance of polyunsaturated fatty acids of the n-6 and n-3 families for early human development[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2001, 103(6): 379–389.
- [70] Martin C A, Almeida V V D, Ruiz M R, et al. Ácidos graxos poliinsaturados ômega-3 e ômega-6: Importância e ocorrência em alimentos[J]. *Revista de Nutrição*, 2006, 19: 761–770.
- [71] Aguiar A C, Visentainer J V, Martínez J. Extraction from striped weakfish (*Cynoscion striatus*) wastes with pressurized CO_2 : Global yield, composition, kinetics and cost estimation[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012, 71: 1–10.
- [72] Fiori L, Solana M, Tosi P, et al. Lipid profiles of oil from trout (*Oncorhynchus mykiss*) heads, spines and viscera: Trout by-products as a possible source of omega-3 lipids[J]. *Food Chemistry*, 2012, 134(2): 1088–1095.
- [73] 胡卫强, 宋军, 刘忠义. 利用 GC/MS 分析草鱼内脏鱼油和菜籽油的脂肪酸组成[J]. *食品与机械*, 2011, 27(5): 48–51.
- [74] 刘国艳, 徐鑫, 陈晨, 等. 酶法制备小黄鱼内脏鱼油及其脂肪酸含量的测定[J]. *食品科技*, 2011, 36(6): 160–162, 6.
- [75] 相朝清, 张波涛, 许瑞红, 等. 响应面法优化斑点叉尾鲷鱼内脏油脂脂肪酸提取工艺研究[J]. *肉类工业*, 2020(4): 26–29.
- [76] 王正云, 蒋慧亮, 周洁, 等. 微波辅助酶法提取青鱼内脏鱼油工艺优化及脂肪酸组成分析[J]. *食品工业科技*, 2020, 41(3): 182–187.
- [77] 易翠平, 钟春梅. 鳕鱼的脂肪含量测定及脂肪酸成分分析[J]. *食品科学*, 2013, 34(14): 255–258.
- [78] 王洁. 鲨鱼肝油的制备及其抗宫颈癌作用和机制的研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2016.
- [79] 许瑞波, 刘玮炜, 王明艳, 等. 角鲨烯的制备及应用进展[J]. *山东医药*, 2005(35): 69–70.
- [80] 雷茜茜. 角鲨烯的抗氧化活性及其脂质体制备研究[D]. 海口: 海南大学, 2013.
- [81] 唐小红. 鲨鱼肝油中角鲨烯和烷氧基甘油分析方法的建立及应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [82] Deniau A L, Mosset P, Pédrone F, et al. Multiple beneficial health effects of natural alkylglycerols from shark liver oil[J]. *Marine Drugs*, 2010, 8(7): 2175–2184.
- [83] Pugliese P T, Jordan K, Cederberg H, et al. Some biological actions of alkylglycerols from shark liver oil[J]. *The Journal of Alternative and Complementary Medicine*, 1998, 4: 1–87.
- [84] Deniau A L, Mosset P, Bot D L, et al. Which alkylglycerols from shark liver oil have anti-tumour activities?[J]. *Biochimie*, 2009, 93(1): 1–3.
- [85] 郭正霞. 鲨鱼肝油中烷氧基甘油的分析检测及富集工艺研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.