水产品、肉制品中活泼羰基化合物的研究进展

付湘晋，罗煜，刘咏，刘薇丛

（中南林业科技大学食品科学与工程学院，湖南长沙 410004）

摘要：活泼羰基化合物(Reactive carbonyl compounds，RCCs)能与蛋白质、核酸反应，破坏其正常生理功能，引起“羰基应激”，与炎症、衰老、肿瘤和阿尔茨海默病等密切相关。RCCs 主要来源于多不饱和脂肪酸氧化，水产品、肉制品富含多不饱和脂肪酸，在储藏、加工过程中可能生成 RCCs，造成食品安全风险。本文综述了水产品、肉制品中 RCCs 的检测方法、累积规律、抑制方法、转化途径及其对水产品、肉制品品质影响的研究进展。存在的问题及需要进一步研究的可能方向有：1）相当一部分鱼肉、肉制品中 RCCs 的食品安全风险需引起关注；2）RCCs 累积、变迁规律及影响因素；3）可用于消减水产品、肉制品中 RCCs 的有效新方法。

关键词：活泼羰基化合物；检测方法；风险评估；累积规律；控制

文章篇号：1673-9078(2017)6-332-338 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.6.049

Research on Reactive Carbonyl Compounds in Aquatic Products and Meat Products: A Review

FU Xiang-jin, LUO Yu, LIU Yong, LIU Wei-cong

(College of Food Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: Reactive carbonyl compounds (RCCs) can react with proteins and nucleic acids, destroying their normal physiological function, and cause "carbonyl stress." RCC levels are closely related to inflammation, aging, cancer, and Alzheimer's disease. RCCs are mainly formed during the oxidation of polyunsaturated fatty acids. Aquatic products and meat products are rich in polyunsaturated fatty acids, and RCCs can be produced during storage and processing, resulting in a food safety risk. Research progress in detection methods, accumulation behavior, control methods, transformation mechanisms of RCCs in aquatic products and meat products, and the effect of RCCs on the quality of these products are reviewed in present paper. The existing issues and topics that may need to be further studied are as follows: 1) the food safety risk that is caused by RCCs in a considerable number of fish and meat products; 2) accumulation and migration behaviors, and influencing factors of RCCs; 3) effective new methods to reduce the content of RCCs in aquatic products and meat products.

Key words: reactive carbonyl compounds; determination method; risk assessment; accumulation behavior; control

1 活泼羰基化合物（Reactive carbonyl compounds，RCCs）简介

活泼羰基化合物（Reactive carbonyl compounds，RCCs）主要指 α,β-不饱和醛、酮醛、二元醛，如丙烯醛（Acrolein，ACR）、2-丁烯醛、2-己烯醛、4-羟基-己烯醛（4-hydroxyl-2-hexenal，HHE）、4-羟基-壬烯醛（4-hydroxyl-2-nonenal，HNE）、4-氧代-2-壬烯醛（4-oxo-2-nonenal，ONE）、丙二醛（malonaldehyde，MDA），等。水产品、肉制品中，RCCs 主要由多不饱和脂肪酸（poly unsaturated fatty acids，PUFA）氧化产生，如 HNE、ONE 源于 ω-6 PUFA 氧化，HHE、OHE 源于 ω-3 PUFA 氧化。

RCCs 反应活性非常强[1,2]，能与蛋白质、核酸反应，生成共价加合物；ACR、HHE、HNE、MDA 等 RCCs 同时具有两个吸电子基团：不饱和双键可与蛋白质肽链中的亲核基团（如半胱氨酸的巯基，组氨酸的咪唑基，赖氨酸、精氨酸的氨基等）发生 Michael 加成反应（图 1），羰基可与蛋白质氨基反应形成希夫碱（图 2），二元醛使蛋白质发生共价交联。

蛋白质、核酸与 RCCs 的反应，破坏了其正常生理功能，引起“羰基应激”，与炎症、衰老、肿瘤及阿尔茨海默病等均密切相关，ACR、MDA、HNE 等已作为氧化损伤、疾病进程的重要生物标志物[3]。流行病学研究表明，热烹饪产生的油烟是中国肺癌的风险

收稿日期：2016-09-30

基金项目：湖南省 2011 协同创新中心项目（湘教通〔2013〕448 号）

作者简介：付湘晋（1980-），男，博士，副教授，研究方向：水产品深加工及食品安全

因素[4]，反复煎炸鱼的油可引起老鼠肿瘤[5]，都与RCCs有关。RCCs还参与或促进食品中丙烯酰胺、生物胺、多环芳烃、杂环胺等其它有毒物质的产生。

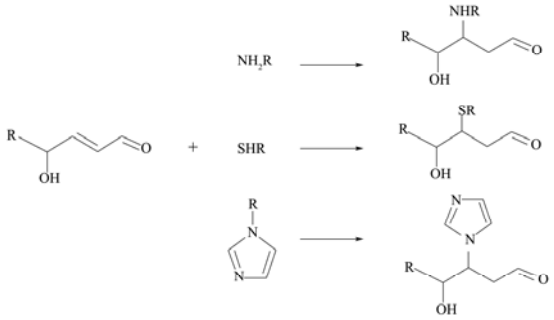


图1 RCCs不饱和双键与蛋白质的Michael反应

Fig.1 Michael reaction between unsaturated double bonds of RCCs and protein

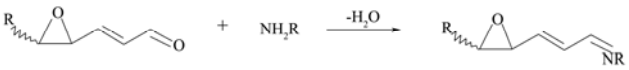


图2 RCCs羰基与蛋白质反应生成希夫碱

Fig.2 Reaction between carbonyl groups of RCCs and protein to form Schiff bases

食品是人体RCCs暴露的重要途径。动物、人摄入氧化脂肪后，尿液中MDA及其它RCCs的含量增加；RCCs在肠道中被吸收，不仅直接损害肠道，还能进入血液循环，危害肝、肾和肺等器官[6]。但由于缺乏食品中RCCs含量数据，尚未有准确风险评估[7]。有少数研究团队采用毒理学关注阈值（threshold of toxicological concern，TTC）对食品中MDA、HNE和HHE等几种RCCs进行了初步风险评估；MDA的TTC是30 μg/(kg bw·d)，HNE、HHE的TTC是1.5 μg/(kg bw·d)；WHO工作组确定ACR耐受剂量为7.5 mg/kg/(kg bw·d)[7]。以人均肉类摄入量50 g/d，成年人体重60 kg计，则肉中HNE、HHE的TTC约为1800 μg/kg。韩国3.8%的人群从腌肉中摄入的HNE超过TTC[8]。

2 水产品、肉制品中RCCs的检测

肉制品品质评价中与RCCs相关的指标是硫代巴比妥酸反应物(TBARS)。常见RCCs中，MDA与TBA反应产物的摩尔吸光系数最大，通常将TBARS测定结果表示为MDA含量。但此方法的特异性差，且不能提供RCCs的种类信息。

少数几种烯醛类RCCs挥发性较强，可采用HS-SPME-GC-MS法检测，Fu等采用此方法检测到了鲢鱼肉中2,4-庚-二烯醛、2-,4-癸-二烯醛和2-癸烯醛等[9]。但其它RCCs与食品基质结合紧密、挥发性差，很难提取，如用水提取鸡肉中HNE的回收率只有12%[10]；需采用强酸性或碱性溶液提取。而且因为RCCs稳定性差，提取前需先采用衍生化方法，使其稳定。提取液用硅胶柱净化，有机溶剂洗脱；再采用GC-MS、LC-MS检测。

常见衍生化试剂有甲基肼[11]、1,3-环己二酮[12]、五氟苯肼（PFPH）[10]、α-糠偶酰（2,2′-furil）[13]、2,4-二硝基苯肼（DNPH）[14]等。肉制品中相关研究中使用DNPH为衍生化试剂的报道较多；在酸性条件下，羰基与DNPH反应，生成2,4-二硝基苯腙（图3），在365 nm处有吸收峰。其一般步骤如下：取绞碎肉糜5 g，添加25 mg BHT，再加1 mol/L的HCl溶液50 mL（含2.5 mmol DNPH），置于暗处，室温下衍生化2 h，再用二氯甲烷（150 mL，分3次）提取，提取液真空挥干，残余物用0.2 mL氯仿溶解，用硅胶柱净化；硅胶柱先用己烷/氯仿（2:1 *V/V*）平衡，用己烷/氯仿（2:1 *V/V*）洗去杂质，吸附物用氯仿洗脱，氯仿洗脱液真空挥干，再用0.5 mL甲醇溶解；衍生化产物用HPLC或LC-MS/MS检测。在DNPH衍生化-LC-MS/MS法中，MDA、HNE、HHE、2,4-癸二烯醛的定量限分别是0.15、0.70、0.06、1.54 mg/kg，回收率79~101%[14]。

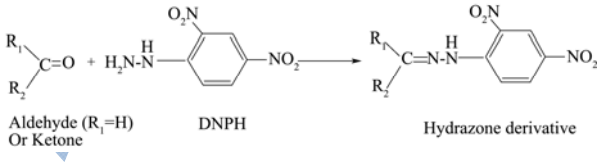


图3 RCCs-DNPH衍生化反应[15]

Fig.3 RCC-DNPH derivatization reaction

上述方法需多个净化步骤除去脂质、蛋白等，比较费时，并用到有害的有机溶剂。固相微萃取法（solid-phase microextraction，SPME）、搅拌棒吸附萃取法（Stir bar sorptive extraction，SBSE）比溶剂提取法更简便，但用于检测RCCs的研究还较少。Uchida等研究了SPME-HPLC法、DNPH衍生化-SPME-HPLC法，测定猪肝中的HNE，回收率均≥80%，定量限分别为2.12 μg/kg、0.073 μg/kg[16]。Ruan[10]采用原位衍生化方法，以五氟苯肼（PFPH）为衍生化试剂，通过SBSE-TD-GC/MS法检测猪肉中MDA：绞碎猪肉（1±0.05 g），置于10 mL样品瓶，加5 mL蒸馏水，3.5 mL KH_2PO_4缓冲液（0.5 mol/L，pH 4），BHT（1 mM；200 μL），再加200 μL PFPH（5 mg/mL）溶液，漩涡混匀1 min，搅拌棒1200 r/min萃取60 min（室温）。猪肉中加标回收率86~108%，线性范围10~1000 nmol/L，检出限LOD约1 nmol/L，定量限LOQ约2 nmol/L，RSD<5%。SBSE的吸附容量比SPME大（长10 mm、厚0.5 mm，SPME萃取头30~50 μm厚），对极性、弱极性、非极性物质均有较好的吸附[17]；所以

SBSE 法更适合于 RCCs 的检测。

3 水产品、肉制品储藏、加工中 RCCs 累积规律及其生成抑制

3.1 冷藏、冻藏对 RCCs 累积的影响

黄条鲱[18]、秋刀鱼[19]在冷藏、冻藏过程中，RCCs 含量变化与 TBARS 类似，持续增加。黄条鲱冷藏 13 d，HHE 从 500 μg/kg 增加到约 2100 μg/kg[18]；黄条鲱-20 ℃冻藏 28 周，HHE 含量在前 12 周变化不大，但 12 周后，从 374.48±238.08 μg/kg 快速升高至 7541.68±544.36 μg/kg，而 MDA 增加幅度较小；作者认为，HHE 在反映鱼肉质量上比 MDA 更有效[20]。新鲜的秋刀鱼肉中 HHE 是 1698.8±793.6 μg/kg，-20 ℃、3 个月增加到约 6200 μg/kg，12 个月增加到 12000 μg/kg 左右；-40 ℃、3 个月增加到约 5000 μg/kg，12 个月增加到约 9300 μg/kg[19]；HHE 与丙醛含量之间有非常高的相关性（R^2=0.906）[19]。

冻结-解冻-再冻结的鱼肉在第二次冻藏过程中 POV、TBARS 和 HHE 含量显著升高，而未经过冻融处理的鱼肉在冻藏过程中 POV、TBARS 和 HHE 含量增加不明显[19]。

猪肉在 0 ℃储藏，则第 7 d 开始，HNE 快速增加，最高至 4374 μg/kg，-20 ℃储藏，则 8 个月后有明显增加，-80 ℃储藏，无显著变化；HNE 含量与 TBARS 之间显著相关，但 n-6 多不饱和脂肪酸含量没有明显变化[21]。

3.2 盐含量对 RCCs 累积的影响

黄条鲱 0 ℃储藏 7 d，加盐样品（含盐量 5.85%）的 HHE 含量显著低于不加盐样品（3.38±0.26、0.16±0.21 nmol/g），但加盐样品的 MDA 含量显著高于不加盐样品（0.06±0.00、0.17±0.02 μmol/g）；不饱和脂肪酸的测定结果表明，含盐样品脂肪氧化降解多于不含盐样品[22]。对煮黄条鲱，盐对 HHE 含量没有显著影响，但促进 MDA 生成[23]。

含 2%盐的猪肉 0 ℃冷藏 7、10 d，HNE 含量显著增加，达 203±57、276±22 nmol/kg，且显著高于盐含量 0%、1%的样品；所有样品的 MDA 含量在贮藏中显著增加，含 2%盐样品 0 ℃冷藏 10 d，MDA 从 220±15 μmol/kg 增加到 1873±156 μmol/kg[24]。猪肉蒸煮后冷藏，HNE 含量显著升高，含盐样品的 HNE 含量显著低于不含盐样品；所有样品的 MDA 含量无显著差异；脂肪酸含量在冷藏中下降，含 2%盐的样品的多不饱和脂肪酸含量下降最多[25]；可见加盐对猪肉 MDA 含量变化无明显影响，但显著影响 HNE 的累积。

新鲜牛肉中 HNE 含量为 67±30 nmol/kg，冷藏 7 d 增加到 343±40 nmol/kg，含盐牛肉（2% NaCl）增加到 1406±344 nmol/kg，第 7 d 到第 10 d，含 2%盐的样品 HNE 减少到 687±282 nmol/kg，减少的原因、影响因素未知，可能是与蛋白质发生加合反应；MDA 含量在冷藏过程中一直增加，且含 1%和 2%盐样品 MDA 含量显著高于 0%样品，NaCl 是促氧化剂[26]。

3.3 加工制品中 RCCs 的累积规律

Kawai 分析了不同烹饪加工鱼肉中 OHE 含量，结果发现，烤沙丁鱼 14.97 μg/g，煮沙丁鱼 8.54 μg/g，烤鲭鱼 12.12 μg/g，煮鲭鱼 5.49 μg/g。有调查数据显示，腌制、热处理肉制品中，HNE 含量平均值 110 μg/kg，最高 2047 μg/kg；MDA 含量平均值 106 μg/kg，最高 882 μg/kg[8]。熏制、煮制、烤制肉制品中 MDA、HHE、HNE 的含量无相关性，如，在一个火腿样品中检测到 HNE 含量达 95.20±15.04 μmol/kg，另外一个火腿样品中 HNE 含量达 44.65±18.42 μmol/kg，而 MDA 含量分别为 285.5±27.24 μmol/kg 和 0.65±0.21 μmol/kg[27]。

3.4 水产品、肉制品中 RCCs 的生成抑制

添加抗氧化剂是抑制脂肪氧化的有效方法，同样也是抑制 RCCs 累积的有效方法，如 0.6% VE 可显著抑制冻藏秋刀鱼肉中 HHE 含量增加[19]。*α*-生育酚可抑制真鲷 MDA 的积累，但不能抑制己醛的积累。添加 34.7 mg/g VE 的鱼肉 MDA 含量显著低于 23.7 mg/g 添加量的鱼肉，但 HHE 的含量刚好相反[28]。

抗氧化剂除通过清除自由基减少脂肪氧化及 RCCs 累积外，还影响过氧化物裂解；通常情况下，肌红蛋白催化过氧化物裂解成各种 RCCs，但在高浓度酚类抗氧化剂同存时，裂解产物主要是羟基类化合物[29]。

此外，抗氧化剂还能直接与 RCCs 反应，如 Zhu 等[30]在研究脂质氧化与牛血清白蛋白氧化时提出，天然多酚具有“活泼羰基清除”活性，阻断蛋白质-RCCs 反应，从而保护蛋白质被氧化。抗氧化活性肽也能与 RCCs 反应，Zhao 等采用 LC-ESI-MS/MS 检测到了 MDA 与大豆蛋白抗氧化肽中赖氨酸、组氨酸、精氨酸、谷氨酰胺、天冬酰胺残基及 N-末端形成的 Schiff 碱，HNE 与赖氨酸残基形成的 Schiff 碱加合物，与组氨酸、精氨酸、谷氨酰胺和天冬酰胺残基发生的 Michael 加成反应产物[31]。

但也有抗氧化剂促 RCCs 累积的报道，如在黄条鲱冰藏过程中，木醋液抑制 MDA 累积，但促进 HHE 累积：加樱桃木醋液 1%冰藏 7 d，HHE 从 2.108±0.744 μg/kg 增加到 8456.8±747.72 μg/kg，空白对照为 204.6±23.56 μg/kg，MDA 仅从 37.44±3.60 μg/kg 增加到 93.60±8.64 μg/kg，空白对照为 172.08±7.92 μg/kg；雪松木醋液处理也得到类似结果；机制未知[32]。

4 RCCs 对水产品、肉制品品质的影响

4.1 RCCs 对水产品、肉制品蛋白质氧化的影响

近年来，蛋白质氧化成为食品化学领域的热点研究问题之一，它是指蛋白质分子在活性氧（包括羟基自由基·OH、超氧阴离子自由基 $O^{2-}\cdot$、H_2O_2 等）的直接作用下，或在次生氧化产物（主要指脂质氧化副产物中的氢过氧化物、RCCs 等）间接作用下，结构被修饰，功能性质发生变化。相比自由基和脂质氢过氧化物，RCCs 更为稳定，能够在更大范围内造成蛋白质的氧化，对肉制品、水产品品质有重要影响[33]。Lynch 等[34]采用 ELISA 法检测了牛肉中 MDA、HNE、C6-C9 烯醛(己烯醛、庚烯醛、辛烯醛、壬烯醛)等 RCCs 与蛋白质的加合物，结果表明上述 RCCs 与蛋白质加合活性均很高。Roldan[35]报道在羊肉热加工中，RCCs 在蛋白质氧化中占重要地位，时间越长，RCCs-蛋白质反应越多。

4.2 RCCs 对水产品、肉制品胶凝性、保水性的影响

肌原纤维蛋白的胶凝性是许多凝胶类肉制品质构、保水性形成的关键，如火腿肠、肉丸、鱼糜制品。分子间共价交联是蛋白质胶凝的重要机制。蛋白质氧化可造成蛋白质交联，是调控、改善凝胶类肉制品质量的新途径之一。如经合适强度的·OH 或高铁血红蛋白自由基氧化后，肌原纤维蛋白的凝胶性得到提高[36]；适度蛋白氧化引起肌原纤维蛋白去折叠，有利于谷氨酰胺转氨酶催化肌球蛋白交联聚集，促进凝胶网状结构的形成[37]。Zhou 等报道，MDA 可诱导肌球蛋白交联，显著提高肌球蛋白凝胶强度，MDA 含量为 10 mmol/L 时，凝胶强度升高 3~4 倍[38]。NMR、MRI 测定结果表明，MDA 显著影响肌原纤维蛋白凝胶中的水分，T2 显著增加，MDA 从 0 增加到 50 mM，则 P_{23} 从 7.66%下降到 0.15%，T_{2b} 峰消失，可能是因为 MDA 修饰使蛋白质分子柔性、表面疏水性增加[48]。但丙烯醛诱导的肌原纤维蛋白氧化使肌原纤维蛋白的胶凝性质劣化，凝胶强度、凝胶持水性、凝胶白度降低，当丙烯醛浓度大于 0.1 mmol/L 时，随着浓度增加，肌原纤维蛋白羰基含量、二聚酪氨酸含量、表面疏水性显著增高，总巯基含量显著减少；活性巯基对丙烯醛较为敏感，丙烯醛浓度为 0.01 mmol/L 时其含量比对照组减少了 40.8%；SDS-PAGE 电泳表明丙烯醛氧化能使蛋白质亚基发生交联，在 200 ku 上方区域形成聚集体[39]。

4.3 RCCs 对肉制品颜色的影响

肉制品颜色主要与肌红蛋白的状态有关，肌红蛋白氧化造成肉制品颜色灰暗。Faustman 等人发现 HNE 会加速肌红蛋白的氧化，但 MDA 对肌红蛋白的氧化无显著性影响(p>0.05)；唐孟甜等也发现，向牛肉糜中直接添加 MDA，不会对高铁肌红蛋白还原酶活力以及牛肉糜红度 a*值造成影响[40]。

Naveena 等[49]进一步采用 LC-ESI-MS/MS 鉴定了 HNE 造成火鸡、鸡肉肌红蛋白氧化的氨基酸残基位点，结果表明，HNE 加合在肌红蛋白的组氨酸残基上，反应条件不同，加合位点不同，pH 7.4 时，加合在第 64、93 位组氨酸残基，pH 5.8 时，只与第 64 位点组氨酸残基发生反应。Nair 等的结果表明，HNE 修饰（pH 7.4，37 ℃）修饰鸵鸟肌红蛋白第 34、36 位点组氨酸残基[41]。

4.4 RCCs 对水产品、肉制品风味的影响

挥发性 RCCs 使水产品、肉制品产生酸败异味。由于挥发性 RCCs，如烯醛类物质在脂肪氧化过程中迅速生成，且其风味阈值很低，是水产品、肉类正常风味损失的主要原因之一。如付湘晋[42]等采用 GC-MS 结合时间强度法在白鲢鱼中检测到 2,4-庚-二烯醛、2-,4-癸-二烯醛、2-癸烯醛，均表现为鱼腥味。

5 水产品、肉制品中 RCCs 的转化

5.1 RCCs 与氨基酸的热反应

加热过程中，RCCs 与氨基酸反应生成 Strecker 醛；RCCs 与亮氨酸反应生成 3-甲基丁醛，温度越高，生成越多[34]。

不饱和醛类 RCCs（2,4-癸二烯醛、2,4-庚二烯醛、2,4-己二烯醛、2-辛烯醛、2-戊烯醛）可参与天门冬酰胺生成丙烯酰胺的反应，二烯醛可降低天门冬酰胺脱羧基反应的活化能，如 2,4-癸二烯醛可把这一反应的

活化能从 100~110 kJ/mol 降低到 40~60 kJ/mol[43]。

2,4-癸二烯醛、4,5-环氧-2-癸烯醛、HNE、ONE 等参与苯丙氨酸脱羧基反应，产生共轭亚胺，并进一步产生 β-苯乙胺、苯乙醛，其中 2,4-癸二烯醛使脱羧反应活化能降为 54 kJ/mol[44]。常温下（37 ℃），2,4-烷二烯醛、2-烷烯醛、4-氧代-2-烷烯醛、4,5-环氧-2-烷烯醛、HNE 即可与组氨酸反应生成组胺，其中 2,4-烷二烯醛反应活性最强，反应活化能仅 22~29 kJ/mol[42]。

2-氨基-1-甲基-6-苯基-咪唑[4,5-b]吡啶（PhIP）是食品中最常见的杂环胺之一，可诱发多种癌症。往苯丙氨酸/肌酸酐反应体系中添加含 2,4-烷二烯醛、2-烷烯醛、4,5-环氧-2-烷烯醛、4-氧代-2-烷烯醛、HNE、ONE 等 RCCs 的脂质氧化产物，PhIP 的生成量增加 3 倍（32.48 pmol 及 7.92 pmol PhIP/μmol 肌酸酐）[45]。在苯丙氨酸/肌酸酐热反应体系中，ONE 使 PhIP 的生成量增加了 400%，反应活化能从降低 112.9 kJ/mol 到 80.9 kJ/mol，ONE 可能通过加速苯丙氨酸降解，促进 PhIP 的生成[44]。

5.2 RCCs 与胺的反应

RCCs 可参与羰基-胺反应，胺类化合物具有 RCCs 清除活性，如氨基胍、吡哆胺，等。羰基-胺反应一般需要加热，酸性条件（pH<6）。苯乙胺和 2,4-癸二烯醛、4,5-环氧-2-庚烯醛、4,5-环氧-2-癸烯醛、ONE 模拟体系（pH 3、180 ℃）加热 1 h，结果表明，脂质氧化产物 RCCs 均可参与反应，产物苯乙醛的生成量增加 300~900%，ONE 活性最高；反应与 RCCs 含量正相关，苯乙醛的生成量与时间、温度线性正相关；苯乙胺与 2,4-癸二烯醛、ONE 的反应活化能分别是 54.8、53.8 kJ/mol。这一反应产生 Strecker 醛，是消减食品中 RCCs、生物胺的潜在有效方法。

5.3 RCCs 的酶促转化

醛代谢酶，如醛脱氢酶、醛还原酶、醇脱氢酶等是细胞代谢 RCCs 的重要途径，如醛脱氢酶-2 代谢 RCCs，保护食道上皮细胞，避免 RCCs 引起的基因损伤[46]。酵母、醋酸菌均有醛代谢酶活性，王旭昌等[47]筛选到的醋酸杆菌 A3 细胞浓度 15 g/L 时，10 g/L 丙烯醛在 1 h 内经醋酸杆菌细胞催化转化为 11.85 g/L 丙烯酸，转化率为 92.3%；20 g/L 丙烯醛仅在 2.5 h 内转化为 22.96 g/L 丙烯酸，转化率为 89.3%；酵母醛代谢酶能显著降低鱼糜的 TBARS 值，在初始 2 h 内，速度约为 0.8 mg/(kg·h)，70%的 TBARS 被消减，2,4-庚-二烯醛和 2,4-癸-二烯醛低于检出限，预计也能消减其它 RCCs[41]。酵母培养物水溶物能有效降低离体草鱼肠道黏膜细胞培养液中 MDA 浓度，同时能降低 MDA 导致的细胞内酶漏出，提高 MDA 损伤的细胞抗氧化能力[48]。

6 结论

6.1 相当一部分鱼肉、肉制品中 RCCs 含量远高于毒理学阈值 TTC，其食品安全风险需引起关注；但尚只有少数几种水产品、肉制品中 HHE、HNE、OHE 等少数几种 RCCs 在储藏、加工中累积规律的研究报道；RCCs 含量数据匮乏，食品安全风险评估缺乏数据。

6.2 RCCs 产生、转化途径复杂，累积、变迁规律及影响因素不清楚，以致对 RCCs 累积机制解析困难。

6.3 未有可用于消减水产品、肉制品中 RCCs 的有效方法。

6.4 RCCs 累积规律、机制研究为鱼肉 RCCs 食品安全风险评估提供基础，为控制 RCCs 累积，而 RCCs 消减新方法研究，有利于提高水产品、肉制品食用品质及安全性。

参考文献

[1] Colzani M, Criscuolo A, Maddis D D, et al. A novel high resolution MS approach for the screening of 4-hydroxy-trans-2-nonenal sequestering agents [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2014, 91(5): 108-118

[2] LoPachin R M, Gavin T. Molecular Mechanisms of aldehyde toxicity: a chemical perspective [J]. Chem. Res. Toxicol., 2014, 27(7): 1081-1091

[3] Wang C, Weerapana E, Blewett M M, et al. A chemoproteomic platform to quantitatively map targets of lipid-derived electrophiles [J]. Nature Methods, 2014, 11(1): 79-85

[4] Zhong L, Goldberg M S, Gao Y T, et al. Lung cancer and indoor air pollution arising from Chinese-style cooking among nonsmoking women living in Shanghai, China [J]. Epidemiology, 1999, 10(5): 488-494

[5] Pandey M K, Das M. Assessment of carcinogenic potential of repeated fish fried oil in mice [J]. Mol. Carcinog., 2006, 45: 741-751

[6] Kanner J. Dietary advanced lipid oxidation endproducts are risk factors to human health [J]. Mol. Nutr. Food Res., 2007, 51(9): 1094-1101

[7] Abraham K, Andres S, Palavinskas R, et al. Toxicology and risk assessment of acrolein in food [J]. Mol. Nutr. Food Res.,

2011, 55(9): 1277-1290

[8] Papastergiadis A, Fatouh A, Jacxsens L, et al. Exposure assessment of malondialdehyde, 4-hydroxy-2-(e)-nonenal and 4-hydroxy-2-(e)-hexenal through specific foods available in Belgium [J]. Food and Chemical Toxicology, 2014, 73: 51-58

[9] Fu X, Xu S, Wang Z. Kinetics of lipid oxidation and off-odor formation in silver carp mince: the effect of lipoxygenase and hemoglobin [J]. Food Research International, 2009, 42(1): 85-90

[10] Ruan E D, Aalhus J, Juárez M. A rapid, sensitive and solvent-less method for determination of malonaldehyde in meat by stir bar sorptive extraction coupled thermal desorption and gas chromatography/mass spectrometry with in situ derivatization [J]. Rapid Commun. Mass Spectrom., 2014, 28(24): 2723-2728

[11] Miyake T, Shibamoto T. Simultaneous determination of acrolein, mallonaldehyde and 4-hydroxy-2-nonenal produced from lipids oxidized with fenton's reagent [J]. Food and Chemical Toxicology, 1996, 34(10): 1009-1011

[12] Tanaka R, Sugiura Y, Matsushita T. Simultaneous identification of 4-hydroxy-2-hexenal and 4-hydroxy-2-nonenal in foods by pre-column fluorigenic labeling with 1,3-cyclohexanedione and reversed-phase high-performance liquid chromatography with fluorescence detection [J]. J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol., 2013, 36(7): 881-896

[13] Mahmoud H El-Maghrabey, Naoya Kishikawa, Kaname Ohyama, et al. Analytical method for lipoperoxidation relevant reactive aldehydes in human sera by high-performance liquid chromatography-fluorescence detection [J]. Analytical Biochemistry, 2014, 464(4): 36-42

[14] Douny C, Tihon A, Bayonnet P, et al. Validation of the analytical procedure for the determination of malondialdehyde and three other aldehydes in vegetable oil using liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) and application to linseed oil [J]. Food Analytical Methods, 2015, 8(6): 1425-1435

[15] Shibamoto T. Analytical methods for trace levels of reactive carbonyl compounds formed in lipid peroxidation systems [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2006, 41: 12-25

[16] Uchida T, Gotoh N, Wada S. Method for analysis of 4-hydroxy-2-(E)-nonenal with solid-phase microextraction [J]. Lipids, 2002, 37(6): 621-626

[17] Benet I, Ibanez C, Guardia M D, et al. Optimisation of stir-bar sorptive extraction (SBSE), targeting medium and long-chain free fatty acids in cooked ham exudates [J]. Food Chemistry, 2015, 185: 75-83

[18] Sakai T, Matsushita Y, Sugamoto K, et al. Lipid peroxidation-derived hepatotoxic aldehyde, 4-hydroxy-2- hexenal, in fish [J]. Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 1997, 61(8): 1399-1400

[19] Tanaka R, Naiki K, Tsuji K, et al. Effect of antioxidative treatments on lipid oxidation in skinless fillet of pacific saury *Cololabis saira* in frozen storage [J]. J. Food Process Pres., 2013, 37(4): 325-334

[20] Sakai T, Sugamoto K, Eto N. Cytotoxicity of 4-hydroxy-2E-hexenal, a lipid peroxidation-derived aldehyde, and changes of its content in frozen yellowtail meat [J]. J. Food Hyg. Soc. Jpn., 2000, 41(6): 368-370

[21] Sakai T, Yamauchi K, Kuwazuru S, et al. Relationship between 4-hydroxy-2 -nonenal, 2-thiobarbituric acid reactive substances and n-6 polyunsaturated fatty acids in refrigerated and frozen pork [J]. Bioscience Biotechnology and Biochemistry, 1998, 62(10): 2028-2029

[22] Munasinghe D M S, Kawahara S, Sakai T. Effect of NaCl on 4-hydroxy-2-hexenal formation in yellowtail meat stored at 0 ℃ [J]. Biosci. Biotechnol. Biochem., 2006, 70(12): 3036-3038

[23] Sakai T, Akiyama T, Ogura A, et al. The effects of NaCl on lipid peroxidation- derived aldehyde, 4-hydroxy-2-hexenal formation in boiled yellowtail meat [J]. Biosci. Biotechnol. Biochem., 2006, 72(9): 2441-2443

[24] Sakai T, Shimizu Y, Kawahara S. Effect of NaCl on the lipid peroxidation-derived aldehyde, 4-hydroxy-2-nonenal, formation in boiled pork [J]. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2006, 70(4): 815-820

[25] Sakai T, Munasinghe D M S, Kashimura M, et al. Effect of NaCl on lipid peroxidation-derived aldehyde, 4-hydroxy-2 -nonenal formation in minced pork and beef [J]. Meat Science, 2004, 66(4): 789-792

[26] Munasinghea D M S, Ichimarub K, Matsuic T. Lipid peroxidation-derived cytotoxic aldehyde, 4-hydroxy-2-nonenal in smoked pork [J]. Meat Science, 2003, 63(3): 377-380

[27] Fuentes V, Estévez M, Ventanas J, et al. Impact of lipid content and composition on lipid oxidation and protein carbonylation in experimental fermented sausages [J]. Food Chemistry, 2014, 147(15): 70-77

[28] Gorelik S, Lapidot T, Shaham I, et al. Lipid peroxidation and

coupled vitamin oxidation in simulated and human gastric fluid inhibited by dietary polyphenols: health implications [J]. J. Agric. Food Chem., 2005, 53(9): 3397-3402

[29] Zhu Q, Qian Y, Zheng Z, et al. Natural polyphenols alleviated lipid peroxidation-induced modification on BSA [J]. Journal of Functional Foods, 2013, 5(1): 355-361

[30] Zhao J, Chen J, Zhu H, et al. Mass spectrometric evidence of malonaldehyde and 4-hydroxynonenal adductions to radical-scavenging soy peptides [J]. J. Agric. Food Chem., 2012, 60(38): 9727-9736

[31] Munasinghe D M S, Ichimaru K, Ryuno M, et al. Lipid peroxidation-derived hepatotoxic aldehydes, 4-hydroxy-2E-hexenal in smoked fish meat products [J]. Fisheries Science, 2003, 69(1): 189-194

[32] Chen N, Zhao Q, Sun W, et al. Effects of malondialdehyde modification on the *in vitro* digestibility of soy protein isolate [J]. J. Agric. Food Chem., 2013, 61(49): 12139-12145

[33] Lynch M P, Faustman C, Silbart L K, et al. Detection of lipid-derived aldehydes and aldehyde: protein adducts *in vitro* and in beef [J]. Journal of Food Science, 2001, 66(8): 1093-1099

[34] Roldan M, Antequera T, Armenteros M, et al. Effect of different temperature-time combinations on lipid and protein oxidation of sous-vide cooked lamb loins [J]. Food Chemistry, 2014, 149: 129-136

[35] Xiong Y L, Blanchard S P, Ooizumi T, et al. Hydroxyl radical and ferryl-generating systems promote gel network formation of myofibrillar protein [J]. Journal of Food Science, 2010, 75(2): 215-221

[36] Li C Q, Xiong L Y, Chen J. Oxidation-induced unfolding facilitates myosin cross-linking in myofibrillar protein by microbial transglutaminase [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(32): 8020-8027

[37] Zhou F, Zhao M, Su G, et al. Gelation of salted myofibrillar protein under malondialdehyde induced oxidative stress [J]. Food Hydrocolloids, 2014, 40(10): 153-162

[38] 李学鹏,王祺,周凯,等.丙烯醛氧化对大黄鱼肌肉组织和肌原纤维蛋白结构性质的影响[J].现代食品科技,2014, 30(10):1-7
LI Xue-peng, WANG Qi, ZHOU Kai, et al. Effects of acrolein oxidization on muscle structure and myofibrillar protein structural properties in large yellow croaker [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(10): 1-7

[39] 唐孟甜,谢丽,戴瑞彤.脂肪氧化产物丙二醛对牛肉色泽稳定性的影响[J].农产品加工(学刊),2011,8:4-8
TANG Meng-tian, XIE Li, DAI Rui-tong. Effect of fatty acids oxidation product malonaldehyde on beef color stability [J]. The Processing of Agricultural Products, 2011, 8: 4-8

[40] Nair M N, Suman S P, Li S, et al. Lipid oxidation-induced oxidation in emu and ostrich myoglobins [J]. Meat Science, 2014, 96(2): 984-993

[41] 付湘晋,贺海翔,许时婴,等.酵母细胞液处理对白鲢鱼鱼糜脂肪氧化和风味的影响[J].食品科学,2010,31(15):95-99
FU Xiang-jin, HE Hai-xiang, XU Shi-ying, et al. Effect of wall-free cells of yeast on lipid oxidation and flavor of silver carp Surimi [J]. Food Science, 2010, 31(15): 95-99

[42] Hidalgo F J, Delgado R M, Navarro J L, et al. Asparagine decarboxylation by lipid oxidation products in model systems [J]. J. Agric. Food Chem., 2010, 58(19): 10512- 10517

[43] Zamora R, Delgado R M, Hidalgo F J. Chemical conversion of phenylethylamine into phenylacetaldehyde by carbonyl-amine reactions in model systems [J]. J. Agric. Food Chem., 2012, 60(21): 5491-5496

[44] Zamora R, Delgado R M, Hidalgo F J. Formation of *β*-phenylethylamine as a consequence of lipid oxidation [J]. Food Research International, 2012, 46(1): 321-325

[45] Amanuma Y, Ohashi S, Itatani Y, et al. Protective role of ALDH2 against acetaldehyde-derived DNA damage in oesophageal squamous epithelium [J]. American Journal of Cancer Research, 2014, 4(3): 279-84

[46] 王旭昌,宗红,陆信曜,等.醋酸杆菌生物催化丙烯醛合成丙烯酸[J].应用与环境生物学报,2015,21(4):652-656
WANG Xu-chang, ZONG Hong, LU Xin-yao, et al. Biosynthesis of acrylic acid from acrolein by *Acetobacter* sp. [J]. Chinese Journal of Applied & Environmental Biology, 2015, 21(4): 652-656

[47] 姚仕彬,叶元土,蔡春芳,等.酵母培养物水溶物对丙二醛损伤的离体草鱼肠道黏膜细胞的保护作用[J].动物营养学报 2014,26(9):2652-2663
YAO Shi-bin, YE Yuan-tu, CAI Chun-fang, et al. Protective effect of water soluble material of yeast culture on malondialdehyde damaged intestinal mucosal cells *in vitro* of grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) [J]. Chinese Journal of Animal Nutrition, 2014, 26(9): 2652-2663

[48] Wang L, Zhang M, Bhandari B, et al. Effects of malondialdehyde-induced protein modification on water functionality and physicochemical state of fish myofibrillar protein gel [J]. Food Research International, 2016, 86: 131-139

[49] Naveena B M, Faustman C, Tatiyaborworntham N, et al.

Detection of 4-hydroxy-2-nonenal adducts of turkey and chicken myoglobins using mass spectrometry [J]. Food Chemistry, 2010, 122(3): 836-840

现代食品科技