

养殖暗纹东方鲀鱼骨的营养成分分析与评价

潘南¹, 陈晓婷^{1,2}, 蔡水淋¹, 郑圣怡^{1,3}, 吴靖娜⁴, 马超¹, 刘智禹^{1*}

(1.福建省水产研究所, 国家海水鱼类加工技术研发分中心(厦门), 福建厦门 361013)(2.集美大学海洋食品与生物工程学院, 福建厦门 361021)(3.集美大学水产学院, 福建厦门 361021)(4.厦门医学院, 厦门市海洋药用天然产物资源重点实验室, 海洋生物医药资源福建省高校工程研究中心, 福建厦门 361023)

摘要:为促进养殖河鲀加工副产物的高值化利用, 分析了养殖暗纹东方鲀(*Takifugu obscurus*)鱼骨的营养成分分析与评价。结果表明, 养殖暗纹东方鲀鱼骨具有高蛋白(19.46%)、低脂(2.19%)及矿物质含量较多的特点; 氨基酸含量为20.07%, 其中必需氨基酸含量和鲜味氨基酸含量分别占总氨基酸含量的34.53%和48.77%, 色氨酸为第一限制性氨基酸; 鱼骨蛋白的营养价值符合儿童(DIAAS为76)、青少年/成人(DIAAS为98)的需求, 胶原蛋白含量丰富, 占总蛋白含量的34.92%; 脂肪酸含量为0.30%、不饱和程度达70.06%, 以C22:6n-3(DHA)、C18:1n-9和C18:2n-6为主, 且C20:5n-3(EPA)和C22:6n-3含量之和占总脂肪酸含量的29.20%; 饱和脂肪酸(SFA)、单不饱和脂肪酸(MUFA)和多不饱和脂肪酸(PUFA)三者之比为1:0.68:1.66; 矿物质中富含钙(20.33 g/kg)、磷(13.92 g/kg)和锌(39.23 mg/kg)元素, 钙磷比值为1.46。综上, 养殖河鲀鱼骨的蛋白质营养效价良好、胶原蛋白含量高, 矿物质元素丰富、比例均衡, 具有良好的开发应用前景。研究为养殖河鲀鱼骨的高值利用提供了原料特性数据, 对养殖河鲀产业发展具有参考价值。

关键词: 养殖暗纹东方鲀; 鱼骨; 营养成分; 分析; 评价

文章编号: 1673-9078(2023)08-21-29

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.8.1116

Nutritional Composition and Evaluation of Bones of Cultured *Takifugu obscurus*

PAN Nan¹, CHEN Xiaoting^{1,2}, CAI Shuilin¹, ZHENG Shengyi^{1,3}, WU Jingna⁴, MA Chao¹, LIU Zhiyu^{1*}

(1.National Research and Development Branch Center for Marine Fish Processing (Xiamen), Fisheries Research Institute of Fujian, Xiamen 361013, China) (2.College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China) (3.Fisheries College, Jimei University, Xiamen 361021, China) (4.Xiamen Key Laboratory of Marine Medicinal Natural Products Resources, Fujian Universities and Colleges Engineering Research Center of Marine Biopharmaceutical Resources, Xiamen Medical College, Xiamen 361023, China)

Abstract: To promote high-value utilization of by-products from the processing of cultured pufferfish, the nutritional composition of the bones of cultured *Takifugu obscurus* was evaluated. The fish bones of *T. obscurus* were rich in proteins (19.46%) and minerals (6.30%), but with little fat (2.19%). The total amino acid content was 20.07%, of which the contents of indispensable and flavor amino acids were 34.53% and 48.77%, respectively. Tryptophan was the first-limiting amino acid. The bones of *T. obscurus* provide adequate protein to meet the nutritional requirements of young children (DIAAS of 76), as well as of adolescents and adults (DIAAS of 98). The bones also contain abundant collagen (34.92%), which is the major protein component (34.92% of the total) of fish bones. The fatty acid content was 0.3%; the percentage of unsaturated fatty acids reached 70.06% and was mainly composed of C22:6n-3 (DHA), C18:1n-9, and C18:2n-6. Moreover, the sum of the contents of C20:5n-3 (EPA) and DHA was 29.20% of the total fatty

引文格式:

潘南,陈晓婷,蔡水淋,等.养殖暗纹东方鲀鱼骨的营养成分分析与评价[J].现代食品科技,2023,39(8):21-29

PAN Nan, CHEN Xiaoting, CAI Shuilin, et al. Nutritional composition and evaluation of bones of cultured *Takifugu obscurus* [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(8): 21-29

收稿日期: 2022-09-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFD0901102); 福建省属公益类科研院所基本专项(2021R10130014); 福建省海洋与渔业结构调整专项(2021HYJG20)

作者简介: 潘南(1985-), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向: 水产品加工与综合利用, E-mail: pannancn@163.com

通讯作者: 刘智禹(1972-), 男, 博士, 教授级高级工程师, 研究方向: 水产品加工与综合利用, E-mail: 13906008638@163.com

acid content. The ratio of saturated fatty acids (SFA), mono-unsaturated fatty acids (MUFA), and poly-unsaturated fatty acids (PUFA) was 1:0.68:1.66. The major mineral components were calcium (20.33 g/kg), phosphorus (13.92 g/kg), and zinc (39.23 mg/kg), with a calcium-to-phosphorus ratio of 1.46. In general, bones of cultured *T. obscurus* are rich in proteins and minerals, rendering them nutritionally valuable and warranting further exploration and utilization. This research provides basic data on the characteristics of fish bones from cultured pufferfish as raw materials for high-value utilization. The findings are of vital reference value for the development of the cultured pufferfish industry.

Key words: cultured *Takifugu obscurus*; fish bone; nutritional composition; analysis; evaluation

河鲀, 常称为河豚, 俗称气鼓鱼、气泡鱼, 一般泛指鲀形目 (Tetraodontiformes) 中二齿鲀科 (Diodontidae)、三齿鲀科 (Triodontidae)、四齿鲀科 (Tetraodontidae) 以及箱鲀科 (Ostraciontidae) 所属的鱼类。东方鲀 (*Takifugu* spp.) 隶属于四齿鲀科, 其肝脏、卵巢易富集河豚毒素, 而肉质鲜美细嫩, 历来被美食饕客追捧, 被视为极具诱惑的食材之一。通过水质净化、饵料管控等技术突破, 日本于上世纪 80 年代实现了无毒化河鲀养殖^[1]。中国是河鲀养殖第一大国, 政府部门于 2016 年有条件放开养殖红鳍东方鲀和养殖暗纹东方鲀的加工经营, 至今批复了 29 个鱼源基地和 21 家加工企业。2021 年全国养殖河鲀总产量为 3.00 万 t, 同比增长 11.93%, 形成了从苗种、养殖、加工、销售、餐饮等全产业链联动发展模式, 开发了多元化河鲀加工冷冻预制品和休闲食品^[2,3]。伴随加工需求快速增长, 鱼头、鱼皮、鱼骨等副产物不断增多, 占河鲀总重的 50%~60%。由于缺乏精深加工技术, 企业主要以废弃填埋、低值化加工成鱼粉和无害化处理, 造成环境污染、资源浪费、经营成本增长^[4]。因此, 亟需针对养殖河鲀加工副产物特点开发精深加工技术及高值化产品, 从而实现养殖河鲀产业减污、效增的绿色转型发展。

鱼骨是鱼体切除两侧鱼片后的加工副产物, 包含残留鱼肉、脊柱、尾骨和结缔组织等^[5], 处理量庞大, 富含人体所需的矿物质、骨胶原、软骨素、蛋白质、氨基酸等营养成分, 是近年来水产品加工副产物高值化利用的热点。现研究主要集中在金线鱼、金鲳鱼、鳙鱼、鲢鱼、鲈鱼、鳕鱼等经济鱼类鱼骨, 高值化开发内容包括: 采用高压蒸煮、发酵、固相美拉德增香法制备鱼骨调味品、鱼骨酥、鱼骨汤包等; 运用酸解、醇碱、超声、超高压耦合酶解法等方法提取鱼骨胶原蛋白、多肽等; 利用球磨、超微粉碎、气流粉碎、微射流、高压脉冲电场、汽爆等技术制备超微细鱼骨泥、鱼骨钙, 进一步生产钙肽螯合物、促钙吸收补充剂以及鱼糜、豆制品的凝胶增强剂等产品^[6-9]。目前, 尚未见养殖河鲀鱼骨加工利用的研究报道。因此, 以福建省漳浦县池塘养殖的暗纹东方鲀 (*T. obscurus*) 鱼骨为原料, 测定其水分、蛋白质、脂肪、糖类、氨基酸、

脂肪酸、矿物质含量以及蛋白质组成等, 系统评价其营养特性, 并针对养殖河鲀鱼骨的特色构思高值化产品, 以期养殖河鲀产业的可持续发展提供技术和理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

养殖暗纹东方鲀 (二龄, $n=18$), 体长 (27.21±0.69) cm, 均重 (443.59±38.04) g, 购自福建省漳州市漳浦县佛昙镇。

浓硫酸、盐酸、氢氧化钠、硼酸、葡萄糖、溴甲酚绿、甲基红、三乙胺等 (均分析纯) 购自国药集团化学试剂有限公司; 凯氏定氮催化剂 (硫酸钾、硒粉) 购自北京金元兴科科技有限公司; 脂肪酸甲酯标准品、羟脯氨酸标准品 (纯度≥99%)、异硫氰酸苯酯 (HPLC 级)、正己烷 (HPLC 级)、乙腈 (HPLC 级), 购自上海安谱实验科技股份有限公司; PierceTM BCA 蛋白质含量检测试剂盒, 购自美国 Thermo Fisher 公司。

1.2 仪器与设备

L18-Y68S 破壁机, 九阳股份有限公司; Kjeltac 8400 全自动凯氏定氮仪、DT280 定氮消化炉, 丹麦 FOSS 公司; R-100 旋转蒸发仪、V-100 真空泵、F-305 循环冷却机, 瑞士 BUCHI 公司; 7890N GC-FID 气相色谱仪、ICP-OES 700 电感耦合等离子体发射光谱仪、1260 高效液相色谱仪, 美国 Agilent 公司; L-8800 氨基酸自动分析仪, 日本 Hitachi 公司; ICE3500 原子吸收光谱仪, 美国 Thermo fisher 公司; InfiniteM200 酶标仪, 瑞士 TECAN 公司; T25 分散机、S 25 N-8G 分散刀头, 艾卡 (广州) 仪器设备有限公司。

1.3 方法

1.3.1 养殖暗纹东方鲀鱼骨的预处理

根据水产行业标准 SC/T 3033-2016《养殖暗纹东方鲀鲜、冻品加工操作规范》剖杀河鲀, 称量河鲀质量 (M_0), 放血、去皮、去废弃物、分割头与躯干, 沿脊椎方向切除背部两块体侧肌, 剩余部分为鱼骨

(图 1a), 称重 (M_1), 根据公式 (1) 计算鱼骨质量比 (M)。使用小刀剔除鱼骨上残留鱼肉, 置于 0.1 mol/L NaOH 溶液中 4 °C 过夜, 清洗后擦干水分, 称量去除鱼肉后的骨组织 (图 1b) 质量 (M_2), 根据公式 (2) 计算含肉率 (W)。使用不锈钢铡刀将鱼骨架切成 2 cm×2 cm 小块, 预冷后破壁机高速均质 5 min, 每均质 30 s, 停 30 s, 期间上下搅拌样品使之均质、散热, 全程保持低温。

$$M = \frac{M_1}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$W = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中:

M_0 ——河鲀质量, g;

M_1 ——鱼骨质量, g;

M ——鱼骨质量比, %;

M_2 ——取出鱼肉后的骨组织质量, g;

W ——鱼骨含肉率, %。

a



b



图 1 养殖暗纹东方鲀的鱼骨

Fig.1 Fish bones of cultured *T.obscurus*

注: a 带残留鱼肉的鱼骨; b 剔除残留鱼肉的骨组织。

1.3.2 养殖暗纹东方鲀鱼骨营养成分含量测定

水分含量的测定参考 GB 5009.3-2016 直接干燥法; 粗蛋白含量的测定参考 GB 5009.5-2016 凯氏定氮法; 粗脂肪含量的测定采用 Folch 法; 总糖含量的测定采用 GB/T 9695.31-2008 分光光度法; 灰分含量的测定参考 GB 5009.4-2016 马弗炉灼烧法。

1.3.3 养殖暗纹东方鲀鱼骨氨基酸含量测定

16 种氨基酸含量的测定参考 GB/T 5009.124-2016; 半胱氨酸含量的测定参考 GB/T 18246-2019 氧化酸水解法, 色氨酸含量的测定中样品前处理方法参考 GB/T 18246-2019 碱水解法, 进一步采用全自动氨基酸分析仪测定; 羟脯氨酸含量测定采用高效液相色谱法。

羟脯氨酸含量测定: 称取适量样品或羟脯氨酸标准品溶液于 50 mL 水解管中, 加入 20 mL 6 mol/L HCl 溶液, 密封, 110 °C 水解 22 h。冷却后, 转移至 25 mL 容量瓶定容。准确移取 50 μL 上述溶液于 15 mL 离心

管, 60 °C 真空干燥 2 h 至无溶剂残留, 充氮气状态下加入 50 μL 衍生试剂 (乙醇:异硫氰酸苯酯:水:三乙胺 = 7:1:1:1, $V/V/V/V$), 室温衍生 30 min, 加入 4.5 mL 流动相 A, 10 000 r/min 离心 10 min, 上清液经 0.45 μm 有机微孔滤膜过滤。HPLC 条件: 色谱柱: SHISEIDO C18, 4.6 mm×250 mm×5 μm; 柱温: 40 °C; 进样量: 10 μL; 流速: 1 mL/min; 波长: 254 nm; 流动相 A: 0.1 mol/L 无水乙酸钠:乙腈 (97:3, V/V), 混匀后调 pH 值至 6.5 (31.815 g 乙酸钠+3 880 mL 水+120 mL 乙腈); 流动相 B: 乙腈:水 (80:20, V/V)。洗脱程序设置: 0~14 min 15% B (梯度); 15~29 min 34% B (梯度); 30 min 100% B (等度); 31~36 min 100% B (等度); 37~45 min 100% A (等度)。

1.3.4 养殖暗纹东方鲀鱼骨氨基酸营养评价

采用氨基酸评分 (AAS)、化学评分 (CS) 和可消化必需氨基酸评分 (DIAAS) [10] 对养殖暗纹东方鲀鱼骨进行氨基酸营养评价。分别根据以下公式 (3)~(8) 进行计算:

$$m = \left(\frac{n}{n_{\text{Pro}}} \right) \times 6.25 \times 1000 \quad (3)$$

$$AAS = \frac{M_{\text{IAA}}}{M_{(\text{FAO/WHO})}} \quad (4)$$

$$CS = \frac{M_{\text{IAA}}}{M_{\text{Egg}}} \quad (5)$$

$$M_{\text{DIAA}} = m \times a \quad (6)$$

$$\text{DIAArr} = \frac{M_{\text{DIAA}}}{M_{\text{DIAA ref}}} \quad (7)$$

$$\text{DIAAS\%} = 100 \times \text{DIAArr}(\text{min}) \quad (8)$$

式中:

m ——氨基酸含量, mg/g N;

n ——样品中某种氨基酸含量, mg/g N;

n_{Pro} ——样品中粗蛋白质含量, mg/g N;

M_{IAA} ——测定的样品蛋白质中某种必需氨基酸含量, mg/g N;

$M_{(\text{FAO/WHO})}$ ——FAO/WHO 评分基准中某种必需氨基酸含量, mg/g N;

M_{Egg} ——鸡蛋蛋白质中某种必需氨基酸含量, mg/g N;

M_{DIAA} ——每克样品蛋白质中某种真回肠可消化必需氨基酸的含量, mg/g;

a ——相同可消化必需氨基酸的真回肠消化系数;

DIAArr ——可消化必需氨基酸参考比率 (Digestible IAA reference ratio);

$M_{\text{DIAA ref}}$ ——每克参考蛋白质中相同可消化必需氨基酸的含量, mg/g;

$\text{DIAArr}(\text{min})$ ——可消化必需氨基酸参考比率的最小值。

1.3.5 养殖暗纹东方鲀鱼骨脂肪酸含量测定

参考 AOAC 996.06 食品中(总的、饱和的、不饱和的)脂肪水解萃取气相色谱法。

1.3.6 养殖暗纹东方鲀鱼骨矿物质元素含量测定

钠、镁、钾、钙、锰、铁、铜、锌、硒的含量测定参考 GB 5009.268-2016 第一法, 磷的含量测定参考 GB 5009.268-2016 第二法。

1.3.7 养殖暗纹东方鲀鱼骨蛋白组分含量测定

参考 Hashimoto 等^[11]方法并修改: 精确称取 3 g 鱼骨, 加入 30 mL 预冷磷酸盐缓冲液 A (15.6 mmol/L Na₂HPO₄、3.5 mmol/L KH₂PO₄, pH 值 7.5), 冰浴中 10 000 r/min 分散均质 3 min, 每均质 30 s, 停 10 s, 4 ℃、8 000 r/min 离心 10 min, 分离上清液, 沉淀中再次加入磷酸盐缓冲液 A, 重复 2 次, 合并上清液, 沉淀备用。向上清液中加入 10 倍体积 5% (m/V) 的 TCA 溶液, 4 ℃、8 000 r/min 离心 10 min, 上层清液为非蛋白含氮物质, 下层沉淀为肌浆蛋白; 向备用沉淀中加入 10 倍体积的预冷却磷酸盐缓冲液 B (0.5 mol/L KCl、15.6 mmol/L Na₂HPO₄、3.5 mmol/L KH₂PO₄、pH 值 7.5), 冰浴中 10 000 r/min 分散均质 3 min, 离心, 沉淀中再次加入磷酸盐缓冲液 B, 重复 2 次, 合并上清液获得肌原纤维蛋白; 合并沉淀, 加入 10 倍体积的 0.1 mol/L NaOH, 4 ℃ 搅拌过夜, 离心, 上清液为碱溶性蛋白, 沉淀为肌基质蛋白。非蛋白含氮化合物、肌原纤维蛋白和碱溶性蛋白含量测定采用 BCA 法; 肌浆蛋白和肌基质蛋白含量测定参考 GB 5009.5-2016; 胶原蛋白含量根据公式 (9) 计算。

$$R=H \times CF \quad (9)$$

式中:

R——胶原蛋白含量, %;

H——总羟脯氨酸含量, g/100 g;

CF——换算系数 (Conversion Factor), 采用鱼类胶原蛋白

的羟脯氨酸换算系数 10.6^[12]。

1.3.8 数据分析

试验数据以平均值±标准差 ($\bar{x} \pm SD$) 表示, 使用 SPSS 22.0 软件进行方差分析; Duncan 法进行单因素多重比较分析; GraphPad 8.0 软件进行作图; $P < 0.05$ 为差异显著。

2 结果与分析

2.1 养殖暗纹东方鲀鱼骨的营养成分分析

养殖暗纹东方鲀的鱼骨占河鲀总重的 8.91%, 包含骨组织、肌肉组织、结缔组织和脂肪组织等, 含肉率为 57.61%。营养成分由表 1 所示, 具有高蛋白、低脂肪的特点, 未检出多糖类物质。其中: 鱼骨的蛋白质含量显著低于鱼皮 (32.66%) 和鱼肉 (23.27%); 灰分含量显著高于鱼皮 (2.84%) 和鱼肉 (1.03%); 脂肪含量显著高于鱼皮 (0.39%) 和鱼肉 (0.21%)

($P < 0.05$)^[13]。暗色肌肉 (俗称红肌) 较普通肌肉具有更多的脂肪, 是鱼体脂肪的主要分布部位^[14]。由图 1a 可知, 养殖暗纹东方鲀鱼骨肌肉组织中深层红肌含量明显高于鱼肉和鱼皮, 推测鱼骨脂肪含量较高与此相关联。相比同为开放养殖的红鳍东方鲀鱼骨, 暗纹东方鲀鱼骨的蛋白质与脂肪含量较高、灰分含量较低, 这可能与不同河鲀的生理构造、养殖年龄、养殖方式等差异有关^[15]。与鳕科^[16]、鲈科^[17]、鲆鲽科^[18]等低脂鱼类鱼骨相比, 暗纹东方鲀鱼骨的蛋白质含量较高、灰分含量较低 ($P < 0.05$); 与金鲳鱼^[19] (29.97%)、凤尾鱼^[20] (15.50%) 等高脂鱼类鱼骨相比, 总脂含量明显较低 ($P < 0.05$)。综上, 养殖暗纹东方鲀鱼骨为高蛋白、低脂肪的加工副产物, 具有较好的开发前景。

表 1 不同鱼骨的基本营养成分含量

Table 1 Nutritional composition of different fish bones (g/100 g)

鱼骨品种	水分	蛋白质	脂肪	总糖	灰分	含肉率/%
养殖暗纹东方鲀 <i>Cultured Takifugu obscurus</i>	72.99±0.81	19.46±0.08	2.19±0.11	ND	6.30±0.23	57.61±2.85
养殖红鳍东方鲀 ^[15] <i>Cultured Takifugu rubripes</i>	64.82±1.41	16.51±1.75	1.28±0.29	-	15.40±0.17	-
鳕鱼 ^[16] <i>Gadus macrocephalus</i>	64.70±0.80	18.20±1.00	1.90±0.30	0.20±0.01	13.20±0.30	-
白蕉鲈鱼 ^[17] <i>Lateolabrax japonicus</i>	59.78±0.70	16.65±1.70	3.03±0.44	-	8.37±0.74	33.17±2.35
鲆鲽鱼 ^[18] <i>Lophius litulus</i>	76.26±0.04	13.28±0.86	0.002 5±0.000 9	-	12.32±0.05	-
金鲳鱼 ^[19] <i>Trachinotus ovatus</i>	50.20±1.49	12.00±0.08	29.97±0.10	-	7.63±0.12	-
凤尾鱼 ^[20] <i>Engraulis encrasicolus</i>	59.72±1.16	16.47±0.38	15.50±0.78	-	7.60±0.55	-

注: ND 表示未检出; -表示无数据。

表2 养殖暗纹东方鲀与养殖红鳍东方鲀鱼骨的氨基酸组成(g/100 g)

Table 2 Amino acids composition of the bones of cultured *T. obscurus* and *T. rubripes* (n=3) (g/100 g)

氨基酸	养殖暗纹东方鲀鱼骨	养殖红鳍东方鲀鱼骨 ^[15]
组氨酸 (His)	1.83±0.01	0.4
异亮氨酸 (Ile)	3.54±0.03	0.7
亮氨酸 (Leu)	6.53±0.02	1.1
赖氨酸 (Lys)	7.09±0.03	2.5
蛋氨酸 (Met)	2.92±0.04	0.9
胱氨酸 (Cys)	0.73±0.04	0.1
苯丙氨酸 (Phe)	3.55±0.02	0.9
酪氨酸 (Tyr)	2.77±0.01	0.2
苏氨酸 (Thr)*	4.00±0.02	2.0
色氨酸 (Trp)	0.72±0.14	-
缬氨酸 (Val)	4.35±0.01	2.1
丙氨酸 (Ala)*	7.52±0.03	12.7
天冬氨酸 (Asp)*	8.40±0.03	4.2
谷氨酸 (Glu)*	13.07±0.02	7.4
甘氨酸 (Gly)*	11.56±0.08	36.4
精氨酸 (Arg)	7.29±0.06	4.1
脯氨酸 (Pro)	6.71±0.06	10.8
丝氨酸 (Ser)*	4.22±0.03	4.4
羟脯氨酸 (Hydro-Pro)	3.20±0.15	8.1
羟赖氨酸 (Hydroxylysine)	-	1.0
SAA ^a	3.65±0.08	1.00
AAA ^b	6.33±0.02	1.10
IA ^c	9.90±0.10	18.90
∑IAA	34.53±0.15	10.60
∑DAA	65.47±0.15	89.40
∑FAA	48.77±0.13	67.10
∑IAA/∑DAA	52.74±0.34	11.86

注: -表示无数据; *表示鲜味氨基酸; ∑IAA 为必需氨基酸总量; ∑DAA 为非必需氨基酸总量; ∑FAA 为鲜味氨基酸总量; ∑AA 为氨基酸总量。a. Sulfur Amino Acids (Cysteine+Methionine): 含硫氨基酸(甲硫氨酸与半胱氨酸); b. Aromatic Amino Acids (Phenylalanine+Tyrosine): 芳香族氨基酸(苯丙氨酸+酪氨酸); c. Imino acids (Proline+Hydroproline): 亚氨基酸(脯氨酸+羟脯氨酸)。

2.2 养殖暗纹东方鲀鱼骨的氨基酸组成分析和营养评价

养殖暗纹东方鲀鱼骨共检测出 19 种氨基酸(表2), 含量为 20.07 g/100 g 鱼骨, 其中: 必需氨基酸(IAA) 含量为 34.53%、非必需氨基酸(DAA) 含量为 65.47%, 二者比值为 52.74%, 该比例明显优于养殖红鳍东方鲀鱼骨(11.86%); 亚氨基酸含量为 9.90%, 其组成脯氨酸和羟脯氨酸的含量与胶原的热稳定性、变性温度、凝胶强度呈正相关^[21]; 鲜味氨基酸含量为 48.77%, 明显低于养殖红鳍东方鲀鱼骨

(64.80%)^[15]。水产蛋白经消化、水解产生呈味肽、有机酸、呈味核苷酸及游离氨基酸等, 不同官能团氨基酸残基与味觉受体结合而呈现鲜、甜、苦、涩等不同滋味^[22,23]。养殖暗纹东方鲀和养殖红鳍东方鲀鱼骨的鲜味氨基酸含量均较高, 可通过酶解法、固相美拉德增香法等方法, 结合电子鼻、电子舌等分子感官学技术, 研制具有良好风味的养殖河鲀鱼骨调味基料、调味河鲀鱼骨酥等产品, 从而丰富河鲀副产物的高值化利用途径。

膳食蛋白质中氨基酸参与合成、代谢和信号通路调控等, 其组成与含量对维持机体健康至关重要^[24]。目前, 已有多种方法通过测定氨基酸营养价值以评价

蛋白质的品质,包括:氨基酸评分(AAS)、化学评分(CS)、蛋白质效率比(PER)、生物学价值(BV)和蛋白质消化率校正氨基酸评分(PDCAAS)等^[25]。可消化必需氨基酸评分(DIAAS)系统是FAO/WHO于2013年提出的基于小肠末端(即回肠末端、回肠消化率)的氨基酸消化评价体系,其反映了膳食蛋白质氨基酸的真实吸收量,同时将婴幼儿的氨基酸消化吸收纳入考核体系,能够更全面、精准地评价营养价值^[26],是目前人类营养学主要的蛋白质品质评价方法。

分别测定了养殖暗纹东方鲀鱼骨的氨基酸评分(AAS)、化学评分(CS)和可消化必需氨基酸评分(DIAAS)(表3、4),由表3 AAS值和CS值以及表4不同年龄段DIAAS%值可知,色氨酸为养殖暗纹

东方鲀鱼骨的第一限制氨基酸,该结果与养殖暗纹东方鲀鱼皮相同^[13]。根据DIAAS截止值区分蛋白质品质,当DIAAS \geq 100时为“极好”;75 \leq DIAAS \leq 99时为“良好”;DIAAS $<$ 75时为“低”^[24]。由表4可知,对6个月以下的婴儿而言,养殖暗纹东方鲀鱼骨的DIAAS值为38,由于必需氨基酸供给量不足、营养价值低,因而不适合作为初生儿主要的膳食材料;对于6个月至3岁的儿童而言,养殖暗纹东方鲀鱼骨的DIAAS值为76,必需氨基酸供给量较充足、营养价值良好,为该年龄段人群适合的蛋白源;而对于较大龄儿童、青少年和成人而言,养殖暗纹东方鲀鱼骨的DIAAS值为98,除色氨酸外,其余必需氨基酸供给量充足,营养价值极好,可以作为该年龄段人群日常膳食补充。

表3 养殖暗纹东方鲀鱼骨的氨基酸评分和化学评分

Table 3 The amino acid scores and chemical scores of cultured *T. obscurus* bones

氨基酸	AAS			CS
	婴儿(出生至6个月)	儿童(6个月至3岁)	较大的儿童、青少年、成人	
His	0.91	0.95	1.19	0.86
Ile	0.66	1.14	1.22	0.68
Leu	0.70	1.02	1.10	0.78
Lys	1.06	1.28	1.52	1.04
SAA	1.14	1.40	1.64	0.66
AAA	0.69	1.26	1.59	0.70
Thr	0.93	1.33	1.64	0.87
Trp	0.42	0.85	1.09	0.42
Val	0.81	1.04	1.12	0.68

表4 养殖暗纹东方鲀鱼骨的可消化必需氨基酸评分

Table 4 The digestible indispensable amino acid scores of cultured *T. obscurus* bones

氨基酸	M _{DIAA} /(mg/g)	鱼类真回肠 IAA 消化率 ^[27]		DIAA 参考比率		
		人类 ^{PEHC}		婴儿(出生至6个月)	儿童(6个月至3岁)	较大的儿童、青少年、成人
His	16	85		0.77	0.81	1.01
Ile	34	93		0.62	1.06	1.13
Leu	61	91		0.64	0.93	1.00
Lys	68	93		0.98	1.19	1.41
SAA ^a	34	90 ^c		1.03	1.26	1.47
AAA ^b	56	87 ^c		0.60	1.09	1.38
Thr	39	95		0.89	1.26	1.56
Trp	7	90 ^c		0.38	0.76	0.98
Val	40	90		0.73	0.94	1.01
DIAAS%				38 (Trp)	76 (Trp)	98 (Trp)

注: EHC 采用酶解酪蛋白/超滤法测定内源氨基酸损失^[27]。P. 基于 Deglre 和 Moughan 方程的猪真回肠氨基酸消化率预测^[27]。a. 含硫氨基酸消化率系数为甲硫氨酸和半胱氨酸的加权平均值^[10]。b. 芳香族氨基酸消化率系数为苯丙氨酸和酪氨酸消化率系数的加权平均值^[10]。C. 根据 2011 年 FAO 粮农组织专家磋商会得出结论, 当氨基酸消化率数据无法获得时, 假设氨基酸消化率与粗蛋白质消化率相等^[27]。

2.3 养殖暗纹东方鲀鱼骨的脂肪酸组成分析

采用 GC-FID 法测定养殖暗纹东方鲀鱼骨的脂肪酸组成,结果如表 5 所示。东方鲀是肝脏储脂型鱼类,养殖暗纹东方鲀鱼骨的总脂肪酸含量极低,仅为总质量的 0.30%,共鉴定出 8 种脂肪酸,其中:饱和脂肪酸(SFA)含量为 30.01%,分别是棕榈酸和硬脂酸;不饱和脂肪酸(UFA)含量达 70.06%,以 C22:6n-3(DHA)、C18:1n-9 和 C18:2n-6 为主,MUFA 含量为 20.26%,唯一组成为油酸;PUFA 含量为 49.80%,C20:5n-3(EPA)和 C22:6n-3 含量占总脂肪酸含量的 29.20%,n-3 PUFA 与 n-6 PUFA 二者比值 3.09,高于 FAO/WHO 推荐的 n-3/n-6 日常膳食比值(0.10~0.20);饱和脂肪酸(SFA)、单不饱和脂肪酸(MUFA)和多不饱和脂肪酸(PUFA)三者之比为 1:0.68:1.66,表明养殖河鲀鱼骨不饱和程度较高。养殖暗纹东方鲀鱼骨的脂肪酸组成与其鱼肉相似^[13],与白蕉鲈鱼骨^[17]、金鲳鱼骨^[19]等相比,河鲀鱼骨 PUFA 含量显著较高($P<0.05$)。综上,养殖暗纹东方鲀鱼骨的脂肪酸含量较低、不饱和程度较高,不易因脂质氧化代谢产生醛类物质等问题而引发产品褐变。

表 5 养殖暗纹东方鲀鱼骨的脂肪酸组成(g/100 g)

Table 5 Fatty acids composition of cultured *T. obscurus* bones

(n=3) (g/100 g)			
脂肪酸	含量	脂肪酸	含量
C16:0	20.14±0.37	EPA+DHA	29.20±1.09
C18:0	9.88±0.44	∑SFA	30.01±0.60
C18:1n-9	20.26±0.77	∑MUFA	20.26±0.77
C18:2n-6	9.94±0.24	∑PUFA	49.80±1.22
C20:4n-6	3.67±0.26	∑n-3 PUFA	37.35±1.21
C20:5n-3	5.17±0.36	∑n-6 PUFA	12.38±2.07
C22:5n-3	8.20±0.12	n-3/n-6	3.09±0.66
C22:6n-3	24.03±0.81		

2.4 养殖暗纹东方鲀鱼骨的矿物质元素分析

暗纹东方鲀隶属硬骨鱼纲,其内骨骼由脊索、软骨和硬骨构成,鱼骨中无机物主要是无定型磷酸氢钙(CaHPO_4)和晶体型羟基磷酸钙($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$),表面吸附 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^- 和枸橼酸等各类无机离子^[5]。因此,养殖暗纹东方鲀鱼骨的矿物质元素(表 6)中钙、磷含量最多,二者比值为 1.46,与其他硬骨鱼类相似,符合人体需要^[28];微量元素中锌含量最高,锰和铁次之。钙元素除了是骨骼、牙齿的主要组成元素之一,另参与维持神经、肌肉兴奋性传导、肌肉收缩、凝血等生理活动,是有机体生存必

需的营养成分,对维持健康稳态意义重大^[7]。在食品加工行业,钙离子能够诱导鱼糜中肌球蛋白展开而暴露活性中心,进而激活鱼内源性转谷氨酰胺酶(TGase)催化肌球蛋白上赖氨酸的 ϵ 氨基与谷氨酸的 γ 羧酰胺基之间形成共价键,从而达到增强凝胶强度的作用^[29]。因此,养殖暗纹东方鲀鱼骨可以作为天然钙源开发补钙膳食保健产品、高钙休闲食品和鱼糜凝胶增强剂等高值化产品,不仅减少环境污染,同时能为养殖河鲀加工企业创造更多经济效益。

表 6 养殖暗纹东方鲀鱼骨的矿物质元素组成

Table 6 Mineral elements of cultured *T. obscurus* bones (n=3)

常量元素	含量/(g/kg)	微量元素	含量/(mg/kg)
钙(Ca)	20.33±0.57	锌(Zn)	39.23±1.53
磷(P)	13.92±6.42	锰(Mn)	12.17±0.58
钾(K)	1.68±0.05	铁(Fe)	9.28±0.13
钠(Na)	1.10±0.04	铜(Cu)	0.70±0.02
镁(Mg)	0.31±0.003	硒(Se)	0.31±0.01

2.5 养殖暗纹东方鲀鱼骨的蛋白质组成分析

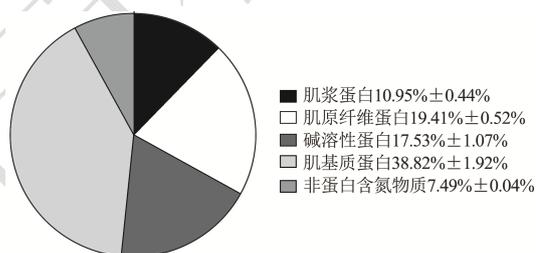


图 2 养殖暗纹东方鲀鱼骨的蛋白质组成

Fig.2 Protein composition of cultured *T. obscurus* bones (n=3)

鱼骨蛋白主要分布在脊柱残留的体侧肌、深层红肌等肌肉组织以及二次骨化的软骨化骨、结缔组织直接骨化的膜骨等结缔组织^[5],根据溶解性可分为水溶性肌浆蛋白、盐溶性肌原纤维蛋白和不溶性蛋白(碱性蛋白和肌基质蛋白)。养殖暗纹东方鲀鱼骨蛋白质的组分见图 2,其中:肌基质蛋白含量(38.82%)最高,肌原纤维蛋白(19.41%)和碱性蛋白(17.53%)次之。肌基质蛋白包含胶原蛋白和弹性蛋白等,是结缔组织的重要成分。采用 HPLC 法测定暗纹东方鲀鱼骨的羟脯氨酸含量为 6 410.37 mg/kg,根据公式(9)计算胶原蛋白含量为 6.80 g/100 g 鱼骨,经换算,鱼骨胶原分别占肌基质蛋白的 89.95%、鱼骨总蛋白的 34.92%,为鱼骨中含量最多的蛋白质。肌原纤维蛋白包括肌球蛋白、肌动蛋白、肌球蛋白、肌钙蛋白和辅肌动蛋白等,是形成糜类凝胶制品品质构的主要蛋白。与肉类肌原纤维蛋白含量(50%~55%)相比,暗纹东方鲀鱼骨中肌原纤维蛋白含量明显较少,其各组分蛋白比例及其凝胶能力等有待深入研究^[30]。综上,养殖

暗纹东方鲀鱼骨蛋白质中胶原蛋白含量最多,可开展河鲀鱼骨胶原的凝胶强度、变性温度、黏度和等电点等理化性质研究,进一步开发养殖河鲀鱼骨胶原高值化产品等。

3 结论

基于绿色、低碳、循环的发展理念,为推动水产品加工副产物高值化利用,研究系统分析了养殖暗纹东方鲀鱼骨的营养成分,明确了河鲀鱼骨具有高蛋白、低脂肪的特点;氨基酸组成丰富,色氨酸为第一限制氨基酸;蛋白质品质优良,营养价值均符合儿童、青少年和成人需求;脂肪酸含量极低、不饱和程度高;矿物质元素丰富,钙磷比例均衡;主成分蛋白质为胶原蛋白和肌原纤维蛋白,表明养殖河鲀鱼骨营养价值高,可进一步开发养殖河鲀鱼骨调味基料、休闲食品、补钙制剂、凝胶增强剂和河鲀鱼骨胶原产品等,不仅有益于环境保护,同时具有良好的经济效益。本研究为养殖河鲀加工副产物的高值化综合利用提供了技术和理论支持。

参考文献

- [1] Noguchi T, Arakawa O. Tetrodotoxin-distribution and accumulation in aquatic organisms, and cases of human intoxication [J]. *Marine Drugs*, 2008, 6(2): 220-242.
- [2] 农业农村部渔业渔政管理局,全国水产技术推广总站,中国水产学会.中国渔业统计年鉴[M].北京:中国农业出版社,2022.
- [3] FAO. FAO Yearbook. Fishery and Aquaculture Statistics 2019/FAO annuaire. [M]. Rome, 2021.
- [4] Zhang N, Yang Y, Wang W, et al. A potential flavor seasoning from aquaculture by-products: An example of *Takifugu obscurus* [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2021, 151: 112160.
- [5] 木村清志,高天翔,张秀梅.新鱼类解剖图鉴[M].北京:中国农业出版社,2021.
- [6] Khoder R M, Yin T, Liu R, et al. Effects of nano fish bone on gelling properties of tofu gel coagulated by citric acid [J]. *Food Chemistry*, 2020, 332: 127401.
- [7] 阳丽红,崔益玮,叶繁,等.鱼骨钙综合利用及制备技术研究进展[J].*食品研究与开发*,2019,40(1):194-200.
- [8] 朱文慧,栾宏伟,步营,等.固相美拉德增香法制备鱼骨泥调味粉工艺[J].*中国食品学报*,2020,20(5):148-156.
- [9] 沙小梅,肖万榕,叶云花,等.动态高压微射流技术超微细化鲢鱼鱼骨[J].*食品与发酵工业*,2018,44(12):174-179.
- [10] FAO. Dietary protein quality evaluation in human nutrition [M]. ROME: FAO, 2013.
- [11] Hashimoto K, Watabe S, Kono M, et al. Muscle protein composition of sardine and mackerel [J]. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries (Japan)*, 1979, 45(11): 1435-1441.
- [12] Rýglová Š, Braun M, Hřibál M, et al. The proportion of the key components analysed in collagen-based isolates from fish and mammalian tissues processed by different protocols [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2021, 103: 104059.
- [13] 陈晓婷,吴靖娜,许旻,等.四种河鲀鱼皮和鱼肉的营养成分分析与评价[J].*现代食品科技*,2020,36(1):69-77.
- [14] Sohn J H, Taki Y, Ushio H, et al. Lipid oxidations in ordinary and dark muscles of fish: Influences on rancid off-odor development and color darkening of yellowtail flesh during ice storage [J]. *Journal of Food Science*, 2005, 70(7): 490-496.
- [15] Wang S, Sun X, Zhou D. Physicochemical and reactive oxygen species scavenging properties of collagen and collagen hydrolysates from farmed globefish (*Fugu rubripes*) bone [J]. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 2017, 26(5): 527-542.
- [16] Peter J Bechtel. Properties of different fish processing by-products from Pollock, cod and salmon [J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2007, 27(2): 101-116.
- [17] 陈雄,余以刚,张友胜,等.白蕉鲈鱼鱼骨架基本营养成分分析[J].*现代食品科技*,2019,35(9):265-271.
- [18] 何云,赵淑静,汪有先,等.鮫鰵鱼鱼骨胶原蛋白提取工艺[J].*食品工业科技*,2018,39(5):185-190.
- [19] 曹璇,申铨日.超声波辅助稀碱水解法提取金鲳鱼骨油的工艺优化与脂肪酸组成分析[J].*食品科学*,2017,38(18):280-285.
- [20] Gencbay G, Turhan S. Proximate composition and nutritional profile of the black sea anchovy (*Engraulis encrasicolus*) whole fish, fillets, and by-products [J]. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 2016, 25(6): 864-874.
- [21] Zhang X, Xu S, Shen L, et al. Factors affecting thermal stability of collagen from the aspects of extraction, processing and modification [J]. *Journal of Leather Science and Engineering*, 2020, 2(1): 19.
- [22] 陈晓婷,吴靖娜,路海霞,等.基于电子鼻和电子舌优化蓝圆鲹调味基料的制备[J].*食品科学*,2018,39(4):282-289.
- [23] Meng Q, Zhou J, Gao D, et al. Desorption of nutrients and flavor compounds formation during the cooking of bone soup [J]. *Food Control*, 2022, 132: 108408.

- [24] Shaheen N, Islam S, Munmun S, et al. Amino acid profiles and digestible indispensable amino acid scores of proteins from the prioritized key foods in Bangladesh [J]. Food Chemistry, 2016, 213: 83-89.
- [25] Mir N A, Riar C S, Singh S. Effect of pH and holding time on the characteristics of protein isolates from *Chenopodium* seeds and study of their amino acid profile and scoring [J]. Food Chemistry, 2019, 272: 165-173.
- [26] Wolfe R R, Rutherfurd S M, Kim I Y, et al. Protein quality as determined by the digestible indispensable amino acid score: Evaluation of factors underlying the calculation [J]. Nutrition Reviews, 2016, 74(9): 584-599.
- [27] Moughan P J, Gilani S, Rutherfurd S M, et al. True ileal amino acid digestibility coefficients for application in the calculation of digestible indispensable amino acid score (DIAAS) in human nutrition [Z]. 2011 FAO Consultation on "Protein Quality Evaluation in Human Nutrition". Rome: FAO, 2012: 1-58.
- [28] Boutinguiza M, Pou J, Comesaña R, et al. Biological hydroxyapatite obtained from fish bones [J]. Materials Science and Engineering: C, 2012, 32(3): 478-486.
- [29] Yin T, Park J W. Effects of nano-scaled fish bone on the gelation properties of Alaska pollock surimi [J]. Food Chemistry, 2014, 150: 463-468.
- [30] Wang H, Yang Z, Yang H, et al. Comparative study on the rheological properties of myofibrillar proteins from different kinds of meat [J]. LWT - Food Science and Technology, 2022, 153: 112458.