

鲜冻水产品及其加工品中甲醛含量状况调查

申屠基康 钟惠英 朱励华 梁芹芹 舒苏萍

(宁波市海洋与渔业研究院,浙江 宁波 315012)

摘要:为了保障市民的饮食安全,摸清市场销售水产品的甲醛含量状况,于2003年11月-2006年3月,对宁波市市售或即将进入市场的208份鲜冻水产品和84份干品或加工品用水蒸汽蒸馏-乙酰丙酮法进行了甲醛定量检测。结果表明大部分水产品甲醛值正常,在10 mg/kg以下,但部分产品甲醛含量高,银鱼1300.0~2045.2 mg/kg,丁香鱼863.0~1310.4 mg/kg,龙头鱼、鳙鱼、鱿鱼加工品、海捕虾及虾米亦有较高的甲醛值。由于水产品中既有人为添加又有天然存在甲醛的现象,所以在监管中应根据具体情况加强监督。

关键词:水产品;甲醛;卫生调查

Investigation of Concentration of Formaldehyde in Frozen Fresh Aquatic Products and Processed Aquatic Products

SHENTU Ji-kang, ZHONG Hui-ying, ZHU Li-hua, LIANG Qing-qing, SHU Su-ping

(Ningbo Academy of Ocean and Fishery, Zhejiang Ningbo 315012, China)

Abstract: To guard the food safety for the people, an investigation was carried out to detect formaldehyde in aquatic products in Ningbo market. From November 2003 to March 2006, 208 samples of frozen fresh aquatic products and 84 samples of dried products or processed products which was sold or to be sold in the market were collected. Quantitative analysis was undertaken by vapor-distill-acetylacetone method for formaldehyde content. The results showed that concentrations of formaldehyde in most of the aquatic products were under 10 mg/kg (the national standard upper limit value), but the values of some products were much higher, such as silver fish and clove fish, the values reached 1300.0~2045.2 mg/kg and 863.0~1310.4 mg/kg, respectively; also the formaldehyde concentrations in bombay duck, codfish, processed products of squid, marine-caught shrimps and dried shelled shrimps were higher than the limit. For the common practice of illegal addition of formaldehyde in some aquatic products, administrative supervision must be strengthened.

Key word: Aquatic Products; Formaldehyde; Health Surveys

为了保障市民的水产品食用安全,2003年11月-2006年3月对宁波市场或即将进入宁波市场的鲜冻水产品及其加工品进行了甲醛含量检测,现将调查结果报道如下。

1 材料与方法

1.1 样品来源、数量及处理 2003年11月至2006年3月自捕捞归来渔船、菜市场、水产批发市场、超市和干水产品市场抽检鲜冻水产品208份,主要种类是带鱼、鲳鱼、大黄鱼、梅童鱼、白姑鱼、黄姑鱼、海鳗、斑鲞、黄鲫、鲚鱼、马鲛鱼、鳓鱼、蓝园鳓、马面鳓、舌鳎、龙头鱼、银鱼、鳎、南美白对虾、日本对虾、哈氏仿对虾、鹰爪虾、中华管鞭虾、突出管鞭虾、高脊管鞭虾、戴氏赤虾、周氏新对虾、水发虾仁、三疣梭子蟹、日本鳎、口虾蛄、曼氏无针乌贼、有针乌贼、火枪乌贼、柔鱼、嘉庚蛸、水发海参等;干制或加工水产品

84份。采样后鲜冻水产品用清洁塑料袋包装后放泡沫箱或保温桶内冰藏带回实验室,去头、去内脏,用捣碎机匀质后进行分析,干品及加工品在实验室匀质后分析。

1.2 检验方法

1.2.1 甲醛 采用水蒸汽蒸馏——乙酰丙酮分光光度法测定,所用试剂和测定步骤同NY 5172^[1],但测定方法由直接蒸馏改为水蒸汽蒸馏法,蒸馏前样品瓶内不加消泡剂液体石蜡,收集馏出液至近200 ml,定容到200 ml。

1.2.2 亚硫酸盐 采用盐酸副玫瑰苯胺法^[2]测定。

2 结果与讨论

2.1 NY 5172—2002^[1]规定水产品的甲醛限量10 mg/kg。本次检测的大多数品种的甲醛值小于10 mg/kg,但也有部分种类甲醛值大于10 mg/kg,检测结果异常的种类及其测定值见表1。

作者简介:申屠基康 男 副高级工程师

通讯作者:钟惠英 女 副高级工程师

表1 甲醛测定结果异常的鲜冻水产品的种类和测定值

种类	来源	结果	种类	来源	结果
龙头鱼	菜市场、水产批发市场	54.2~457.5	中华管鞭虾	渔船	23.0~68.0
银鱼	菜市场、水产批发市场	1300.0~2045.2	突出管鞭虾	水产批发市场、渔船	38.8~57.1
鳕鱼	舟山渔业公司	57.6	高脊管鞭虾	菜市场、渔船	21.5~30.7
柔鱼	渔船、水产批发市场	2.9~14.6	哈氏仿对虾	渔船	13.1~51.0
丁香鱼	菜市场	863.0~1310.4	周氏新对虾	渔船	57.7~100.0
鹰爪虾	水产批发市场、渔船	42.0~61.2	戴氏赤虾	渔船	12.5~56.8
日本对虾	菜市场、渔船	61.8~62.0	巨指长臂虾	渔船	55.2~60.1

甲醛含量最高的为银鱼达1300.0~2045.2 mg/kg(2003年12月),其次为丁香鱼863.0~1310.4 mg/kg(2005年1、3、8月)。为了解银鱼的甲醛本底值,于2005年5月赴太湖随船捕捞银鱼,带回实验室立即测定,同时也测定了冰冷保存1~2 d的样品和冷冻保存1个月的样品,其测定值仅0.5~2.12 mg/kg,说明正常银鱼自身产生的甲醛不会高于10 mg/kg。对于龙头鱼中甲醛的问题,笔者已有实验证实龙头鱼起捕后冰冷保存3~4 d或冷冻保存20 d以上,肌体内的甲醛值能达到200 mg/kg以上,冷冻保存半年肌体内的甲醛值能达到500 mg/kg以上^[3]。对于鳕鱼体内的甲醛有研究报导是机体自身产生的^[4]。本次调查发现海捕虾被检出有较高的甲醛值,2006年2~3月共检测了51份海捕虾样品,其中30份样品甲醛值超过10 mg/kg,其值范围为12.5~100.0 mg/kg。对部分样品在检测甲醛的同时还检测

了亚硫酸盐,结果列于表2。从表2可见,甲醛值高的样品其亚硫酸盐含量也高,而亚硫酸盐含量高的样品甲醛值不一定高。笔者取活虾或张网渔获确证没添加过保鲜剂和甲醛的虾样品检测,甲醛值均小于10 mg/kg。测定渔民从海上带回的不加保鲜剂的高脊管鞭虾、突出管鞭虾、戴氏赤虾、鹰爪虾,所有样品亚硫酸盐含量均小于1.0 mg/kg,甲醛值小于10 mg/kg。由于海捕虾起捕后,虾体极易发黑,生产者一般在捕获后即加保鲜剂以防黑变。渔民使用的保鲜剂种类较多,但正常的保鲜剂成分为焦亚硫酸钠,不会产生甲醛,调查中测出高甲醛值的海捕虾是否是渔民使用的保鲜剂中含甲醛成分,需今后进一步研究证实。

2.2 干品及加工品 从全市的大超市及水产品干品市场抽取水产干品及加工品84份,生产的厂家涉及舟山、大连、广州、新昌、宁波等地13家,调查结果

表2 海捕虾的甲醛和亚硫酸盐测定结果

种类	甲醛	亚硫酸盐	种类	甲醛	亚硫酸盐
中华管鞭虾	33.22	197	突出管鞭虾	57.14	234
中华管鞭虾	7.47	16	哈氏仿对虾	5.28	2
中华管鞭虾	14.14	33	哈氏仿对虾	19.08	23
中华管鞭虾	23.40	200	高脊管鞭虾	30.68	81
中华管鞭虾	22.98	77	戴氏赤虾	56.75	143
突出管鞭虾	5.24	4	周氏新对虾	57.71	306
周氏新对虾	100.0	393	巨指长臂虾	55.25	134
日本对虾	61.8	239	日本对虾	5.31	1390
日本对虾	62.0	200	巨指长臂虾	4.34	192

表3 水产干品及加工品的甲醛调查结果

种类	结果	种类	结果
1. 干制品		2. 即食加工品	
龙头烤	871.30~1357.20	调味小鱼干	4.21~23.41
五指马鲛鲞	3.60~42.73	蜜汁带鱼	7.92
黄姑鱼鲞	9.44	烤(熟)鱼片	0.71~13.83
海蜒	1.73	原味龙鱼条	126.50
风鳗	5.72	脱色鱿鱼丝	57.20~102.00
鱿鱼鲞	24.79~325.11	原色鱿鱼丝	27.84~154.37
乌贼鲞	33.48~142.63	鱿鱼圈	21.67~42.70
虾姑干	0.50~10.18	3. 调味加工品	
虾米	9.10~243.62	调味丁香鱼	<0.50
海参	0.50~3.11	调味生鱼片	1.93~2.89
鱼翅	1.28	脱脂大黄鱼	<0.50
生虾皮	15.58~16.84	烤鳗	<0.50

汇总于表 3。所检样品中 96.4% 检出了甲醛,但 39.3% 的样品甲醛值小于 10 mg/kg。含量最高的为龙头烤,达 871.30 ~ 1357.20 mg/kg,其次为鱿鱼鲞 24.79 ~ 325.11 mg/kg、虾米 9.10 ~ 243.62 mg/kg、鱿鱼丝 27.84 ~ 154.37 mg/kg、乌贼鲞 33.48 ~ 142.63 mg/kg。为了解鱿鱼、乌贼、虾等干制品中的甲醛来源,对鲜、冻鱿鱼、乌贼、虾进行了干燥处理,结果列

于表 4。比较干燥前和 50、80 及冷冻干燥条件下的甲醛和水份测定结果可见,鱿鱼、乌贼加温干燥后甲醛值升高并非纯粹由失水引起,可能在加温干燥过程中肌体组成成分发生化学变化并伴随有甲醛产生;而干燥后的虾测得甲醛值升高是由于失水引起,所以虾米中测到的较高的甲醛可能是剥制虾米的原料虾含有甲醛。

表 4 鱿鱼、乌贼、虾不同干燥方式的甲醛含量

品种	测定项目	干燥前	干燥方式				市场
			50	80	冷冻干燥	太阳晒干(7月)	
鱿鱼	甲醛(mg/kg)	3.25 ~ 4.78	14.1 ~ 25.8	266.00 ~ 377.70	10.50 ~ 20.00	8.75	179.10
	水份(%)	82.2	27.1	10.2	10.5	24.4	35.1
乌贼	甲醛(mg/kg)	0.74 ~ 1.02	—	33.40	5.19	—	34.00 ~ 142.60
	水份(%)	82.2	—	11.3	6.9	—	32.3
日本对虾	甲醛(mg/kg)	1.09	4.24	7.45	—	—	—
	水份(%)	78.0	13.0	8.4	—	—	—
管鞭虾	甲醛(mg/kg)	38.83	—	201.23	—	—	—
	水份(%)	77.2	—	12.6	—	—	—

注:—表示未检测。

参考文献

- [1] NY 5172—2002. 无公害食品 水发水产品 附录 A 食品中甲醛的测定[S].
 [2] GB/T 5009.34—2003. 食品中亚硫酸盐的测定[S].
 [3] 钟惠英, 申屠基康, 梁芹芹, 等. 龙头鱼 *Harpodon neherus* 的甲醛含量调查[J]. 中国食品卫生杂志. 2006,

18(5):441-443.

- [4] 马敬军、周德庆、张双灵. 水产品中甲醛含量与产生机理的研究进展[J]. 海洋水产研究, 2004, 25(4): 85-89.

[收稿日期:2006-07-04]

中图分类号:R15;S965.3 文献标识码:C 文章编号:1004-8456(2006)06-0549-03

卫生部文件

卫监督发[2006]335号

卫生部关于撤销“绿如蓝唐宁胶囊” 保健食品批准证书的通知

嘉兴三立生物制品开发中心:

根据我部卫生监督局的监督检查结果,你单位生产“绿如蓝唐宁胶囊”(生产批号:041008/20041013)中含有“格列本脲”成分,已经有关单位检验证实。

根据《保健食品管理办法》第二十七条规定,我部对你单位生产的“绿如蓝唐宁胶囊”进行了重新审查。经审查,确认“绿如蓝唐宁胶囊”中含有《中华人民共和国食品卫生法》规定禁止在食品中添加的“格列本脲”等化学合成药物。我认为,你单位的行为违反了《中华人民共和国食品卫生法》第九条、第十条和《保健食品管理办法》第四条的规定。现依据《保健食品管理办法》第二十七条规定,决定撤销“绿如蓝唐宁胶囊”的保健食品批准证书(批准文号:卫食健字(2001)第0088号)。

如不服本决定,可以依照有关法律申请行政复议或提起行政诉讼。

中华人民共和国卫生部
二〇〇六年八月二十八日