

罗非鱼加工废弃物的再利用途径和前景分析

屈啸声, 李小勇

(广西壮族自治区药用植物园, 广西 南宁 530023)

摘要:罗非鱼是中国南方沿海省份和自治区的大宗养殖鱼类.它肉味鲜美少刺,不但受到国民的欢迎,还主要加工成鱼片后出口欧美赚取外汇.但鱼片加工产生大量的副产物如鱼头、鱼骨、鱼鳞、鱼皮和内脏等.这些副产物过去无法利用,直接抛弃后不但造成生物质资源的浪费,还会给生态环境带来严重的污染.随着人们对生物体内分子结构和功能的认识不断加强,以及国内加工业技术的不断提高,这些副产物也逐步得到了开发和利用,并成为新产品的原料.渔业养殖也是湖南农业的重要组成部分.为加强加工副产物利用,保护环境,同时促进渔业产业发展,提高产业利润,拟通过对近年来罗非鱼的加工副产物再利用技术和相关新产品的介绍,加强对鱼类加工副产物再利用的重视.参 33.

关键词:罗非鱼;加工;副产物;再利用;新产品

中图分类号:X52/53 **文献标识码:**A

1 传统的罗非鱼加工副产物利用

当前,世界鳕鱼捕捞产量急剧下降.而罗非鱼因其肉质鲜美,与鳕鱼不相上下,使得欧美日韩等国对罗非鱼片的需求量急剧增加.中国沿海诸省(福建、广东、广西、海南)也相应大力开展罗非鱼养殖和加工以出口冷冻罗非鱼片创汇.内陆各省如湖南、湖北、江西等也有推广.但罗非鱼体型较扁,鱼片仅占全鱼质量不到46%,而鱼片加工后产生的副产物却占54%强.其中鱼头占26.5%、内脏6.8%、鱼骨及碎肉(即鱼排)16.5%、鱼皮4.0%、鱼鳞2.2%^[1].以广西为例,2010年共出口罗非鱼片等5.95万t,相应产生加工副产物约合6.98万t;同年广西罗非鱼总产量21.6万t,潜在副产物约合11.66万t.福建、广东和海南情况类似.上述加工副产物代表不便食用,也难以处理的生物质资源,如不能妥善利用或处理,将构成极大的生物资源浪费和环境污染.

而传统加工方式对这些副产物的利用率极低,

开发的产品也显得单一低值.如鱼内脏等含脂肪较多,传统用于加工鱼油.但粗脂肪含量仅占罗非鱼加工副产物全重的4%,造成其它生物质成分的严重浪费.特别中国鱼油炼制水平不高,粗制鱼油价位很低(600~1200美元/t).小体型的罗非鱼和鱼片加工剩下的鱼排等也可加工成鱼粉,用作家禽家畜、鱼类和毛皮动物等的蛋白质添加饲料.一级品鱼粉仅9600元/t.广东和福建还有利用小鱼和鱼片加工副产物制作鱼露(俗称鱼酱油)等调味品的习俗,但使用范围较小,市场不大.

这些传统的利用方式科技含量低,产品附加值不高,资源浪费严重,急需有更好的方式对罗非鱼加工副产物中各部分所含的生物活性物质加以利用,结合各种生物、化学技术来生产具有更高附加值的产品.则不但提高了生物质的利用和产业利润,更有助于减少其对环境的污染.本文拟介绍当前的罗非鱼加工副产物的分类再加工利用办法和新产品开发的趋势与前景分析,为社会和业界提供参考,引导和推动鱼类加工副产物的利用,减少其在

环境中的积累,进而减少其对环境的污染和破坏,保护我们的环境生态。

2 罗非鱼皮用于提取胶原蛋白的开发

胶原蛋白是重要的工业原料,在食品、美容化妆品等行业有广泛用途。近年来它在食品和生物医药领域中的用途也越来越多地为人认知,它经常被用作小分子药物、蛋白质和基因药物的载体,用于维持药物局部浓度以提高药物疗效,还能实现药物的可控释放^[1],胶原蛋白薄膜是肿瘤药物、骨骼和软骨疾病基因治疗药物的最佳载体材料^[2-3];此外胶原对组织器官的形成、细胞的功能表达有重要作用,其水解产物还是人体软骨基质合成的重要原料。临床研究表明骨质疏松症患者吸收胶原水解产物能减轻痛楚^[4]。近年来,还有报导称罗非鱼皮胶原蛋白水解产物具有抗氧化和抗高血压的效果^[5],这更是增添了罗非鱼皮胶原蛋白的食用价值。

传统上胶原和明胶的主要来源是猪牛皮。但研究表明,罗非鱼皮中也含有丰富的胶原,其含量约占鱼皮质量的24%左右。随着渔业和加工业的发展,鱼皮产量不断提高,成为丰富的胶原蛋白资源。从鱼皮中提取胶原逐步成为当今世界的一种趋势。

值得注意的是,鱼皮胶原蛋白的提取已经出现了多种新的技术,已经不再依赖传统的热水提取法、酸碱提取法等方法,而是采用了更先进的生物酶降解提取技术。这一技术是在一定的温度和pH条件下,利用多种蛋白酶切除胶原蛋白末端的非胶原肽,使胶原蛋白得以溶解于酸或者中性盐中。与传统方法相比,酶法提取不破坏胶原蛋白的三螺旋结构,仅使其 $\alpha 1$ 和 $\alpha 2$ 链展开。常用的蛋白酶有胃蛋白酶、胰蛋白酶、木瓜蛋白酶和碱性蛋白酶等。这种方法得到的是分子量较小的胶原蛋白肽,提取率比传统方法更高。

特别是市场上还有多种对鱼皮胶原蛋白利好的因素。如近年来疯牛病的发生,导致全球市场对家畜来源的胶原蛋白产生了警惕心理,而鱼类中没有类似疾病传播,其生物制品不会给人带来安全隐患,更加受到市场欢迎,成为了猪牛皮外制备胶原和明胶的新的替代资源。此外,中国和东南亚、南亚均有大量不食用猪牛制品的印度教和伊斯兰教信众,他们是鱼皮胶原蛋白的巨大潜在市场。这都表明了罗非鱼皮开发的巨大潜力。

3 罗非鱼骨、鳞等用于提取羟基磷灰石

鱼骨由30%的胶原等有机物和70%的无机钙化合物组成^[3],鱼鳞的组成和鱼骨接近。它们含有的无机钙化合物主要成分为羟基磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ 。小鱼嫩骨中的钙能被人体充分吸收,可用于开发食品。大鱼硬骨难以利用,目前仅用于制备各种易于吸收的活性钙配合物^[6,7]用于人体补钙。但当前市场上活性钙同类产品繁多,竞争激烈,前景有限。鱼鳞也可用于提取鱼鳞胶原蛋白,但因为含钙多,提取前需要通过酸处理等方式,以可溶性钙盐的形式除去所含钙质,产生另一种形式的生物质资源浪费。此外,鱼鳞胶原蛋白品相也远不如鱼皮胶原蛋白,在市场上受欢迎程度较低。如何利用鱼鳞、骨中的钙质是一个难点。

注意到羟基磷灰石是动物骨骼中的主要含钙化合物,生物兼容性好,移植羟基磷灰石做成的假骨骼不会导致自身免疫和免疫干扰问题。羟基磷灰石非常稳定,在生理条件下不分解,无毒耐腐蚀;并能与细胞膜上的多糖和糖蛋白等通过氢键结合,使骨组织在表面上生长并形成强韧的表面,和骨骼形成良好融合。因此,羟基磷灰石及其衍生物制备的各种生物陶瓷、复合材料和天然材料目前被广泛用作生物硬组织(如骨骼、牙齿、关节等)创伤修复和替换的第二代生物医学材料,使用量和价格都在不断上升,纳米级羟基磷灰石的报价已经超过1600元/公斤,远超鱼粉和普通鱼油。相比之下,医用金属及合金材料等第一代生物医学材料在耐腐蚀、性能、加工方面的缺陷,近年来使用量不断下降^[8]。

此外,羟基磷灰石表面带有负电荷,能够吸附一定量的重金属离子;同时自身含有的 Ca^{2+} 与重金属离子还可以发生置换,从而捕获更多的重金属离子。故羟基磷灰石还可作为重金属离子的吸附剂,用于废水处理和被污染土壤修复剂。总体上看,羟基磷灰石对重金属离子的吸附具有吸附性强、操作简便、成本低、易解吸附、脱附释放率低、二次污染少等特点,是一种良好的重金属离子吸附材料^[9-12]。

当前羟基磷灰石主要来源于化学水热法合成,但已有报导用猪牛骨和其它鱼类骨骼为原料羟基磷灰石^[13-15]。文献^[16]等对以鱼鳞制备羟基磷灰石也进行了大量研究。他们的研究表明,鱼鳞直接

煅烧只能得到羟基磷灰石和磷酸钙的混合物,但采用碱性溶液与鱼鳞浸泡后,再行煅烧,则可得到纯度很高的羟基磷灰石,并且具有很好的分散度.这就很好地解决了罗非鱼鳞、骨用于制备羟基磷灰石的方法问题.

4 罗非鱼加工碎肉用于制备降血压肽

罗非鱼经鱼片加工后剩余的鱼排上还残留有大量鱼肉.过去罗非鱼碎肉多通过凝胶化技术制作鱼松鱼糕等简单的传统食品^[17].

近年来,国内外对鱼肉组成和活性进行了大量研究,从中发现了多种活性蛋白质,如各种抗高血压、抗血栓、免疫调节和抗氧化活性蛋白等.其中最引人瞩目的是国外学者 Kim 等报导的鱼肉中含有一些可抑制血管紧张素 I 转换酶(ACE)活性,舒张血管,降低血压的多肽,其效果优于其它来源的天然蛋白质^[18].文献^[19,20]进一步证实罗非鱼中也含有该类活性肽,对 ACE 的体外抑制率最高可达 78.9%,国外学者 Raghavan 也报导了酶解罗非鱼肉蛋白所得多肽产物具有很强的抑制效果^[21];而 Je 等证明高血压小鼠(200 mmHg)口服类似降血压肽后 3 小时内血压显著降低至 170 mmHg,表明所含多肽口服后具有体内活性^[22,23].这表明罗非鱼加工碎肉用于开发具备降血压效果的功能食品是完全可行的.

高血压是世界最常见的心血管疾病,经常引起心、脑、肾等脏器的并发症,严重危害人类健康.在中国,高血压发病率约 18.8%,患者数量大于 2 亿,年新增患者超过 300 万.随着年龄的上升,患病率还会进一步升高.可见具有降血压药物和功能食品将有广阔的市场.故具备确凿降血压效果的食品将具有广大的市场.如能将罗非鱼肉降血压肽开发为功能食品,可望产生极大的社会和经济效益,具有很大的开发价值.此外,因寒潮来临提前捕捞等造成的体型偏小不适合出口的“小规格罗非鱼”鱼肉也可用于制备这种降血压肽,这对中国南方偏北湖南等地区,也在推广罗非鱼养殖的内陆省份具有特别意义.

5 罗非鱼内脏用于提取蛋白酶

蛋白酶在皮革、丝绸、食品、酿造、等轻工业和医药上具有广泛应用,如皮革脱毛软化、蚕丝脱胶、肉类软化、酒类澄清、胃蛋白酶治疗消化不良、胰蛋

白酶和胰凝乳蛋白酶净化外科化脓性创口和治疗胸腔间浆膜粘连等.

从生物体内提取、纯化酶是工业上生产酶的重要途径之一^[24].鱼消化系统中含有丰富的蛋白酶,特别是胃蛋白酶、胰蛋白酶、胰凝乳蛋白酶和胶原蛋白酶等^[25].当前国外已成功实现了多种海鱼内脏蛋白酶的商业化提取^[26-29].过去罗非鱼内脏仅用于提取鱼油,而鱼油仅占内脏湿重的 14%左右.提取过程中还需去除与脂肪结合的各种蛋白质,蛋白酶没有得到利用.做为杂食性鱼类,罗非鱼消化系统能适应不同性质的食物,相应的蛋白酶催化活性非常高,并能适应更宽泛的反应条件,可能会具有更好的应用价值^[30].

文献^[31]对罗非鱼内脏中多种蛋白酶的活力进行了比较和评价,确证了罗非鱼内脏中含有丰富的肠蛋白酶和超氧化物歧化酶,具备经济开发可行性.文献^[32-33]等分别对罗非鱼肠蛋白酶进行了粗酶提取和进一步的分离纯化,获得了高活性的复合蛋白酶,有望开发成食品级的蛋白酶制剂.

6 展望和借鉴

鱼类加工过程中产生大量的副产物,如鱼头、鱼骨、鱼鳞、鱼皮、内脏等.长期以来它们很少得到利用,被作为废弃物抛弃,在浪费所含生物质资源的同时,还给生态环境带来了极大的破坏.

本文介绍了罗非鱼加工鱼片后所得副产物不同部分所含生物质资源的特点和特性,并重点介绍了当前对鱼类加工副产物不同部分的利用方式和技术、可开发的新产品及其市场状况,论述了罗非鱼加工副产物利用的可行性.这些经验都可以推广到罗非鱼以外的其它鱼类加工副产物的处理上,从而达到变废为宝的效果,有助于减少其对环境的污染破坏.渔业也是湖南农业的重要组成部分,这一经验具有重要的借鉴意义.

参考文献:

- [1] Lee, H., Singla, A., Lee, Y.. Biomedical applications of collagen [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2001, 221, 1-22.
- [2] Sato, H., Kitazawa, H., Adachi, I., et al. Microdialysis assessment of microfibrillar collagen containing a p-glycoprotein-mediated transport inhibitor, cyclosporine A, for local delivery of etoposide [J]. Pharmacological Research, 1996, (13), 1 565-1 569.

- [3] Nakagawa, T., Tagawa, T. Ultrastructural study of direct bone formation induced by BMPs-collagen complex implanted into an ectopic site [J]. *Oral Diseases*, 2000, (6), 172-179.
- [4] Moskowitz, R.W., Role of collagen hydrolysate in bone and joint disease [J]. *Seminars in Arthritis Rheumatism*, 2000, (30), 87-99.
- [5] Choonpicharn S., Jaturasitha S., Rakariyatham N., et al. Antioxidant and antihypertensive activity of gelatin hydrolysate from Nile tilapia skin [J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2015, 52(5): 3 134-3 139.
- [6] 易美华, 杨仕生, 谢福美. 罗非鱼骨制备活性钙的技术研究 [J]. *食品研究与开发*, 2008, 29(12): 85-88.
Yi Mei-hua, Yang Shi-sheng, Xie Fu-mei. Technical study on operation activated Ca from tilapia bone [J]. *Food Research and Development*, 2008, 29(12): 85-88.
- [7] 张宏梅, 谭竹钧, 韩雅莉. 罗非鱼骨粉可溶性钙提取工艺的探索 [J]. *食品研究与开发*, 2007, 28(08): 96-97.
Zhang Hong-mei, Tan Zhu-jun, Han Ya-li. A technology try to enhance soluble calcium from tilapia bone [J]. *Food Research and Development*, 2007, 28(08): 96-97.
- [8] 孙雪, 奚廷斐. 第三代生物医学材料与再生医学 国内外市场需求的变化与发展 [J]. *中国临床康复*, 2005, 9(26): 105-110;
Sun Xue, Xi Ting-fei. Third-generation biomedical materials and regenerative medicine: Development and changes in the demands of domestic and foreign markets [J]. *Chinese Journal of Clinical Rehabilitation*, 2005, 9(26): 96-97.
- [9] 夏阳华, 熊惟皓. 环境材料的研究及进展. *材料导报* [J]. 2002, 16(8): 33-35, 38.
Xia Yang-hua, Xiong Wei-hao. Progress in research on eco-materials [J]. *Materials Review*, 2002, 16(8): 33-35, 38.
- [10] Sheha RR. Sorption behavior of Zn (II) ions on synthesized hydroxyapatites [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310(1): 18-26.
- [11] 刘羽, 胥焕岩, 黄志良等. 羟基磷灰石吸附水溶液中 Cd^{2+} 的影响因素的研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2001, 20(4): 583-586.
Liu Yu, Xu Huan-yan, Huang Zhi-liang, et al. Factors affecting the adsorption of aqueous cadmium (II) on hydroxyapatites [J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2001, 20(4): 583-586.
- [12] Marija Z., Peter B., Radmila M., Janezcancar. Critical evaluation of the use of the hydroxyapatite as a stabilizing agent to reduce the mobility of Zn^{2+} and Ni^{2+} in sewage sludge amended soils [J]. *Waste Management*, 2006, 26: 1 392-1 399.
- [13] Nagai, T., Suzuki, N.. Isolation of collagen from fish waste material-skin, bone and fins [J]. *Food Chemistry*, 2000, (68), 277-281.
- [14] Nasser A.M., Barakat, Myung S.K., et al. Extraction of pure natural hydroxyapatite from the bovine bones bio waste by three different methods [J]. *Journal of materials processing technology*, 2009, 3 408-3 415.
- [15] Pallela R., Venkatesan J., Kim S.K.. Polymer assisted isolation of hydroxyapatite from Thunnus obesus bone [J]. *Ceramics International*, 2011, 37(8): 3 489-3 497.
- [16] 原续波, 杜海燕, 孙清池, 盛京. 鱼鳞中纳米生物羟基磷灰石的提取 [J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(10): 1 256-1 259.
Yuan Xu-bo, Du Hai-yan, Sun Qing-chi, Sheng Jing. Extraction of hydroxyapatite nano particles from fish scales [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(10): 1 256-1 259.
- [17] 秦刚, 王庭. 罗非鱼下脚料鱼糜系列功能性产品的开发 [J]. *肉类研究*, 2010, (7): 78-81.
Qin Gang, Wang Ting. Surimi functional products with tilapia by-products [J]. *Meat Research*, 2010, (7): 78-81.
- [18] Kim, S.K., Choi, Y.R., Park, P.J., et al. Screening of bio-functional peptides from cod processing wastes [J]. *Journal of the Korean Society of Agricultural Chemistry and Biotechnology*, 2000, 43: 225-227.
- [19] 吴靖娜, 位绍红, 王茵, 等. 酶解罗非鱼碎肉制备降压肽的研究 [J]. *福建水产*, 2010, (1): 66-69.
Wu Jing-na, Wei Shao-hong, Wang Yin, et al. Preparation of antihypertensive peptide from fish skin collagen of tilapia by enzymatic hydrolysis [J]. *Journal of Fujian Fisheries*, 2010, (1): 66-69.
- [20] 朱志伟, 曾庆孝, 林奕封, 等. 罗非鱼肉双酶分步控制酶解制备血管紧张素转化酶抑制肽的研究 [J]. *水产科技*, 2005, (4): 18-21.
Zhu Zhi-wei, Zeng Qing-xiao, Lin Yi-feng, et al. Study on ACEIP preparation by double proteinase two steps controlled hydrolysis method for tilapia meat [J]. *Fisheries Science and Technology*, 2005, (4): 18-21
- [21] Raghavan S., Kristinsson H. ACE-inhibitory activity of tilapia protein hydrolysates [J]. *Food Chemistry*, 2009, (117): 582-588.
- [22] Je, J. Y., Park, P. J., Jung, W. K., et al. Isolation of angiotensin I converting enzyme (ACE) inhibitor from fermented oyster sauce, *Crassostrea gigas* [J]. *Food Chemistry*, 2005, (90): 809-814.
- [23] Je, J., Park, P., Kwon, J., et al. A novel angiotensin I converting enzyme inhibitory peptide from Allaska Pollack (*Theragra chalcogramma*) frame protein hydrolysate [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, (52): 7 842-7 845.
- [24] Kim S. K., Mendis E.. Bioactive compounds from marine

- processing byproducts - A review [J]. Food Research International, 2006, (39): 383-393.
- [25] 于国英,朱莉,韩志武,等. 鲑鱼消化道中蛋白酶的分
离纯化及其活性研究 [J]. 中国海洋药物, 2002, 19
(4): 54-56;
Yu Guo-ying, Zhu Li, Han Zhi-wu, et al. Study on the iso-
lation, purification and its properties of the protease from
the alimentary canal of *pneumatophorus japonicus* [J].
Chinese Journal of Marine Drugs, 2002, 19(4): 54-56.
- [26] Haard, N.. Specialty enzymes from marine organisms [J].
Food Technology, 1998, (52): 64-67.
- [27] Byun, H., Park, P., Sung, N., et al, Purification and char-
acterization of a serine proteinase from the tuna pyloric
caeca [J]. Journal of Food Biochemistry, 2003, (26):
479-494.
- [28] Kim, S., Park, P., Kim, J., et al, Purification and charac-
terization of a collagenolytic protease from the filefish, *No-
voden Modestrus* [J]. Journal of Biochemistry and
Molecular Biology, 2002, (35): 165-171.
- [29] Park, P., Lee, S., Byun, H., et al. Purification and charac-
terization of a collagenase from the mackerel, *Scomber ja-
ponicus* [J]. Journal of Biochemistry and Molecular
Biology, 2002, (35): 576-582.
- [30] Haard, N., Simpson, B.. Protease from aquatic organisms and
their uses in the seafood industry [A]. In: A. M. Martin
(Ed.), Fisheries processing biotechnological applications
(pp.132-154). London: Chapman & Hall, 1994.
- [31] 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(2): 38-42.
Hao Zhi-ming, Wu Yan-yan, Li Lai-hao. A selection of en-
zyme in the tilapia internal organs [J]. South China Fish-
eries Science, 2006, 2(2): 38-42.
- [32] 郭彩华, 陈昭华, 卢珍华, 余祥. 罗非鱼肠道蛋白酶的分
离纯化及部分性质研究 [J]. 中国食品学报, 2010, 10
(4): 100-105.
Guo Cai-hua, Chen Zhao-hua, Lu Zhen-hua, Yu Xiang.
Studies on extraction, purification and partial property of
protease from *Tilapia* intestine [J]. Journal of Chinese In-
stitute of Food Science and Technology, 2010, 10(4):
100-105.
- [33] 吴燕燕, 李来好, 郝志明, 杨贤庆. 罗非鱼肠蛋白酶的分
离纯化及其性质 [J]. 水产学报, 34(3): 357-366.
Wu Yan-yan, Li Lai-hao, Hao Zhi-ming, Yang Xian-qing.
Purification and characterization of protease from intestine
of *tilapia* [J]. Journal of Fisheries of China, 2010, 34(3):
357-366.

Study on Recycling Application Techniques of Wastes by Processing Tilapia

QU Xiao-sheng*, LI Xiao-yong

(National Engineering Laboratory of Endangered Medicinal Resources in Southwest China, Guangxi Medicinal
Plant Garden, Nanning 530021, China)

Abstract: Tilapia is one of the major cultured fishes in the southern coastal provinces and autonomous regions of China. With less bones and delicious taste, tilapia not only is popular in domestic but also becomes an important export product in Western countries. However, the wastes such as jowls, bones, skins, scales and viscera released by processing tilapia, were hardly to be utilized and thrown away, which caused material wastes and resulted in severe environment pollution. Nowadays, these wastes gradually become available as raw materials for many products. Fishery is also an important component of agriculture in Hunan province. In order to reinforce the utilization of fish processing and protect environment as well as to promote the development of fishery industry. The recycling application techniques and its related new products are introduced so as to attach importance to the recycle of fish processing wastes. 33 refs.

Keywords: Tilapia; processing; by-product; recycling application; new product.

Biography: QU Xiao-sheng, male, born in 1981, Ph. D., research assistant, biochemistry and bio-
physics, food chemistry.