

倪剑波, 潘 豪, 施文正. 金枪鱼加工及其副产物的综合利用研究进展[J]. 渔业研究, 2024, 46(6): 675 – 684.

金枪鱼加工及其副产物的综合利用研究进展

倪剑波¹, 潘 豪², 施文正^{2*}

(1. 平太荣远洋渔业集团, 浙江 舟山 316100;

2. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

摘要:【背景】金枪鱼富含优质蛋白质、维生素和矿物质元素, 具有对心脏有益的 Omega-3 脂肪酸, 是全球价值较高的海洋经济鱼类之一。金枪鱼加工过程会产生大量的副产物, 如头、鳍、皮、骨、内脏和深色肉等, 且这些副产物中含有多多种生物活性物质。【进展】本文从金枪鱼肉的加工和副产物的利用两个方面, 全面阐述了国内外金枪鱼的加工利用技术研究进展, 包括多种薄膜保鲜技术在金枪鱼片上的应用, 以及复合调味研发出多种口味的金枪鱼罐头和多种形式的鱼糜制品, 提高金枪鱼肉的贮藏稳定性和多元性; 通过不同加工技术辅助鱼皮胶原蛋白及其衍生物的提取、鱼头及内脏中天然活性物质的纯化、鱼骨硫酸多糖的分离和鱼血的利用, 提高金枪鱼加工副产物的高值化利用。金枪鱼的产品形式主要以罐头制品和生鱼片为主; 加工技术研究集中在解冻技术、鱼片保鲜、金枪鱼罐头的安全性、存储时间更久的鱼糜制品的品质变化及其控制上。金枪鱼副产物含有胶原蛋白、明胶、鱼油、硫酸多糖和其他生物活性化合物, 这些天然活性物质可用于食品、药品、生物医药产品和化妆品等领域中, 现已采用超声辅助法、超临界流体法等新技术提高提取率, 但关于金枪鱼副产物的高价值应用的信息仍较少。【意义】高效地从金枪鱼副产物中提取生物活性物质, 全面有效地利用金枪鱼, 不仅符合环境可持续发展目标, 而且可以为寻求具有生物活性成分食品的消费者提供更广泛的选择。

关键词: 金枪鱼; 加工利用; 副产物; 天然活性物质; 提取

中图分类号: S986.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-9848(2024)06-0675-10

金枪鱼又被称为鲔鱼、吞拿鱼, 属硬骨鱼纲 (Osteichthyes)、鲈形目 (Perciformes), 其可被利用的经济价值较高。具有高商业价值的金枪鱼种类主要有长鳍金枪鱼 (*Thunnus alalunga*)、大眼金枪鱼 (*T. obesus*)、鲣 (*Katsuwonus pelamis*)、黄鳍金枪鱼 (*T. albacares*)、蓝鳍金枪鱼 (*T. maccoyii*)、东方金枪鱼 (*T. orientalis*) 和金枪鱼 (*T. thynnus*) 等^[1]。金枪鱼富含优质蛋白质、维生素 (尤其是 A、B 和 D) 和矿物质元素 (例如铁、钙、锌、碘、镁、钾和硒等), 是对心脏有益的 Omega-3 脂肪酸的优质饮食来源^[2]。

金枪鱼种群因捕获量大、经济价值高和广泛的

国际贸易而备受关注。金枪鱼和金枪鱼类物种的捕捞量近年来持续保持较高水平, 尽管新鲜金枪鱼出口和生鱼片市场受到新型冠状病毒肺炎 (COVID-19) 限制的影响, 但捕捞量也仅从 2019 年的 820×10^4 t 下降到 2020 年的 780×10^4 t, 其中鲣和黄鳍金枪鱼占捕捞量的 55% 以上。金枪鱼贸易包括两大类商品: 第一种为优质的新鲜金枪鱼肉, 用于寿司和刺身市场; 第二种是加工金枪鱼, 如金枪鱼罐头。蓝鳍金枪鱼和大眼金枪鱼通常被用于制作生鱼片和寿司, 而鲣、长鳍金枪鱼和黄鳍金枪鱼则常被用作加工产品的原材料^[3]。然而金枪鱼的内脏、鳃、深色肉/肌肉、头部、骨骼和鱼皮等被认为是废弃物或

收稿日期: 2024-05-08

修回日期: 2024-06-21

基金项目: “十三五”国家重点研发计划 (2019YFD0902003)

第一作者: 倪剑波, 男, 高级经济师, 研究方向为食品科学。E-mail: 893809260@qq.com

通信作者: 施文正, 男, 教授, 博士, 研究方向为水产加工副产物综合利用。E-mail: wzshi@shou.edu.cn

低价值的副产物, 这些副产物占鱼总重量的 40%~60%, 其含有大量有价值的蛋白质、脂质和营养成分, 可作为营养保健品、制药和化妆品加工的原料来源^[4]。本文根据国内外金枪鱼加工现状, 对金枪鱼肉加工方式和金枪鱼副产物的综合利用进行综述, 并分别对金枪鱼肉保鲜、罐藏和鱼糜制品的工艺, 以及从不同副产物中分离提取胶原蛋白、生物活性肽、鱼油等活性成分展开探讨, 以期在金枪鱼加工产业的发展提供参考。

1 金枪鱼肉的加工

金枪鱼捕捞后, 为防止其快速的腐败变质, 通常会在渔船上采取低温冻结的方式, 在-55℃条件下运输到市场或工厂进行下一步的加工, 其鱼肉部分一般被加工为冻品、干品、罐头等, 日常食用中以生鱼片和罐头为主^[5]。

1.1 鱼片保鲜

金枪鱼的色泽、气味、质地和微生物含量等新鲜度指标是关键的质量属性^[6]。然而, 金枪鱼富含肌红蛋白, 红肉在氧化时变成褐色, 且微生物生长会产生异味和生物胺, 从而导致脂质氧化产生酸败^[7]。脂质和肌红蛋白在冷藏过程中的氧化是金枪鱼食品变质、保质期缩短和消费者拒收的主要原因。因此, 一些创新的技术已经被开发出来, 以保持金枪鱼产品的质量和延长保质期^[8]。

如 Lahreche T 等^[9]比较了马郁兰和橄榄叶提取物对金枪鱼片真空冷藏包装红肌和普通肌质量参数的影响。金枪鱼片经无菌植物提取物溶液(0.5%, W/V)浸泡 5 min 后, 真空包装。感官评价结果显示, 在 18 d 的冷藏过程中, 金枪鱼片的两种肌肉的保质期均为 12 d, 而添加马郁兰和橄榄叶提取物后, 两种肌肉的保质期分别延长了 3、6 d。微生物学分析、TVBN 值和 TBARS 值评估显示, 马郁兰和橄榄叶提取物的使用改善了鱼片的品质, 可用于鱼类加工业。Singh A 等^[10]评价了不同浓度鲑鱼壳寡糖、表没食子儿茶素没食子酸酯(0、200 和 400 mg/kg)处理对黄鳍金枪鱼片在 4℃下保存 12 d 的颜色和品质变化的影响。与其他样品相比, 添加量为 400 mg/kg 鲑鱼壳寡糖的金枪鱼片的肌红蛋白和红度值的降低幅度最小, 而且其总活菌数和 TBARS 值均低于其余样品, 有效地减少了高铁肌红蛋白的形成, 极大地缓解了冷藏温度下储存的金枪鱼肉质量迅速下降的问题。Echeverría I 等^[11]用大豆分离蛋白-蒙脱土-丁香精油为基础制备的活

性纳米复合膜覆盖在金枪鱼片上, 并在 2℃条件下保存 17 d。与聚乙烯薄膜相比, 使用活性纳米复合膜可降低金枪鱼片的 TVBN 指数、微生物终计数和脂质自氧化, 且蒙脱土不会扩散到金枪鱼片中。目前, 金枪鱼片的保鲜技术大多是利用含有天然活性成分的薄膜或提取液, 将空气和金枪鱼隔绝开, 并在天然活性成分的辅助下, 达到保鲜鱼片的目的。

1.2 罐头工艺

金枪鱼罐头是一种营养丰富、高蛋白、耐储存的食品, 根据容器和包装介质的不同, 保质期可达 2~5 年或更长^[12]。目前, 金枪鱼罐制品加工的一般流程: 原料捕获→海上加工(放血、去鳃、去内脏)→超低温储藏运输→产品加工(分割成各种形态)→解冻→蒸煮→调味→加工成型→装罐杀菌→制得成品^[13]。金枪鱼肉中含有大量的游离组氨酸, 在罐头制作过程中, 若操作不当, 则有可能导致其被组氨酸脱羧酶转化成组胺, 且组胺的含量超标, 从而引起人体食物中毒^[12]。在处理较大的冷冻金枪鱼时, 按照常规操作, 处理时间会超过 12 h, 这大大增加了组胺超标的风险。Debeer J 等^[14]建议在-4~-3℃的空气环境中对冷冻金枪鱼进行回温处理, 以增加其焓值, 从而缩短鱼肉的解冻时间, 降低组胺形成的风险。Diaz-Basantes M F 等^[15]则开发了一种化学提取微塑料方法, 并对常见的商业金枪鱼罐头中的微塑料含量进行检测, 为未来建立金枪鱼罐头中微塑料含量的标准奠定了基础。由此可见, 食品安全是金枪鱼罐头的首要问题。此外, 根据生产加工方式的不同, 金枪鱼罐头分为油浸类、清真类(原汁、盐水浸)和调味类等类型。Ferreiro N 等^[16]对比了不同植物油(葵花籽油、精制橄榄油、特级初榨橄榄油)对罐装金枪鱼的理化性质和感官特征的影响, 其中使用不同水果风味的特级初榨橄榄油可以生产出不同的金枪鱼罐头, 并提高金枪鱼罐头中总酚的丰富程度和抗氧化能力。随着消费观念的变化, 在保证食品安全的前提下, 人们对多元化的金枪鱼罐头的的需求增多, 在市场上已经衍生出茄汁、红烧、麻辣等口味的金枪鱼罐头。

1.3 鱼糜制品

鱼糜是鱼肉经过清洗、采肉、漂洗、脱水等工序制得的深加工鱼肉制品。将鱼糜进一步擂溃, 并添加调味辅料, 利用不同方式成型后, 再进行蒸煮或油炸等加热处理而得到的水产制品, 即为鱼糜制品^[17]。李欣雨等^[18]通过对比以大眼金枪鱼、长鳍

金枪鱼、黄鳍金枪鱼为原料制作的鱼丸的品质, 结果发现采用空斩→盐斩→混斩→两段式加热→4℃冰箱中贮藏等加工工艺制作的鱼丸, 原料的水分和脂肪含量对鱼丸的品质有显著性影响, 其中长鳍金枪鱼的粗蛋白含量最高, 且粗脂肪含量最少, 用其刺身制作的鱼丸不仅质地紧实致密, 富有弹性, 颜色也最为白皙明亮, 综合感官评分亦表现最佳。杨贺等^[19]以金枪鱼碎肉为主要原料, 通过搅碎、脱腥、烤制、炒制、罐装、封口、杀菌等工序, 确定了以烤制时间 16 min、炒制时间 25 s、调料油与鱼的比例 0.9、白砂糖 2.1%、花椒 8%、食用盐 2%、小米椒 5% 为最佳配方得到的金枪鱼肉酱, 具有更浓郁的风味和更鲜艳的颜色, 能够满足不同消费者的需求。陈佩佩等^[20]以中国东南沿海一带的传统美食鱼饼为原型, 确定金枪鱼饼的最佳生产工艺为斩拌时间 25 min、面粉添加量 10%、鸡蛋液添加量 15%、烘烤时间 12 min, 按此工艺生产的金枪鱼饼色泽金黄、富有弹性、酥软鲜嫩, 口感外观俱佳。

2 金枪鱼副产物的综合利用

金枪鱼加工的过程会产生大量的副产物, 主要包括头 (13%)、鳍 (1%)、皮 (10%)、骨 (6%) 和内脏 (8%), 有时也有深色肉。这些副产物与可食用部分一样富含营养, 都是很好的可利用资源, 但目前为止, 金枪鱼的副产物一般是被饲料或宠物食品制造商生产为鱼粉, 甚至被直接丢弃, 没有得到有效利用^[21]。因此, 为减少粮食的损失和浪费, 应引入新的技术方法, 将副产物转化为有价值的产品^[22]。

2.1 鱼皮胶原蛋白及其衍生物的利用

胶原蛋白是体内各种结缔组织 (即皮、骨骼、韧带、肌腱和软骨) 细胞外基质中最丰富的结构蛋白, 具有支撑、保护组织的作用, 在金枪鱼皮中的含量极为丰富, 被广泛应用于食品、药品、生物医药产品和化妆品等领域中^[23]。胶原蛋白部分水解得到的明胶是由 α 链 (80~125 kDa)、 β 链 (160~250 kDa) 和 γ 链 (240~375 kDa) 等多种不同分子量链组合的混合物^[24]。根据前处理方法的不同, 即酸或碱预处理条件, 可以得到两种类型的明胶, 商业上称为 A 型 ($pI \approx 8 \sim 9$) 和 B 型 ($pI \approx 4 \sim 5$)^[25]。胶原蛋白水解物是通过化学或酶水解胶原蛋白或明胶而得到的不同大小的各种氨基酸和多肽的混合物。从混合物中分离、筛选、鉴定得到的具有特定

性质的可识别肽, 被称为胶原蛋白肽^[26]。

2.1.1 胶原蛋白与明胶的提取

提取胶原蛋白的传统方法有酸提取法、酶提取法和热水提取法。目前多结合使用酸法和酶法, 酸性环境会破坏原料中的化学键, 促使胶原纤维溶解, 而不同蛋白酶能通过切割胶原蛋白三螺旋的末端肽区, 促进溶液中胶原肽的浸出, 以提高得率^[27]。Woo J W 等^[28]将处理好的黄鳍金枪鱼皮浸没在 HCl 溶液 (1:20, W/V) 中, 加入 0.98% (W/V) 胃蛋白酶, 在 9℃、200 r/min 的振动培养箱中培养 23.5 h, 通过盐析、沉淀、离心及冷冻干燥后得到胶原蛋白, 测得胶原蛋白的提取率为 27.1%。Pezeshk S 等^[29]则结合超声波辅助提取法和酸酶提取法, 将预处理后的鱼皮浸泡在 0.05 mol/L (1:30, 鱼皮:醋酸, W/V) 的乙酸中, 利用带探头的超声波仪, 在单频 20 kHz、功率 300 W 下, 超声处理后, 置于 4℃磁化搅拌器上 48 h 进行胶原蛋白的提取, 通过盐析、沉淀、离心及冷冻干燥后得到胶原蛋白。与传统的醋酸提取法相比, 超声处理显著提高了金枪鱼皮胶原蛋白的提取率, 最高可达 2.7 倍。除此之外, 物理诱导及微生物发酵等方法也被应用于鱼源性胶原蛋白的提取, 但在金枪鱼上的使用还未有所报道^[30-31]。

水生动物明胶的凝胶强度通常低于陆生动物, 这是因为原料中氨基酸的种类和含量会对凝胶强度产生影响^[32]。不同凝胶强度的明胶适用于生产不同的产品, 如凝胶强度低 (70~90 g) 的 A 型明胶可用于葡萄酒和果汁的精制; 凝胶强度为 125~250 g 的 B 型明胶通常用于糖果产品的生产^[33]。Zhang S Y 等^[34]则对比了酸法、酶法和热水法从金枪鱼皮中提取的明胶的理化性质, 发现 3 种方法提取得到的明胶与 I 型胶原蛋白相似。此外, 酸法提取的明胶具有高透明度和高凝胶强度的特性, 与猪皮明胶^[34]具有很高的相似性。因此调整提取方法和条件, 可提取出高凝胶强度的金枪鱼明胶。

2.1.2 胶原蛋白肽的制备

胶原蛋白是细胞外基质中的一种结构生物聚合物。胶原蛋白含有功能肽, 这些肽在亲本蛋白中处于休眠状态, 但可以在特定条件下释放, 表现出不同的生物活性。胶原蛋白肽具有抗氧化^[35]、抗衰老^[36]、抗糖尿病^[37]、抗冻^[38]等多种生物活性^[25]。Ahmed R 等^[39]采用亚临界水解法从大眼金枪鱼皮和分离的胶原蛋白中均获得抗氧化和抗菌的水解产物, 发现鱼皮水解液和胶原水解液均在 250℃时

水解程度最高；通过 ABTS 自由基清除、DPPH 自由基清除、铁还原抗氧化能力和金属螯合活性四个方面的评估，两种水解产物的抗氧化活性随着温度的升高而增加，并发现在 280 °C 时活性最高，此时均表现出抗菌活性最高。亚临界水水解法是一种可以替代酶解法的新型方法，可以从大眼金枪鱼皮和鱼皮来源的胶原蛋白中提取具有抗氧化和抗菌活性的水解物。Wardani D W 等^[40]采用计算机模拟和体外实验，研究了黄鳍金枪鱼皮胶原蛋白中含有抗氧化活性肽的蛋白水解产物，其中计算机模拟得出抗氧化肽可以从前体（黄鳍金枪鱼的 I 型 α_1 和 α_2 胶原蛋白）中找到；分子对接表明，肽 PH、PWG、EL、AH、IR、HL 能够自发地与 MPO（髓过氧化物酶）相互作用，阻断了 MPO 活性腔的入口，表现出较好的抗氧化活性。Devita L 等^[41]也采用体外和计算机模拟相结合的方法，对大眼金枪鱼皮胶原蛋白肽生物活性进行预测，其中计算机模拟表明，<3 kDa 的 PBN（Bromelain-Neutrase 酶解组）和 PPS（Pepsin-Savinase 酶解组）部分均具有抗糖尿病、抗高血压和抗氧化活性；通过体外验证，在<3 kDa 的 PBN 和 PPS 组分中，发现了具有多功能特性的生物活性肽，并且这些生物活性肽通常具有非极性（疏水）氨基酸的 N 端。说明金枪鱼皮胶原蛋白肽具有多种生物活性，有待发掘。

2.2 鱼头、内脏等副产物中活性物质的提取

2.2.1 鱼油和不饱和脂肪酸的提取

在水生物种中发现的两种 Omega-3 脂肪酸是二十碳五烯酸（EPA）和二十二碳六烯酸（DHA）。人体不能产生 Omega-3 脂肪酸，因而必须从食物中获取。Omega-3 脂肪酸存在于每一种水生食物中，但在富含脂肪的物种中含量特别高^[42]。经常食用水产食品有助于降低血压，保持心脏健康，降低中风、抑郁症、阿尔茨海默病和其他慢性疾病的风险。对照试验和观察性研究均表明，水产食品中的 Omega-3 脂肪酸对婴儿大脑和神经系统的最佳发育很重要，若在怀孕和哺乳期间摄入的水产食品或 Omega-3 脂肪酸不足，会影响婴儿的大脑发育^[43]。

传统的鱼油提取方法有挤压法、热萃取法和有机溶剂法，然而挤压的鱼油提取率低，热萃取的高温会导致鱼油的氧化和变质，有机溶剂法可能会导致鱼油中溶剂的残留，使得鱼油品质低或者作为饲料使用，这些方法提取的鱼油已经不能满足大众对鱼油品质的要求^[44]，因此需寻找绿色高效的方法代替。近年来，酶解法、超声波提取法、超临界萃

取法等已经被应用在鱼油的提取上，这些方法不仅提高了鱼油的提取率，而且提高了鱼油的品质^[45-46]。De Oliveira D A S B 等^[47]比较了酶解法提取的黄鳍金枪鱼油与传统方法（如鱼粉生产后的物理蒸煮压榨法和化学溶剂法）提取的鱼油的质量，其中酶解法提取的油酸度最低，仅为 1.96%，且 EPA（6.05 g/100 g）和 DHA（27.15 g/100 g）含量最高。说明酶解法可以代替传统方法，提高鱼类副产物的价值和渔业的竞争力。在保健品和制药行业，鱼油中 EPA 和 DHA 所需的含量更高。Baloch K A 等^[48]研究了不同酵母菌脂肪酶从金枪鱼眼球中富集 Omega-3 脂肪酸的可行性，在水油比为 1:8、念珠菌胞外脂肪酶浓度为 450 U 的条件下，处理 11.28 h，可使鱼油中 DHA 浓度提高 1.9 倍；当水油比为 1:6、念珠菌胞外脂肪酶浓度为 191.35 U 时，处理 5.14 h，EPA 提高了 2.1 倍。该方法不仅提高了从金枪鱼副产物中提取鱼油的产量，还能提取出富集 Omega-3 脂肪酸的鱼油，是未来工业海洋鱼油的研究热点。

2.2.2 蛋白酶的纯化

鱼类内脏中含有多种消化蛋白水解酶。在鱼类内脏中，特别是在幽门盲肠和肠道中检测到的主要消化蛋白酶之一是胰蛋白酶（EC 3.4.21.4）^[49]。胰蛋白酶是丝氨酸蛋白酶大家族的一员，特异水解精氨酸和赖氨酸残基羧基侧的蛋白质和肽，在消化、激活胰凝乳蛋白酶和其他酶的酶原等生物过程中发挥重要作用^[50]。Klomklao S 等^[51]用 Sephacryl S-200、Sephadex G-50 和 DEAE-cellulose 分别纯化了鲢肠道中的两种胰蛋白酶（A 和 B），其活性分别提高了 177 倍和 257 倍，回收率分别提高了 23% 和 21%；胰蛋白酶 A 和 B 分别在 55、60 °C 时，表现出最大的活性，其最适 pH 值为 9.0。两种胰蛋白酶在 50 °C 和 6.0~11.0 的 pH 范围内均保持稳定。酶固定化作为提高酶性能的方法，与游离酶相比，固定化酶更容易从反应介质中被分离出来，从而便于其回收再利用，防止产物被酶污染。固定化可以提高酶的催化性能，具有活性、选择性和特异性等优点，各种商业化固定化酶已被开发出来，并被广泛应用于食品、化妆品、保健品、制药和生物柴油等多个行业^[52]。Poonsin T 等^[53]将从长鳍金枪鱼脾脏中纯化的胰蛋白酶固定在辛基 Sepharose CL-4B、戊二醛活化二氧化硅和 50-4, 40-二甲基色胺-胸腺嘧啶-琥珀酰控制孔玻璃上，结果表明固定化的长鳍金枪鱼胰蛋白酶的最适 pH 和温度均高于

游离酶,而且固定化胰蛋白酶和游离酶在 $1\text{ }\mu\text{mol/L}$ 大豆胰蛋白酶抑制剂的作用下,分别保持 83% 和 47% 的活性;在可重复使用性研究中,固定化胰蛋白酶在 4 个周期后,仍保持 60% 的活性,表明固定化胰蛋白酶具有适当的稳定性,可以重复使用。

2.2.3 鱼骨中硫酸多糖的提取

人类更喜欢食用含有少量工业添加剂的食物来改善他们的健康和生活方式,因此,人们会食用含有天然活性物质的膳食补充剂,其中就包括硫酸多糖^[54]。硫酸多糖是一类含有硫酸盐基团的复合多糖,因这种独特的结构特征,其与各种基质和细胞蛋白相互作用而具有良好的生物活性^[55]。在工业市场上,硫酸多糖通常从猪皮、兽皮和猪骨中获得^[56]。在海洋环境中,硫酸多糖首次以氨基葡萄糖的形式从鲨鱼和鳐鱼软骨中被分离出来,随后从藻类^[57]、软体动物^[58]、和鱼肉或鱼头、鳍、鳞、骨和皮等副产物中相继被分离出来^[59]。Lin N 等^[60]从鲑鱼 (*Salmo salar*)、黑鱼 (*Channa argus*)、鮫鰈鱼 (*Lophius litulon*) 和鳀的皮肤或骨头中提取和纯化硫酸软骨素和硫酸皮肤素。利用高效液相色谱法结合 Orbitrap 质谱法对纯化的硫酸软骨素和硫酸皮肤素中低聚糖的大小、结构序列和硫酸盐基团进行了表征和鉴定。发现它们都有自己独特的双糖组成,且鱼类的二硫化双糖可以作为检查软骨素来源的合适标记,判断其来源于海洋还是陆地,这一结果支持了 Maccari F 等^[61]的结论,首次分析了鱼类纯化硫酸软骨素和硫酸皮肤素的低聚糖序列。不同的生物来源,可以生产出具有独特双糖或寡糖序列组成和生物学功能的硫酸软骨素和硫酸皮肤素。

Jridi M 等^[56]利用乙醇和氯化十六烷基吡啶沉淀法从金枪鱼副产物(头、皮和骨)中分离硫酸多糖,发现两种方法制备的硫酸多糖具有不同的分子量分布、单糖组成和理化性质,因而在体外表现出不同程度的抗氧化和抗菌活性;化学表征结果表明,骨的硫酸多糖的总糖、醛酸和硫酸盐基团含量最高。骨的硫酸多糖显示出最高的抗氧化活性和高且广谱的抗菌活性,能抑制所有测试细菌的生长。Naghdi S 等^[62]结合超声预处理法和酶解法从鳀鱼头、鱼骨和鱼皮中提取硫酸多糖的结构、功能、抗氧化和抗菌性能进行了研究。与常规酶法相比,超声预处理显著提高了副产物中硫酸多糖的提取率,增强了硫酸多糖的抗氧化活性,在 ABTS、DPPH 和亚铁螯合活性方面均表现出较高的抗氧化潜力,显著提高了硫酸多糖对单核增生乳杆菌的抑菌活

性,但对其他细菌的抑菌作用取决于硫酸多糖的来源。综上所述,利用超声预处理法、乙醇沉淀法和氯化十六烷基吡啶沉淀法提取金枪鱼副产物中的硫酸多糖,其提取率和多糖生物活性更高。

2.2.4 鱼血的利用

目前,已有的研究发现鳄鱼血液提取物具有抗氧化、抗炎和抗癌活性,鳄鱼血细胞提取物在几种癌细胞系中具有抑制细胞凋亡和转移的特性^[63],而鳄鱼全血提取物也可通过凋亡机制加速肺癌细胞死亡^[64]。同样的,金枪鱼血也具有抗氧化、抗炎和抗癌活性。Klaypradit W 等^[65]分别用不同浓度的冻干金枪鱼全血预处理 RAW264.7 细胞,发现金枪鱼血液通过控制脂多糖诱导的 RAW264.7 细胞中 ROS、NO、TNF- α 和 IL-1 β 的产生而具有抗炎特性。然而,金枪鱼血在体内外抗炎作用的机制有待进一步阐明。炎症在癌症发展中起着关键作用,并且具有一些共同的信号通路,Sactan S 等^[66]在此启发下探讨了金枪鱼血对人非小细胞肺癌(NSCLC) A549 细胞的抗癌作用及其可能的作用机制,发现金枪鱼血细胞冻干样(TRBF)能抑制细胞增殖并诱导 A549 肺癌细胞凋亡,其机制至少部分与 ROS 依赖性 p38 MAPK 以及 ERK1/2 独立通路中下调 Akt 信号有关,这为非小细胞肺癌化疗提供了新的选靶点。Yamashita Y 等^[67]从蓝鳍金枪鱼血液中鉴定出一种新的含硒化合物硒酮-硒氨酸,是麦角硫因的硒类似物,被认为是金枪鱼组织中的强抗氧化剂。金枪鱼和鲭鱼(*Scomber japonicus*)的血液含硒量很高,其硒氨酸含量为 430~437 nmol/g。与已知的硒化合物如硒半胱氨酸(LD₅₀ 35.8 mg/kg)、硒代蛋氨酸(LD₅₀ 4.3 mg/kg)和亚硒酸盐(LD₅₀ 3.5 mg/kg)的高毒性相比,硒氨酸在动物组织和细胞中是否可能为无毒的有机硒,还有待进一步研究。

3 总结与展望

金枪鱼作为一种营养价值高的海产品,深受人们的喜爱。目前,金枪鱼肉加工的产品以生鱼片和金枪鱼罐头为主,加工技术研究主要集中在解冻技术、鱼片保鲜、金枪鱼罐头的安全性,以及存储时间更久的鱼糜制品的品质变化及其控制上。其次,金枪鱼渔业正面临着在预处理和加工阶段产生的大量副产物的可持续利用问题。系统地利用金枪鱼副产物,将其转变成相应的增值产品,并提供给消费者显得至关重要。可采用超声辅助法、超临界流体法等新技术,从金枪鱼副产物中高效地提取出胶原

蛋白、EPA、DHA 以及硫酸多糖等天然活性物质,用于食品、药品、生物医药产品和化妆品等领域中,最终实现金枪鱼渔业的可持续利用。但是如何将金枪鱼副产物高效地应用在各个领域中,进入工业化生产,真正地实现副产物的高值化利用,还需要作出更多的努力。

参考文献 (References):

- [1] Allain V, Pilling G M, Williams P G, *et al.* Overview of tuna fisheries, stock status and management framework in the Western and Central Pacific Ocean [M]//Fache E, Pauwels S. Fisheries in the Pacific: the challenges of governance and sustainability. Marseille: Pacific-Credo Publications, 2016: 19 – 48.
- [2] Hua K, Cobcroft J M, Cole A, *et al.* The future of aquatic protein: implications for protein sources in aquaculture diets[J]. *One Earth*, 2019, 1(3): 316 – 329.
- [3] Food and Agriculture Organization of the United Nations. The state of world fisheries and aquaculture 2022 [M]. Rome: FAO, 2022.
- [4] Araujo J, Sica P, Costa C, *et al.* Enzymatic hydrolysis of fish waste as an alternative to produce high value-added products[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2021, 12(2): 847 – 855.
- [5] 姚瑶. 腌制黄鳍金枪鱼的射频解冻工艺及品质研究 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2022.
- Yao Y. Radio frequency tempering of brined *Thunnus albacares* and its quality evaluation [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2022.
- [6] Brands C M J, Van Boekel M A J S. Kinetic modeling of reactions in heated monosaccharide-casein systems[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(23): 6725 – 6739.
- [7] Ghaly A E, Dave D, Budge S, *et al.* Fish spoilage mechanisms and preservation techniques: review[J]. *American Journal of Applied Sciences*, 2010, 7(7): 859 – 877.
- [8] Jiang W, Hu S W, Li S J, *et al.* Evaluation of the preservation effect of gelatin-water soluble chitosan film incorporated with maillard peptides on bluefin tuna (*Thunnus thynnus*) slices packaging[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2019, 113: 108294.
- [9] Lahreche T, Durmuş M, Kosker A R, *et al.* Effects of different plant (marjoram and olive leaf) extracts on quality characteristics of red and ordinary muscles of vacuum-packaged tuna-like fillets[J]. *Applied Food Research*, 2022, 2(1): 100034.
- [10] Singh A, Benjakul S, Zhou P, *et al.* Effect of squid pen chitooligosaccharide and epigallocatechin gallate on discoloration and shelf-life of yellowfin tuna slices during refrigerated storage[J]. *Food Chemistry*, 2021, 351: 129296.
- [11] Echeverría I, López-Caballero M E, Gómez-Guillén M C, *et al.* Active nanocomposite films based on soy proteins-montmorillonite-clove essential oil for the preservation of refrigerated bluefin tuna (*Thunnus thynnus*) fillets[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2018, 266: 142 – 149.
- [12] Debeer J, Nolte F, Lord C W, *et al.* Processing tuna, scombridae, for canning: a review[J]. *Marine Fisheries Review*, 2023, 83(3 – 4): 1 – 44.
- [13] 陈页, 陈瑜, 何鹏飞, 等. 浅谈金枪鱼罐制品加工过程中的关键技术研究发展 [J]. *山东化工*, 2020, 49 (10): 58 – 59.
- Chen Y, Chen Y, He P F, *et al.* Research and development of key technologies in the processing of tuna can products[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2020, 49(10): 58 – 59.
- [14] Debeer J, Nolte F, Lord C W, *et al.* Tempering large tuna prior to thawing to minimize histamine formation[J]. *Food Protection Trends*, 2021, 41(1): 36 – 45.
- [15] Diaz-Basantes M F, Nacimba-Aguirre D, Conesa J A, *et al.* Presence of microplastics in commercial canned tuna[J]. *Food Chemistry*, 2022, 385: 132721.
- [16] Ferreira N, Rodrigues N, Veloso A C A, *et al.* Impact of the covering vegetable oil on the sensory profile of canned tuna of *Katsuwonus pelamis* species and tuna's taste evaluation using an electronic tongue[J]. *Chemosensors*, 2022, 10(1): 18.
- [17] Lü Y Q, Lü W Q, Li G H, *et al.* The research progress of physical regulation techniques in 3D food printing[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2023, 133: 231 – 243.
- [18] 李欣雨, 凌建刚, 宣晓婷, 等. 基于主成分分析的金枪鱼鱼丸加工原料筛选与品质评价 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13 (24): 7941 – 7947.
- Li X Y, Ling J G, Xuan X T, *et al.* Raw material screening and quality evaluation of tuna balls on principal component analysis[J]. *Journal of Food Safety and Quality*,

- 2022, 13(24): 7941 – 7947.
- [19] 杨贺, 张彪, 曹志奇, 等. 麻辣金枪鱼肉酱的制作工艺研究[J]. 中国调味品, 2021, 46(4): 90 – 95, 101. Yang H, Zhang B, Cao Z Q, *et al.* Research on the production process of spicy tuna sauce[J]. China Condiment, 2021, 46(4): 90 – 95, 101.
- [20] 陈佩佩, 胡若雯, 刘好, 等. 金枪鱼饼的加工工艺与营养分析[J]. 现代食品, 2021, 27(11): 116 – 119. Chen P P, Hu R W, Liu H, *et al.* Analysis of the processing technology and nutritional ingredients in tuna cake[J]. Modern Food, 2021, 27(11): 116 – 119.
- [21] Vázquez J A, Pedreira A, Durán S, *et al.* Biorefinery for tuna head wastes: production of protein hydrolysates, high-quality oils, minerals and bacterial peptones[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 357: 131909.
- [22] Venugopal V. Green processing of seafood waste biomass towards blue economy[J]. *Current Research in Environmental Sustainability*, 2022, 4: 100164.
- [23] Ahmed M, Verma A K, Patel R. Collagen extraction and recent biological activities of collagen peptides derived from sea-food waste: a review[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2020, 18: 100315.
- [24] Huang T, Tu Z C, Shangguan X C, *et al.* Fish gelatin modifications: a comprehensive review[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 86: 260 – 269.
- [25] Gómez-Guillén M C, Giménez B, López-Caballero M E, *et al.* Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: a review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25(8): 1813 – 1827.
- [26] Tang C, Zhou K, Zhu Y C, *et al.* Collagen and its derivatives: from structure and properties to their applications in food industry[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 131: 107748.
- [27] Song Y H, Fu Y S, Huang S Y, *et al.* Identification and antioxidant activity of bovine bone collagen-derived novel peptides prepared by recombinant collagenase from *Bacillus cereus*[J]. *Food Chemistry*, 2021, 349: 129143.
- [28] Woo J W, Yu S J, Cho S M, *et al.* Extraction optimization and properties of collagen from yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) dorsal skin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2008, 22(5): 879 – 887.
- [29] Pezeshk S, Rezaei M, Abdollahi M. Impact of ultrasound on extractability of native collagen from tuna by-product and its ultrastructure and physicochemical attributes[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2022, 89: 106129.
- [30] Khong N M H, Yusoff F M, Jamilah B, *et al.* Improved collagen extraction from jellyfish (*Acromitus hardenbergi*) with increased physical-induced solubilization processes[J]. *Food Chemistry*, 2018, 251: 41 – 50.
- [31] Song Z L, Liu H M, Chen L W, *et al.* Characterization and comparison of collagen extracted from the skin of the Nile tilapia by fermentation and chemical pretreatment[J]. *Food Chemistry*, 2021, 340: 128139.
- [32] Karim A A, Bhat R. Fish gelatin: properties, challenges, and prospects as an alternative to mammalian gelatins[J]. *Food Hydrocolloids*, 2009, 23(3): 563 – 576.
- [33] Mariod A A, Adam H F. Review: gelatin, source, extraction and industrial applications[J]. Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria, 2013, 12(2): 135 – 147.
- [34] Zhang S Y, Zhao Y Q, Wang Y M, *et al.* Gelatins and antioxidant peptides from skipjack tuna (*Katsuwonus pelamis*) skins: purification, characterization, and cytoprotection on ultraviolet-a injured human skin fibroblasts[J]. *Food Bioscience*, 2022, 50: 102138.
- [35] Hernández-Ruiz K L, López-Cervantes J, Sánchez-Machado D I, *et al.* Collagen peptide fractions from tilapia (*Oreochromis aureus* Steindachner, 1864) scales: chemical characterization and biological activity[J]. *Food Bioscience*, 2023, 53: 102658.
- [36] Huang J J, Li H L, Xiong G Q, *et al.* Extraction, identification and anti-photoaging activity evaluation of collagen peptides from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) skin[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2023, 173: 114384.
- [37] Xu Q Y, Zheng L, Huang M T, *et al.* Exploring structural features of potent dipeptidyl peptidase IV (DPP-IV) inhibitory peptides derived from tilapia (*Oreochromis niloticus*) skin gelatin by an integrated approach of multivariate analysis and Gly-Pro-based peptide library[J]. *Food Chemistry*, 2022, 397: 133821.
- [38] Cao L, Majura J J, Liu L, *et al.* The cryoprotective activity of tilapia skin collagen hydrolysate and the structure elucidation of its antifreeze peptide[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2023, 179: 114670.
- [39] Ahmed R, Chun B S. Subcritical water hydrolysis for the production of bioactive peptides from tuna skin collagen

- [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018, 141: 88 – 96.
- [40] Wardani D W, Ningrum A, Manikharda, *et al.* *In silico* and *in vitro* assessment of yellowfin tuna skin (*Thunnus albacares*) hydrolysate antioxidation effect [J]. *Food Hydrocolloids for Health*, 2023, 3: 100126.
- [41] Devita L, Lioe H N, Nurilmala M, *et al.* The bioactivity prediction of peptides from tuna skin collagen using integrated method combining *in vitro* and *in silico*[J]. *Foods*, 2021, 10(11): 2739.
- [42] Pourashouri P, Shabanpour B, Razavi S H, *et al.* Oxidative stability of spray-dried microencapsulated fish oils with different wall materials[J]. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 2014, 23(6): 567 – 578.
- [43] Jamshidi A, Cao H, Xiao J B, *et al.* Advantages of techniques to fortify food products with the benefits of fish oil[J]. *Food Research International*, 2020, 137: 109353.
- [44] García-Moreno P J, Morales-Medina R, Pérez-Gálvez R, *et al.* Optimisation of oil extraction from sardine (*Sardina pilchardus*) by hydraulic pressing[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2014, 49(10): 2167 – 2175.
- [45] Rubio-Rodríguez N, De Diego S M, Beltrán S, *et al.* Supercritical fluid extraction of fish oil from fish by-products: a comparison with other extraction methods[J]. *Journal of Food Engineering*, 2012, 109(2): 238 – 248.
- [46] Sahena F, Zaidul I S M, Norulaini N N A, *et al.* Storage stability and quality of polyunsaturated fatty acid rich oil fraction from longtail tuna (*Thunnus tonggol*) head using supercritical extraction[J]. *CyTA-Journal of Food*, 2014, 12(2): 183 – 188.
- [47] De Oliveira D A S B, Licodiedoff S, Furigo A, *et al.* Enzymatic extraction of oil from yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) by-products: a comparison with other extraction methods[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2017, 52(3): 699 – 705.
- [48] Baloch K A, Singh A, Pudtikajorn K, *et al.* Lipases from different yeast strains: production and application for n-3 fatty acid enrichment of tuna eyeball oil[J]. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2023, 48: 102651.
- [49] Bougatef A. Trypsins from fish processing waste: characteristics and biotechnological applications-comprehensive review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 57: 257 – 265.
- [50] Klomklao S, Benjakul S, Visessanguan W, *et al.* Purification and characterization of trypsin from the spleen of tongol tuna (*Thunnus tonggol*)[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(15): 5617 – 5622.
- [51] Klomklao S, Kishimura H, Nonami Y, *et al.* Biochemical properties of two isoforms of trypsin purified from the Intestine of skipjack tuna (*Katsuwonus pelamis*)[J]. *Food Chemistry*, 2009, 115(1): 155 – 162.
- [52] Liu Y, Dave D. Recent progress on immobilization technology in enzymatic conversion of marine by-products to concentrated omega-3 fatty acids[J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(3): 1049 – 1066.
- [53] Poonsin T, Simpson B K, Visessanguan W, *et al.* Optimal immobilization of trypsin from the spleen of albacore tuna (*Thunnus alalunga*) and its characterization[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 143: 462 – 471.
- [54] Ben-Othman S, Jõudu I, Bhat R. Bioactives from agri-food wastes: present insights and future challenges[J]. *Molecules*, 2020, 25(3): 510.
- [55] Kang J, Jia X, Wang N F, *et al.* Insights into the structure-bioactivity relationships of marine sulfated polysaccharides: a review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2022, 123: 107049.
- [56] Jridi M, Mezhoudi M, Abdelhedi O, *et al.* Bioactive potential and structural characterization of sulfated polysaccharides from bullet tuna (*Auxis rochei*) by-products[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2018, 194: 319 – 327.
- [57] Sellimi S, Younes I, Ben Ayed H, *et al.* Structural, physicochemical and antioxidant properties of sodium alginate isolated from a Tunisian brown seaweed[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2015, 72: 1358 – 1367.
- [58] Li G Y, Chen S G, Wang Y M, *et al.* A novel glycosaminoglycan-like polysaccharide from abalone *Haliotis discus hannai* Ino: purification, structure identification and anticoagulant activity[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, 49(5): 1160 – 1166.
- [59] Arima K, Fujita H, Toita R, *et al.* Amounts and compositional analysis of glycosaminoglycans in the tissue of fish[J]. *Carbohydrate Research*, 2013, 366: 25 – 32.
- [60] Lin N, Mo X L, Yang Y, *et al.* Purification and sequence characterization of chondroitin sulfate and dermatan sulfate from fishes[J]. *Glycoconjugate Journal*, 2017,

- 34(2): 241 – 253.
- [61] Maccari F, Ferrarini F, Volpi N. Structural characterization of chondroitin sulfate from sturgeon bone[J]. *Carbohydrate Research*, 2010, 345(11): 1575 – 1580.
- [62] Naghdi S, Rezaei M, Tabarsa M, *et al.* Ultrasonic-assisted enzymatic extraction of sulfated polysaccharide from skipjack tuna by-products[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2023, 95: 106385.
- [63] Patathananone S, Thammasirirak S, Daduang J, *et al.* Inhibition of heLa cells metastasis by bioactive compounds in crocodile (*Crocodylus siamensis*) white blood cells extract[J]. *Environmental Toxicology*, 2016, 31(11): 1329 – 1336.
- [64] Ou Y Q, Ho W S. Crocodile blood extract induces the apoptosis of lung cancer cells through PTEN activity[J]. *Oncology Reports*, 2016, 36(3): 1457 – 1466.
- [65] Klaypradit W, Hawangjoo M, Ngasakul N, *et al.* Tuna blood inhibits lipopolysaccharide-induced inflammatory mediators in RAW264.7 macrophages[J]. *Functional Foods in Health and Disease*, 2021, 11(4): 201 – 212.
- [66] Saetan S, Sukketsiri W, Chonpathompikunlert P, *et al.* Antiproliferative and apoptotic effect of tuna blood on human lung cancer A549 cells via p38 MAPKs and Akt pathway[J]. *Journal of King Saud University-Science*, 2023, 35(5): 102667.
- [67] Yamashita Y, Yamashita M. Identification of a novel selenium-containing compound, selenoneine, as the predominant chemical form of organic selenium in the blood of bluefin tuna[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2010, 285(24): 18134 – 18138.

Research progress on tuna processing and its comprehensive utilization of by-products

NI Jianbo¹, PAN Hao², SHI Wenzheng^{2*}

(1. Pingtairong Ocean Fishery Group, Zhoushan 316100, China;

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

Abstract: [Background] Tuna, a high-value marine species globally, is renowned for its rich content of high-grade proteins, essential amino acids, vitamins, and minerals. It also provides omega-3 fatty acids, which are beneficial for heart health. During processing, substantial by-products are generated, including heads, fins, skin, bones, viscera, and dark meat. These by-products contain a range of bioactive substances. [Progress] This article provides a thorough review of recent advancements in tuna processing and byproduct utilization, focusing on two main areas: the application of various preservation techniques for tuna fillets and the development of composite-seasoned canned tuna and diverse fish mince products to improve storage stability and product variety. It also covers the extraction of collagen and its derivatives from tuna skin, the purification of bioactive substances from tuna heads and viscera, the separation of sulfated polysaccharides from tuna bones, and the utilization of tuna blood through various processing technologies to enhance the value-added use of tuna by-products. Currently, the primary forms of tuna products include canned goods and sashimi. Research on processing techniques emphasizes thawing methods, sashimi preservation, the safety of canned tuna, and the quality control of long-stored fish mince products. Tuna by-products are rich in collagen, gelatin, fish oil, sulfated polysaccharides, and other bioactive substances that offer significant health benefits. Advanced technologies, such as ultrasound-assisted extraction and supercritical fluid extraction, have been employed to improve the efficiency of extracting these bioactive substances. These compounds have potential applications across multiple fields, including food, pharmaceuticals, biomedicine, and cosmetics. However, detailed information on the high-value applications of tuna by-products is still limited. Further applied research could uncover additional value from these resources. [Significance] Efficient extraction of bioactive compounds from these by-products is crucial for their comprehensive and effective utilization. This process not only has the potential to enhance the global economy, but also offers consumers a wider range of options for products enriched with bioactive substances.

Key words: tuna; processing and utilization; by-products; natural active substances; extraction