

文章编号: 1000-0615(2019)01-0188-09

DOI: 10.11964/jfc.20180811427

· 综述 ·

## 水产加工副产物源抗氧化肽的研究现状与展望

周德庆<sup>1\*</sup>, 李娜<sup>1,2</sup>, 王珊珊<sup>1</sup>, 刘楠<sup>1</sup>, 马玉洁<sup>1</sup>

(1. 中国水产科学研究院黄海水产研究所,  
青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋药物与生物制品功能实验室, 山东 青岛 266071;  
2. 上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

**摘要:** 我国是水产资源大国, 近年来的水产加工业发展较快, 产生了大量水产品加工副产物。其中许多副产物的蛋白质含量较高, 可通过酶解得到不同功能性活性肽, 进而实现高值化的利用。提高对水产品加工副产物的利用不仅可以减少资源的浪费, 提高资源利用率, 而且对降低企业成本, 增加企业经济效益, 减少环境污染也具有重要现实意义。本文主要对水产品加工副产物制备抗氧化肽的来源、抗氧化肽分离纯化方法、抗氧化肽检测评价方法以及抗氧化肽作用机制的研究进展进行综述。

**关键词:** 水产品; 加工; 副产物; 抗氧化肽; 研究进展

**中图分类号:** TS 254.9

**文献标志码:** A

《2017中国渔业统计年鉴》<sup>[1]</sup>显示, 2016年我国水产品的生产总量达到6 901万t, 已连续26年位居世界首位。我国的水产品加工业发展迅速, 产品种类不断增加, 但在加工副产物综合利用方面存在很多不足, 主要表现在精深加工层次低、高附加值产品少、环境污染重、综合利用率低<sup>[2]</sup>。目前, 对水产品加工副产物的利用, 已由起初的鱼油、鱼粉、鱼蛋白逐渐转移至水解蛋白、胶原、明胶及生物活性肽等方面<sup>[3]</sup>。大量研究表明, 蛋白质通过酶解得到的介于一定分子量范围的小肽具有清除体内氧自由基的能力, 可以起到超强抗氧化、抗衰老活性的作用<sup>[4]</sup>。与传统的化合物作为主要来源的抗氧化剂相比, 海洋生物来源的抗氧化肽更有益于人体健康<sup>[5]</sup>; 与陆生动物蛋白抗氧化肽相比, 其来源更广泛, 安全性更高, 且结构更新颖, 表现在氨基酸的序列及组成与之不同, 是极具发展前景的功能因子<sup>[6-7]</sup>, 因而引起广泛重视和研发热潮。本文主要从鱼类、贝类、甲壳类以及软体动物类水产品加工副产物制备抗氧化肽的现

状、抗氧化活性检测评价方法、分离纯化工艺技术与作用机制等综述研究进展。

### 1 抗氧化肽制备的主要来源

在水产品加工过程中产生的副产物可占水产品总量的40%~60%<sup>[8]</sup>。其中, 鱼类加工副产物包括鱼头、鱼骨、鱼皮、鱼鳞、鱼鳃、内脏等, 约占原料鱼体质量的40%~55%; 贝类加工副产物主要包括贝壳、中肠腺软体部和裙边肉等, 占总重量的25%以上<sup>[9]</sup>, 除了贝壳外皆可制备多肽。此外, 甲壳类与水生软体动物类的加工副产物的开发也是低值水产品高值化利用的热点之一。表1列出了水产加工副产物源的抗氧化肽, 充分利用这些加工副产物资源, 实现高附加值的转化是水产加工业急需解决的问题之一。

#### 1.1 鱼类加工副产物制备抗氧化肽

目前, 对于鱼类加工副产物用于制备抗氧化活性肽主要有酶解法与发酵法<sup>[10]</sup>, 最常用的是酶解法, 用于酶解的酶类主要有动物蛋白酶(胃

收稿日期: 2018-08-26 修回日期: 2018-10-17

资助项目: 中国水产科学研究院黄海水产研究所基本科研业务费专项(20603022018012); 山东省农业重大应用技术创新课题(2016)

通信作者: 周德庆, E-mail: zhoudeqing@ysfri.ac.cn

蛋白酶、胰蛋白酶等)、植物蛋白酶(木瓜蛋白酶、菠萝蛋白酶等)和微生物蛋白酶(碱性蛋白酶、中性蛋白酶等)三大类<sup>[11]</sup>。Neves等<sup>[12]</sup>用风味蛋白酶与碱性蛋白酶将安大略鲑(*Salmo salar*)加工下脚料进行酶解工艺研究,并获得了3段短肽,其氨基酸序列分别为Gly-Pro-Ala-Val、Val-Cys与Phe-Phe,实验证明所得肽段具有很好的氧自由基清除能力。刘文颖等<sup>[13]</sup>研究发现以深海鲑鱼皮为原料,经复合偶联酶解后获得的海洋胶原低聚肽具有较好的体外自由基清除能力与一定的还原能力,且抗氧化效果与质量浓度呈良

好的线性关系。张桢<sup>[14]</sup>研究了尼罗口孵非鲫(*Oreochromis niloticus*)副产物鱼头、鱼排,采用酶解结合微生物发酵等技术得到了抗氧化活性肽。Xia等<sup>[15-17]</sup>分别研究了以口孵非鲫鱼皮与鱼鳞作为来源提取抗氧化活性低聚肽,并确定了酶解提取的最佳条件。若能将鱼鳞都进行合理利用,可使每年产量达30万t的鱼鳞下脚料得以实现高值化利用<sup>[18]</sup>。Cai等<sup>[19]</sup>利用碱性蛋白酶对草鱼(*Ctenopharyngodon idella*)皮进行酶解后,分离纯化得到3种抗氧化活性低聚肽,检测出其具有很好的自由基清除能力,并对其氨基酸组成进行了解析(表1)。

表 1 水产加工副产物来源抗氧化活性肽

Tab. 1 Antioxidative peptides derived from aquatic byproduct

种类 fish species	副产物 byproducts	抗氧化活性测定 antioxidant activity tests
安大略鲑 <i>Salmo salar</i> <sup>[12]</sup>	下脚料 trimmings	ORAC氧自由基吸收能力
深海鲑类 salmon <sup>[13]</sup>	鱼皮 skin	DPPH·, HO·, O <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 清除能力
口孵非鲫 tilapia <sup>[14]</sup>	鱼头, 鱼排 head, steak	T-AOC总抗氧化能力; HO·, O <sup>2-</sup> 清除能力
口孵非鲫 tilapia <sup>[16]</sup>	鱼皮 skin	DPPH·, HO·, O <sup>2-</sup> 清除能力
口孵非鲫 tilapia <sup>[17]</sup>	鱼鳞 scale	DPPH·, HO·, O <sup>2-</sup> 清除能力
草鱼 <i>Ctenopharyngodon idella</i> <sup>[19]</sup>	鱼皮 skin	DPPH·, HO·, ABTS·清除能力; 抗脂质氧化能力
马氏珠母贝 <i>Pinctada martensii</i> <sup>[21]</sup>	内脏 viscera	DPPH·, HO·, O <sup>2-</sup> 清除能力
海湾扇贝 <i>Argopecten irradians</i> <sup>[22]</sup>	扇贝裙边 scallop skirt	DPPH·, HO·清除能力
皱纹盘鲍 <i>Haliotis discus hannai</i> <sup>[23]</sup>	性腺 gonads	DPPH·清除能力
长额拟对虾 <i>Parapenaeus longirostris</i> <sup>[24]</sup>	头胸部、壳、附加物 cephalothorax, shells and appendix	DPPH·清除能力, 还原能力测定, 亚铁离子螯合能力, β-胡萝卜素漂白实验
荃柔鱼 <i>Dosidicus gigas</i> <sup>[25]</sup>	鱼皮 skin	抗脂质氧化能力, HO·清除能力, 以碳为中心的自由基清除能力, 金属离子螯合活性
鳓类, 鱿鱼 sole, squid <sup>[26]</sup>	鱼皮 skin	金属离子螯合能力, 铁离子还原能力, ABTS·清除能力

## 1.2 贝类加工副产物制备抗氧化肽

我国贝类养殖业发展迅速,年总产量超过1 447万t,在其加工过程中,大量的副产物裙边及性腺得不到利用而腐败变质,不仅造成资源浪费,还导致了环境污染。已有研究表明海洋贝类中含有丰富的、结构多样的生物活性肽,因此对于贝类加工副产物活性肽的研究也成为近年来的热点<sup>[20]</sup>。邓志程等<sup>[21]</sup>以马氏珠母贝(*Pinctada martensii*)的全脏器为原料,模拟人体消化道的酶解方式进行酶解,再通过超滤进行分

离富集,检测酶解产物清除DPPH自由基、超氧阴离子自由基及羟基自由基的能力,进一步发现低分子量酶解产物的抗氧化能力更好。李荣乔<sup>[22]</sup>以海湾扇贝(*Argopecten irradians*)裙边为研究对象,通过酶工程技术以菠萝蛋白酶制备并分离纯化,得到具有生物活性的抗氧化肽,为扇贝裙边的综合利用提供了一定的理论基础。金坤<sup>[23]</sup>采用5种蛋白酶对皱纹盘鲍(*Haliotis discus hannai*)性腺进行酶解,通过SDS-PAGE电泳分析与DPPH自由基清除能力评价其抗氧化效果,筛选出最适蛋白酶为木瓜蛋白酶与复合蛋白酶,得到

对DPPH自由基与羟基自由基清除能力较好的酶解液。

### 1.3 其他加工副产物制备抗氧化肽

除鱼类与贝类外,甲壳类与水生软体动物类加工副产物的开发也是低值水产品高值化利用的热点之一。Sila等<sup>[24]</sup>从长额拟对虾(*Parapenaeus longirostris*)的头胸部以及虾壳中提取多肽,检测抗氧化活性并进行比较,发现其对DPPH自由基具有很好的清除效果,对三价铁离子的抗氧化效果呈现良好的线性相关关系,且对金属离子的螯合能力较强,与EDTA相近。Mendis等<sup>[25]</sup>从茎柔鱼(*Dosidicus gigas*)皮提取的活性肽,同等浓度下的抗氧化效果优于维生素E,与人工合成抗氧化剂BHT的效果相当。Giménez等<sup>[26]</sup>用碱性蛋白酶对鲷类鱼皮与墨鱼皮进行酶解,水解度分别为35%与50%,水解产物对ABTS自由基的清除能力和与金属螯合的能力显著提高。

## 2 抗氧化肽分离纯化

为对抗氧化肽进行结构分析与活性评价,需要对提取的粗产物分离纯化,常用的有层析技术(离子交换层析、凝胶过滤层析、高效液相色谱)、膜分离技术(微滤、超滤、纳滤)与电泳技术等,在实际的应用中往往是几种方法相结合进而达到更好的分离效果<sup>[27]</sup>。

### 2.1 层析技术

层析法分离的基本原理是根据样品的分子量大小或者离子强度等特性不同,使其在色谱柱中的保留时间不同,因此按照被洗脱出的先后顺序收集目标产物。Ahn等<sup>[28]</sup>使用风味蛋白酶、中性蛋白酶、胃蛋白酶、复合酶与胰蛋白酶从鲑鱼胸鳍中提取胶原蛋白,进行离子交换层析与反向高效液相色谱纯化,最终获得具有良好抗氧化活性的八肽,并采用LC/MS/MS方法分析了肽段的氨基酸排列为Phe-Leu-Asn-Glu-Phe-Leu-His-Val。Jai等<sup>[29]</sup>以乌鲂(*Parastromateus niger*)内脏为原料提取抗氧化肽,先后使用DEAE离子交换层析与G-25葡聚糖凝胶层析进行分离纯化,最终以ESI-MS/MS方法检测分子量为701.9 u的七肽氨基酸组成Ala-Met-Thr-Gly-Leu-Glu-Ala。Chi等<sup>[30]</sup>使用木瓜蛋白酶对绿鳍马面鲈(*Navodon septentrionalis*)皮进行酶解提取胶原蛋白,通过DEAE离子交换层析、G-15凝胶层析与反向高效

液相色谱层析三步法在水解物中获得3段抗氧化肽,并采用蛋白质/肽测序仪进行氨基酸序列组成分析。

### 2.2 膜分离技术

膜分离技术包括透析、超滤等,是根据分子粒径大小的不同进行分离的。与层析技术相比,膜分离技术过程简单,易于控制,更容易实现大批量操作。Saidi等<sup>[31]</sup>结合超滤与纳滤膜分离技术对金枪鱼深肌胶原蛋白进行分级纯化,得到3个组分,且具有较强的铁离子螯合能力与自由基清除能力。Pan等<sup>[32]</sup>采用超滤、阴离子交换层析与葡聚糖凝胶层析分级纯化的方法对孔鳐(*Raja porosa*)软骨蛋白水解产物进行分离,将得到的主要组分进行反向高效液相色谱层析,获得3个组分,经体外自由基清除能力检测,发现其对DPPH·、O<sup>2-</sup>·、HO·与ABTS·具有较好的清除能力。

### 2.3 电泳技术

根据带电粒子在电场中移动速度的不同而达到分离的技术称为电泳技术。目前应用于蛋白质分离纯化的电泳技术主要有单向凝胶电泳、等电聚焦和二维凝胶电泳。Cho等<sup>[33]</sup>采用SDS-PAGE凝胶电泳技术对蓝点马鲛(*Scomberomorus niphonius*)肉水解产物进行分离鉴定,得到分子量<1 ku的肽段。基于电泳实验的上样量较小,因此大多用于膜分离与层析实验的前期实验对蛋白进行鉴别,根据电泳实验结果选择合适的膜孔径与凝胶规格。

## 3 抗氧化能力检测评价研究进展

已有研究表明,很多疾病的产生都与体内过剩的自由基有关。自由基是指一个或多个未配对电子的分子、原子、离子或基团,它们的化学性质十分活泼,反应性极强,反应生成稳定分子<sup>[34]</sup>。目前已知两种清除自由基的系统,一类是非酶促系统,如抗坏血酸、维生素E等;另一类是酶促系统,主要包括超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)和谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-Px)等<sup>[35]</sup>。抗氧化活性肽可清除体内过多的活性氧、螯合金属离子、促进过氧化物的分解,达到抑制脂质过氧化的效果,从而保护机



体免遭氧化破坏<sup>[36]</sup>。

### 3.1 体外清除自由基能力检测

人体内的活性氧自由基具有一定的功能,如参与免疫和信号传导过程,但过多的活性氧自由基便会对人体产生危害,它可导致人体正常细胞和组织的损坏,最终导致人的衰老与很多疾病的发生<sup>[37]</sup>。对于体外抗氧化能力的检测,根据抗氧化物质的作用机理可分为基于单电子转移法(SET)与基于氢原子转移法(HAT)<sup>[7]</sup>两类。主要检测指标有DPPH·、O<sup>2-</sup>·、HO·、羧基自由基(ROO·)、一氧化氮自由基(NO·)、硝基自由基(-ONOO-)清除能力与三价铁离子(Fe<sup>3+</sup>)还原能力等,测定方法除了通过化学法或者电子自旋共振(ESR)光谱法检测外,还可利用流式细胞仪检测细胞ROS活性氧水平<sup>[38]</sup>。Zhuang等<sup>[39]</sup>建立体外生成HO·、O<sup>2-</sup>·、·ONOO-、NO·模型,通过检测显色物质在最大吸收波长处的吸光度值反映胶原肽对活性氧自由基的清除能力,并以还原性谷胱甘肽作为阳性对照,发现口孵非鲫鱼来源的胶原蛋白肽对各类自由基均有较好的清除效果。Shavandi等<sup>[40]</sup>采用化学法检测了新西兰鲑鱼(*Nototodarus sloanii*)软骨(喉骨)蛋白酶水解物的抗氧化活性,包括DPPH·清除能力、抗氧化能力指数(ORAC)与铁离子还原能力(FRAP)的测定。Jeevithan等<sup>[41]</sup>从鲸鲨(*Rhincodon typus*)软骨中提取II型胶原蛋白,检测其对DPPH·的清除能力与总还原能力。

### 3.2 内源性抗氧化酶与脂质过氧化物的检测

对于抗氧化活性的研究,除了体外清除自由基能力的检测外,还可以检测生物体内或者体外细胞水平的抗氧化作用来相互验证。通过建立一定的动物氧化损伤模型或动物疾病模型与细胞损伤模型,研究相关酶活性与脂质过氧化物含量的变化情况,以此评价不同抗氧化剂的活性,只是这方面的实验相对体外实验的研究要少很多<sup>[42]</sup>。Sun等<sup>[43]</sup>使用UV辐照诱导小鼠产生氧化损伤,检测小鼠背部组织均质后的抗氧化酶活性,结果显示与辐照模型组小鼠相比,胶原肽灌胃组小鼠的SOD、GSH-Px与CAT活性均显著升高( $P<0.05$ ),说明尼罗罗非鱼皮胶原肽对UV辐照产生的氧化损伤具有较好的保护作用。Kamoun等<sup>[44]</sup>研究发现在对Wistar大鼠连续酒

精灌胃15 d后,利用生物化学方法,检测到服用金色小沙丁鱼(*Sardinella aurita*)副产物蛋白水解物的大鼠心脏组织匀浆中一氧化氮水平与MDA含量显著降低,SOD、CAT、GSH-Px等抗氧化酶活性均显著提高。实验结果显示沙丁鱼头部和内脏的蛋白质水解物对酒精诱导的氧化损伤具有很好的抗氧化保护作用。Kim等<sup>[45]</sup>使用碱性蛋白酶、蛋白酶与胶原蛋白酶对从黄线狭鳕(*Theragra chalcogramma*)皮中提取的胶原蛋白进行三步循环水解,然后采用凝胶色谱、离子交换色谱与高效液相色谱分离出2种抗氧化肽P1与P2,并通过MTT法检测到P2能抑制亚油酸氧化,显著增强培养干细胞的增殖能力。

## 4 抗氧化作用机制的研究

对于抗氧化肽的作用机理,有学者提出可能通过直接清除活性氧自由基、抑制脂质过氧化反应、螯合金属离子、与其他抗氧化成分协同作用<sup>[46-47]</sup>4种途径来实现。

### 4.1 构效关系影响活性氧自由基清除率

目前,对抗氧化肽活性位点、一级结构与功能方面虽然有一定的研究,但其抗氧化机理与分子机制仍未彻底阐明。因此,近年来有相关学者对抗氧化肽的构效关系进行研究,发现具有抗氧化活性的肽段在氨基酸组成与排列上存在一定的规律性,如抗氧化肽与肽链N端的某些疏水性氨基酸相关,如Val与Leu,并且序列中含有Pro、His、Tyr、Trp和Cys等氨基酸,且有效肽段大小均为0.5~3 ku,可通过增加脂肪的溶解度并与自由基相互作用来增强多肽的抗氧化活性<sup>[48-51]</sup>。某些特定氨基酸如极性氨基酸、酸性氨基酸、碱性氨基酸与肽段的抗氧化活性也有密切的关系,可通过猝灭单线态氧、羟基自由基等方式发挥抗氧化活性<sup>[52]</sup>。谭洪亮<sup>[53]</sup>从鲣(*Katsuwonus pelamis*)骨中提取抗氧化胶原蛋白肽,分离纯化后得到十肽GPAGPAGQEG,氨基酸组成显示此抗氧化肽段中Glu、Lys与Leu含量较高,Glu为带负电荷的酸性氨基酸,可通过提高与其结合亲电物质分子的亲脂部分的水溶性使自由基更容易被清除。除此之外,具有一定抗氧化活性的氨基酸以单体形式存在时的活性比其组成的抗氧化肽的活性低很多,其可能原因为肽链内的相互作用强化了自由基之间的作用。抗

氧化活性肽的构效关系与作用机制有待进一步研究。

## 4.2 抑制脂质过氧化反应

脂质过氧化与活性氧自由基存在着密切联系,是一种链式反应。当体内的超氧阴离子自由基无法被及时清除时, $H_2O_2$ 会与其在变价铁离子的催化下,生成活性更强的羟基自由基<sup>[54]</sup>,可间接引发脂质过氧化,导致细胞膜结构和蛋白质、DNA结构功能改变,破坏生物体<sup>[55-57]</sup>。Mendis等<sup>[25]</sup>从荃柔鱼皮中提取分离得到两种多肽,可通过抑制自由基介导的亚油酸过氧化作用,阻断链式反应。细胞增殖实验结果验证了此抗氧化肽能够显著提高肺胚胎成纤维细胞的增殖,推断可能通过抑制自由基诱导的膜脂质氧化,从而实现抗氧化作用,且抗氧化效果与人工合成抗氧化剂二叔丁基对甲酚相近。Qian等<sup>[58]</sup>从长牡蛎(*Crassostrea gigas*)中提取到氨基酸序列为LKQELEDLLEKQE的抗氧化肽段,对多不饱和脂肪酸的过氧化具有很好的抑制作用,对羟基自由基诱导的细胞氧化DNA损伤具有较好的保护作用。

## 4.3 螯合金属离子作用

有研究指出抗氧化肽的抗氧化活性与螯合金属离子有关,因此可以通过检测抗氧化肽的螯合能力间接评价其抗氧化性能<sup>[59]</sup>。目前对于螯合金属离子能力的检测主要有螯合铁离子法与螯合铜离子法。其机理主要包括以下三种:作为供氢体来维持金属元素的原有价态;螯合转运的金属离子以阻断以金属离子为辅酶或辅基的脂质过氧化反应;通过与金属离子形成复合物使催化剂失去催化作用<sup>[47]</sup>。Wu等<sup>[60]</sup>使用胰蛋白酶对皮氏叫姑鱼(*Johnius belengerii*)皮进行酶解,通过固定化金属亲和层析与反相高效液相色谱法获得三段新型铁螯合肽,对亚铁离子具有很好的亲和力。在生物体内,亚铁离子可以催化氧离子,使其转化为毒性更强的氢氧根离子,而当具有螯合能力的抗氧化剂存在时,就能螯合亚铁离子,降低金属离子参与催化反应产生自由基的速率,有效地减缓对机体的毒性<sup>[61]</sup>。

## 4.4 与其他抗氧化成分协同作用

实际应用中,某些抗氧化肽中会加入一些其他抗氧化成分,使其在体内的抗氧化活性大

大增强,这是因为不同抗氧化物质之间产生了协同作用。由蛋白质降解产生的抗氧化肽大多是以一种肽的混合物的形式出现的,因此不同抗氧化肽组分之间的影响以及抗氧化肽与其他抗氧化剂之间的增效研究也成为了近年来抗氧化肽研究的重点。有关抗氧化肽与其他抗氧化成分产生协同作用的机理有以下几种:修复再生功能以维持还原剂的能力;清除氧气以降低过氧化自由基的产生;偶联氧化使抗氧化反应更容易进行;与氧化有关的酶联合作用;与金属离子形成络合物以降低催化作用<sup>[47]</sup>。

## 5 展望

目前我国水产品加工业的主要问题就是副产物利用度低,且副产物粗加工产品多,深加工产品少。因此,水产品加工副产物的高值化利用一直是水产品开发综合利用的重要解决方向,其关键在于深加工技术有待进一步完善。从研究维度分析,对水产品加工副产物来源的抗氧化肽的研究仍存在一定的局限性,目前的诸多研究将原材料直接水解,筛选获取活性肽,虽然简化了工作,但缺乏源蛋白认知,且大部分工作均围绕其制备工艺、分离纯化与结构表征进行研究,而对活性肽的构效关系、蛋白与分子水平的作用机理的研究不够深入,今后可探寻抗氧化肽发挥抗氧化作用的内源性分子靶点,探究其对体内抗氧化酶的mRNA表达的影响等,这些都将成为抗氧化作用机制研究的主攻方向。与此同时,可将水产品加工副产物来源的抗氧化肽进行一定的化学修饰或矿物质螯合的协同其抗氧化活性方面作为今后研究的重要手段。随着科学研究技术的不断进步和人们对健康的不断追求,开发利用好水产品加工副产物这些宝贵的资源,定能为水产品加工业以及保健食品行业更好、更快地发展做出应有的贡献。

## 参考文献:

- [1] 农业部渔业渔政管理局. 2017中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2017: 17.  
Department of Fisheries and Fisheries, Ministry of Agriculture and Rural Affairs. China Fishery Statistical Yearbook[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2017:

- 17.
- [ 2 ] Nikoo M, Benjakul S. Potential application of seafood-derived peptides as bifunctional ingredients, antioxidant-cryoprotectant: a review[J]. *Journal of Functional Foods*, 2015, 19: 753-764.
- [ 3 ] 张懋, 张俊. 国内外低值淡水鱼加工与下脚料利用的研究进展[J]. *食品与生物技术学报*, 2006, 25(5): 115-120, 126.
- Zhang M, Zhang J. A research review of low value freshwater fishes processing and their discards utilization[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2006, 25(5): 115-120, 126(in Chinese).
- [ 4 ] Pal G K, Suresh P V. Sustainable valorisation of seafood by-products: recovery of collagen and development of collagen-based novel functional food ingredients[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2016, 37: 201-215.
- [ 5 ] Ambigaipalan P, Shahidi F. Bioactive peptides from shrimp shell processing discards: antioxidant and biological activities[J]. *Journal of Functional Foods*, 2017, 34: 7-17.
- [ 6 ] 林端权, 郭泽斌, 张怡, 等. 海洋生物活性肽的研究进展[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(18): 367-373.
- Lin D Q, Guo Z B, Zhang Y, *et al.* Research progress on the marine bioactive peptides[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(18): 367-373(in Chinese).
- [ 7 ] 蒋海萍, 廖丹葵, 童张法. 抗氧化活性肽的研究进展[J]. *广西科学*, 2015, 22(1): 60-64.
- Jiang H P, Liao D K, Tong Z F. Research progress of antioxidative peptides[J]. *Guangxi Sciences*, 2015, 22(1): 60-64(in Chinese).
- [ 8 ] 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): 372-381.
- Wu X S, Cai L Y, Cao A L, *et al.* Research progress in protein and biological active peptides from the wastes of aquatic products processing[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2014, 35(23): 372-381(in Chinese).
- [ 9 ] 付万冬, 杨会成, 李碧清, 等. 我国水产品加工综合利用的研究现状与发展趋势[J]. *现代渔业信息*, 2009, 24(12): 3-5.
- Fu W D, Yang H C, Li B Q, *et al.* Research status and development trend for comprehensive utilization of aquatic products processing in China[J]. *Modern Fisheries Information*, 2009, 24(12): 3-5(in Chinese).
- [10] 刘铭, 刘玉环, 王允圃, 等. 制备、纯化和鉴定生物活性肽的研究进展及应用[J]. *食品与发酵工业*, 2016, 42(4): 244-251.
- Liu M, Liu Y H, Wang Y P, *et al.* Research progress on production, purification and identification of bioactive peptides and its challenges in application[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2016, 42(4): 244-251(in Chinese).
- [11] 张娅楠, 赵利, 袁美兰, 等. 水产品加工中蛋白酶的应用进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(11): 3705-3710.
- Zhang Y N, Zhao L, Yuan M L, *et al.* Application progress of protease in processing of aquatic product[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2014, 5(11): 3705-3710(in Chinese).
- [12] Neves A C, Harnedy P A, O'Keeffe M B, FitzGerald R J. Bioactive peptides from Atlantic salmon (*Salmo salar*) with angiotensin converting enzyme and dipeptidyl peptidase IV inhibitory, and antioxidant activities[J]. *Food Chemistry*, 2017, 218: 396-405.
- [13] 刘文颖, 马永庆, 金振涛, 等. 海洋胶原低聚肽体外抗氧化活性研究[J]. *食品工业*, 2010, 31(6): 9-13.
- Liu W Y, Ma Y Q, Jin Z T, *et al.* Antioxidant activities *in vitro* of marine collagen oligopeptides[J]. *The Food Industry*, 2010, 31(6): 9-13(in Chinese).
- [14] 张桢. 罗非鱼加工副产物制备水产品调味基料的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012: 5-7.
- Zhang Z. Study on preparation of powder seasoning from tilapia by-products[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012: 5-7(in Chinese).
- [15] Xia G H, Shen X R, Liu Z, *et al.* Study on the emulsifying properties of tilapia skin gelatin[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 690-693: 1390-1394.
- [16] 原雪. 罗非鱼鱼鳞胶原及其低聚肽的制备及纯化[D]. 福州: 福建师范大学, 2015: 2-5.
- Yuan X. Study on preparation and purification of Tilapia Scale collagen and its oligopeptide[D]. Fuzhou: Fujian Normal University, 2015: 2-5(in Chinese).
- [17] Zhang Y F, Duan X, Zhuang Y L. Purification and characterization of novel antioxidant peptides from enzymatic hydrolysates of tilapia (*Oreochromis*

- niloticus*) skin gelatin[J]. *Peptides*, 2012, 38(1): 13-21.
- [18] 夏虹. 低值水产品加工副产物高值化综合利用的研究进展[J]. 农业工程技术, 2016, 36(32): 65-67.
- Xia H. Research progress in high-value comprehensive utilization of low-value aquatic products and by-products[J]. *Agricultural Engineering Technology*, 2016, 36(32): 65-67(in Chinese).
- [19] Cai L Y, Wu X S, Zhang Y H, *et al.* Purification and characterization of three antioxidant peptides from protein hydrolysate of grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) skin[J]. *Journal of Functional Foods*, 2015, 16: 234-242.
- [20] 蔡康鹏, 蔡水淋, 吴靖娜, 等. 海洋贝类活性肽研究进展[J]. 渔业研究, 2016, 38(2): 157-164.
- Cai K P, Cai S L, Wu J N, *et al.* Functional and bioactive properties of marine shellfish derived peptides: a review[J]. *Journal of Fisheries Research*, 2016, 38(2): 157-164(in Chinese).
- [21] 邓志程, 吉宏武, 曹文红, 等. 马氏珠母贝全脏器酶解产物体外抗氧化能力的初步研究[C]//中国食品科学技术学会第十一届年会论文集. 杭州: 中国食品科学技术学会, 2014: 121-122.
- Deng Z C, Ji H W, Gao W H, *et al.* Preliminary study on antioxidant activity *in vitro* of enzymatic hydrolysates from *Pinctada martensii* entrails[C]. Abstracts of 11<sup>th</sup> Annual Meeting of CIFST, 2014: 121-122.
- [22] 李荣乔. 菠萝蛋白酶酶解海湾扇贝裙边制备抗氧化肽的研究[D]. 保定: 河北农业大学, 2014: 4-7.
- Li R Q. Preparation of antioxidant peptides from scallop skirt of *Argopecten irradians* by bromelain hydrolysis[D]. Baoding: Agricultural University of Hebei, 2014: 4-7(in Chinese).
- [23] 金坤. 皱纹盘鲍性腺抗氧化肽的制备及其活性分析[D]. 厦门: 集美大学, 2014: 4-6.
- Jin K. Preparation and research on antioxidant peptides from hydrolysates of Pacific abalone (*Haliotis discus hannai*) gonads[D]. Xiamen: JiMei University, 2014: 4-6(in Chinese).
- [24] Sila A, Sayari N, Balti R, *et al.* Biochemical and antioxidant properties of peptidic fraction of carotenoproteins generated from shrimp by-products by enzymatic hydrolysis[J]. *Food Chemistry*, 2014, 148: 445-452.
- [25] Mendis E, Rajapakse N, Byun H G, *et al.* Investigation of jumbo squid (*Dosidicus gigas*) skin gelatin peptides for their *in vitro* antioxidant effects[J]. *Life Sciences*, 2005, 77(17): 2166-2178.
- [26] Giménez B, Alemán A, Montero P, *et al.* Antioxidant and functional properties of gelatin hydrolysates obtained from skin of sole and squid[J]. *Food Chemistry*, 2009, 114(3): 976-983.
- [27] Bougatef A, Nedjar-Arroume N, Manni L, *et al.* Purification and identification of novel antioxidant peptides from enzymatic hydrolysates of sardinelle (*Sardinella aurita*) by-products proteins[J]. *Food Chemistry*, 2010, 118(3): 559-565.
- [28] Ahn C B, Kim J G, Je J Y. Purification and antioxidant properties of octapeptide from salmon byproduct protein hydrolysate by gastrointestinal digestion[J]. *Food Chemistry*, 2014, 147: 78-83.
- [29] Jai Ganesh R, Nazeer R A, Sampath Kumar N 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.
- [30] Chi C F, Wang B, Wang Y M, *et al.* Isolation and characterization of three antioxidant peptides from protein hydrolysate of bluefin leatherjacket (*Navodon septentrionalis*) heads[J]. *Journal of Functional Foods*, 2015, 12: 1-10.
- [31] Saidi S, Deratani A, Belleville M P, *et al.* Antioxidant properties of peptide fractions from tuna dark muscle protein by-product hydrolysate produced by membrane fractionation process[J]. *Food Research International*, 2014, 65: 329-336.
- [32] Pan X, Zhao Y Q, Hu F Y, *et al.* Preparation and identification of antioxidant peptides from protein hydrolysate of skate (*Raja porosa*) cartilage[J]. *Journal of Functional Foods*, 2016, 25: 220-230.
- [33] Cho J Y, Kim J K. Isolation and identification of a novel algicidal peptide from mackerel muscle hydrolysate[J]. *Journal of Chromatography B*, 2018, 1093-1094: 39-46.
- [34] Liang Q F, Wang L, He Y Q, *et al.* Hydrolysis kinetics and antioxidant activity of collagen under simulated gastrointestinal digestion[J]. *Journal of Functional Foods*, 2014, 11: 493-499.
- [35] 张君慧, 张晖, 王兴国, 等. 抗氧化活性肽的研究进展[J]. 中国粮油学报, 2008, 23(6): 227-233.



- Zhang J H, Zhang H, Wang X G, *et al.* Advancement of research on antioxidant peptides[J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2008, 23(6): 227-233(in Chinese).
- [36] 张开平, 苏仕林, 刘燕丽, 等. 生物活性肽功能及制备方法的研究进展[J]. *农产品加工*, 2015(6): 61-64.
- Zhang K P, Su S L, Liu Y L, *et al.* Research progress on function and preparation of bioactive peptides[J]. *Farm Products Processing*, 2015(6): 61-64(in Chinese).
- [37] Sarmadi B H, Ismail A. Antioxidative peptides from food proteins: a review[J]. *Peptides*, 2010, 31(10): 1949-1956.
- [38] Najafian L, Babji A S. A review of fish-derived antioxidant and antimicrobial peptides: Their production, assessment, and applications[J]. *Peptides*, 2012, 33(1): 178-185.
- [39] Zhuang Y L, Sun L P. Preparation of reactive oxygen scavenging peptides from tilapia (*Oreochromis niloticus*) skin gelatin: optimization using response surface methodology[J]. *Journal of Food Science*, 2011, 76(3): C483-C489.
- [40] Shavandi A, Hu Z H, 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.
- [41] Jeevithan E, Zhang J Y, Wang N P, *et al.* Physico-chemical, antioxidant and intestinal absorption properties of whale shark type-II collagen based on its solubility with acid and pepsin[J]. *Process Biochemistry*, 2015, 50(3): 463-472.
- [42] Sila A, Bougatef A. Antioxidant peptides from marine by-products: isolation, identification and application in food systems. A review[J]. *Journal of Functional Foods*, 2016, 21: 10-26.
- [43] Sun L P, Zhang Y F, Zhuang Y L. Antiphotaging effect and purification of an antioxidant peptide from tilapia (*Oreochromis niloticus*) gelatin peptide[J]. *Journal of Functional Foods*, 2013, 5(1): 154-162.
- [44] Kamoun Z, Kamoun A S, Bougatef A, *et al.* Efficacy of sardinelle protein hydrolysate to alleviate ethanol-induced oxidative stress in the heart of adult rats[J]. *Journal of Food Science*, 2012, 77(8): T156-T162.
- [45] Kim S K, Kim Y T, Byun H G, *et al.* Isolation and characterization of antioxidative peptides from gelatin hydrolysate of Alaska pollack skin[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(4): 1984-1989.
- [46] 包斌, 德力格尔桑, 许勤. 抗氧化肽的研究进展[J]. *内蒙古农业大学学报*, 2004, 25(1): 121-124.
- Bao B, Deligersang, Xu Q. Advances in study on antioxidative peptide[J]. *Journal of Inner Mongolia Agricultural University*, 2004, 25(1): 121-124(in Chinese).
- [47] 冯建慧, 曹爱玲, 蔡路昀, 等. 鱼类副产物中抗氧化肽及活性机理研究进展[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(15): 365-369, 374.
- Feng J H, Cao A L, Cai L Y, *et al.* Research progress of antioxidant peptides from fish byproduct and its active mechanism[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(15): 365-369, 374.
- [48] 张晖, 唐文婷, 王立, 等. 抗氧化肽的构效关系研究进展[J]. *食品与生物技术学报*, 2013, 32(7): 673-679.
- Zhang H, Tang W T, Wang L, *et al.* Review on structure-activity relationship of antioxidative peptides[J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2013, 32(7): 673-679(in Chinese).
- [49] Nalinanon S, Benjakul S, Kishimura H, *et al.* Functionalities and antioxidant properties of protein hydrolysates from the muscle of ornate threadfin bream treated with pepsin from skipjack tuna[J]. *Food Chemistry*, 2011, 124(4): 1354-1362.
- [50] Phanturat P, Benjakul S, Visessanguan W, *et al.* Use of pyloric caeca extract from bigeye snapper (*Priacanthus macracanthus*) for the production of gelatin hydrolysate with antioxidative activity[J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2010, 43(1): 86-97.
- [51] Samaranayaka A G P, Li-Chan E C Y. Autolysis-assisted production of fish protein hydrolysates with antioxidant properties from Pacific hake (*Merluccius productus*)[J]. *Food Chemistry*, 2008, 107(2): 768-776.
- [52] Saiga A, Tanabe S, Nishimura T. Antioxidant activity of peptides obtained from porcine myofibrillar proteins by protease treatment[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2003, 51(12): 3661-3667.
- [53] 谭洪亮, 郁迪, 王斌, 等. 金枪鱼鱼骨胶原肽的制备及抗氧化活性研究[J]. *水产学报*, 2014, 38(1): 143-148.
- Tan H L, Yu D, Wang B, *et al.* Preparation and evaluation of an antioxidant peptide from collagen



- hydrolysate of skipjack tuna fishbone[J]. *Journal of Fisheries of China*, 2014, 38(1): 143-148(in Chinese).
- [54] Blokhina O, Virolainen E, Fagerstedt K V. Antioxidants, oxidative damage and oxygen deprivation stress: a review[J]. *Annals of Botany*, 2003, 91(2): 179-194.
- [55] Liu W, Wang H Y, Pang X B, *et al.* Characterization and antioxidant activity of two low-molecular-weight polysaccharides purified from the fruiting bodies of *Ganoderma lucidum*[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2010, 46(4): 451-457.
- [56] Shameem N, Kamili A N, Ahmad M, *et al.* Radical scavenging potential and DNA damage protection of wild edible mushrooms of Kashmir Himalaya[J]. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 2017, 16(4): 314-321.
- [57] Rossi M, Caruso F, Antonioletti R, *et al.* Scavenging of hydroxyl radical by resveratrol and related natural stilbenes after hydrogen peroxide attack on DNA[J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2013, 206(2): 175-185.
- [58] Qian Z J, Jung W K, Byun H G, *et al.* Protective effect of an antioxidative peptide purified from gastrointestinal digests of oyster, *Crassostrea gigas* against free radical induced DNA damage[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(9): 3365-3371.
- [59] Kim S Y, Je J Y, Kim S K. Purification and characterization of antioxidant peptide from hoki (*Johnius belengerii*) frame protein by gastrointestinal digestion[J]. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 2007, 18(1): 31-38.
- [60] Wu W F, Li B F, Hou H, *et al.* Identification of iron-chelating peptides from Pacific cod skin gelatin and the possible binding mode[J]. *Journal of Functional Foods*, 2017, 35: 418-427.
- [61] 徐兆刚, 董周永, 周亚军, 等. 抗氧化肽及其抗氧化活性评价方法研究[J]. *中国果菜*, 2014, 34(4): 55-58.  
Xu Z G, Dong Z Y, Zhou Y J, *et al.* Research progress of antioxidant peptides and antioxidant activity evaluation methods[J]. *China Fruit Vegetable*, 2014, 34(4): 55-58(in Chinese).

## Research progress of antioxidant peptides from aquatic by-product

ZHOU Deqing<sup>1\*</sup>, LI Na<sup>1,2</sup>, WANG Shanshan<sup>1</sup>, LIU Nan<sup>1</sup>, MA Yujie<sup>1</sup>

- [1. *Laboratory for Marine Drugs and Biological Products of Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China;*  
2. *College of Food Sciences and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China*]

**Abstract:** Our country is rich in aquatic resource. The fishery industry in China has developed rapidly and it led to the great amount of by-product-remnants. Because of the high content of protein, the active peptides could be prepared by enzymatic hydrolysis to be utilized. The proper utilization of by-products is very significant as it can reduce the waste of aquatic resources, improve the additional value, lower the cost and increase the economic benefit. In this paper, the sources of antioxidant peptides from by-products of aquatic product, isolation of antioxidant peptides, detection of antioxidant activity and antioxidant mechanism were summarized.

**Key words:** aquatic product; process; by-product; antioxidant peptides; research of progress

**Corresponding author:** ZHOU Deqing. E-mail: zhoudq@ysfri.ac.cn

**Funding projects:** Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences (20603022018012); Shandong Agricultural Major Application Technology Innovation (2016)