

## 东海地区常见水产品甲醛本底值调查及含量分析

安利华<sup>1</sup> 孙 群<sup>2</sup> 郑万源<sup>1</sup>

(1. 舟山兴业有限公司, 浙江 舟山 316101; 2. 浙江工商大学, 浙江 舟山 310035)

**摘要:**为了解水产品的甲醛本底值,为水产品管理提供依据,随机抽取海水鱼类、甲壳类、软体动物样品共 100 份,每份约 500 g,其中出口海产品的冰鲜原料和冻品 80 个;在鱼市场采购的淡水活鱼虾蟹样品 6 份,其中购买之后在试验室加工的活体冷冻品 2 份,测定甲醛本底值。以上样品在来源选择及采样过程均排除了外源性甲醛污染的可能。结果显示,检测的 70 种海水鱼中除六带拟鲈、日本方头鱼、棘魮和绿鳍马面鲀甲醛本底值为 0.00 mg/kg 外,其余试样的甲醛本底值从 0.10 ~ 50.99 mg/kg,其中冻月亮鱼为 55.99 mg/kg。16 种海水甲壳类产品的甲醛本底值 0.23 ~ 30.73 mg/kg,其中红点圆趾蟹为 30.73 mg/kg。7 种海水贝类产品的甲醛本底值为 0.23 ~ 2.88 mg/kg,其中牡蛎为 2.88 mg/kg。7 种软体动物肉体的甲醛本底值为 1.25 ~ 27.06 mg/kg,其中阿根廷鱿鱼为 27.06 mg/kg。阿根廷鱿鱼、北太平洋鱿鱼和秘鲁鱿鱼内脏的甲醛本底值为 33.00 ~ 479.09 mg/kg,其中阿根廷鱿鱼的为 479.09 mg/kg。6 种淡水鱼贝除鲫鱼为 0.30 mg/kg 外,其余均为 0.00 mg/kg。从测定结果看出海水动物自身带有一定含量甲醛的现象是很普遍的,在 100 个试样中,含量超过 1.0 mg/kg 的有 68 个,超过 5.0 mg/kg 的有 19 个,超过 10 mg/kg 的有 9 个。根据国内外资料及本次调查的结果,海产品中不得检出甲醛的国家标准值得商榷。

**关键词:**水产品;甲醛;卫生调查;本底值

### Investigation of formaldehyde background of marine products from East China Sea

AN Li-hua, SUN Qun, ZHENG Wan-yuan

(Zhoushan Industrial Company LTD., Zhejiang Zhoushan 316101, China)

**Abstract:** To understand the bottom value of formaldehyde in marine products and to offer the basis of controlling the quality of marine products, 100 samples of sea water fish, crustacean and mollusk, each weighing roughly 500 g were collected from export iced fresh or frozen marine products. Six samples of fresh water live fish, live shrimp and live crab were also collected from fish market. All the samples were examined for content of formaldehyde. The samples were carefully protected against contamination of exogenous formaldehyde in the process from collection to examination. The result showed, among the 70 kinds of sea water fish examined, the bottom values of formaldehyde content of sixband weever, red horsehead, armored weaselfish, and bluefin leatherjacket were all zero, the bottom values of formaldehyde content of the other kinds of sea water fish ranged from 0.10 to 50.99 mg/kg, among them the frozen moon fish contained formaldehyde 55.99 mg/kg. The bottom values of formaldehyde content of 16 kinds of sea water crustacean products were 0.23 ~ 30.73 mg/kg, among them the values of ovalipes punctatus was the highest (30.73 mg/kg). The bottom values of formaldehyde content of 7 kinds of sea water shellfish were 0.23 to 2.88 mg/kg, among them the value of oyster was the highest (2.88 mg/kg). The bottom values of formaldehyde content in 7 kinds of mollusks were 1.25 ~ 27.06 mg/kg, among them the value of Argentine squid was the highest (27.06 mg/kg). The bottom values of formaldehyde content in internal organs of Argentine squid, North Pacific Ocean squid and Peru squid were 33.00 ~ 479.09 mg/kg, among them the value of Argentine squid was the highest (479.09 mg/kg). Among 6 kinds of fresh water fish and crustacean examined, the bottom value of formaldehyde content in carp was 0.30 mg/kg, the rest were all 0. The results shows it is common that the sea

作者简介:安利华 男 工程师

animals intrinsically contain certain amount of formaldehyde. In 100 samples, there were 68 samples containing formaldehyde over 1.0 mg/kg, 19 samples over 5.0 mg/kg, 9 samples over 10 mg/kg. According to domestic and foreign data and the results of this study, the national standard which requires zero content of formaldehyde in marine products needs further deliberation.

**Key word:** Aquatic Product; Formaldehyde; Health Surveys; Background Value

甲醛是无色对粘膜有刺激性的气体,有凝固蛋白质的作用,因而有杀菌和防腐的能力,常用含有8%甲醇和40%甲醛水溶液来保存动物尸体,用作科研和教学的标本。自从甲醛被一些不法摊贩作为水产品保鲜剂的做法被媒体曝光后,水产品中甲醛的问题引起了社会的广泛关注,卫生部、农业部都用文件和产品标准的形式对食品中的甲醛含量作了规定,同时也引发了法规与现实的冲突。有的公司近几年因甲醛问题的罚款就达几十万元,其中一获得绿色产品称号的冻虾仁因有一次被查出有5.62 mg/kg的甲醛被当地媒体称为“毒虾仁”,此类事件在海产品产地常有发生。

许多现代化水产加工企业对于有害有毒物质的管理是非常严格的,其生产过程都实现了HACCP监控,不存在甲醛污染,但为什么会有一些水产品中检出甲醛呢?通过查阅资料发现,国外很早就有关于海水动物中存在甲醛的报道和研究。为了解东海地区水产品的甲醛本底含量情况,我们做了一次详细调查和分析。

## 1 材料与方 法

1.1 材料 甲醛标准液(国家环保总局标准所),10%(体积分数)磷酸溶液、液体石蜡。乙酰丙酮溶液:称取乙酸铵25 g,溶于100 ml蒸馏水中,加冰乙酸3 ml和乙酰丙酮0.4 ml,混匀,储存于棕色瓶中(可保存1个月)。

试样 海水鱼类、甲壳类、软体动物试样共100份,每份约500 g,取自某某公司出口产品的冰鲜原料和冻品;淡水动物试样6份,每份约500 g均为在鱼市场采购的活体,其中2份购买之后即在试验室加工成活体冷冻品。冰鲜、冻品、活体的试样存在状态和HACCP监控下的生产过程排除了使用甲醛保鲜和被甲醛污染的可能,以保证试样没有与外源甲醛接触的可能。

722型可见光分光光度计 上海精密科学仪器公司。

### 1.2 方法

1.2.1 试样处理方法 称取经绞碎的试样10 g,置于蒸馏瓶中,加入蒸馏水200 ml,液体石蜡2.5 ml,10%磷酸10 ml,立即加热,冷凝管下口插入事先盛

有的20 ml蒸馏水且置于冰浴的100 ml高型烧杯中,收集蒸馏液至80 ml并定容100 ml。同时做空白试验。

1.2.2 试样测定 在10 ml纳氏比色管中吸取蒸馏液5 ml,加入乙酰丙酮溶液1 ml混匀,另加蒸馏水5 ml混匀,置沸水中加热3 min,取出在冷水中冷却,用722型分光光度计在波长435 nm处,以1 cm比色杯进行比色,以空白试样调零,记录吸光度,查校正曲线计算结果。

1.2.3 校正曲线的制备 吸取5 μg/ml甲醛标准溶液0.00、0.25、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 ml于10 ml纳氏比色管中,加水至10 ml,加入乙酰丙酮溶液1 ml,混合均匀,置沸水浴3 min,取出冷却,以空白为参比,用722型分光光度计于波长435 nm处,以1 cm比色杯进行比色,测定吸光度,将数据输入计算机自动绘制校正曲线,得校正曲线方程式: $y = 0.0153x + 0.002$ ,  $R^2 = 0.9996$ 。

## 2 结果

### 2.1 海水动物

2.1.1 随机抽取海水鱼类试样70份。甲醛含量0.0~1.0 mg/kg试样26份,占试样总量的37.1%,1.0~5.0 mg/kg试样34份,占试样总量的48.6%,6.0 mg/kg以上的样品10份,占试样总量的14.3%。

2.1.2 随机抽取海蟹、海虾类试样16份。甲醛含量0.0~1.0 mg/kg试样4份,占试样总量的28.6%,1.0~5.0 mg/kg试样6份,占试样总量的37.5%,6.0 mg/kg以上的试样共6份,占试样总量的37.5%。

2.1.3 随机抽取海水贝类试样7份。甲醛含量0.0~1.0 mg/kg试样2份,占试样总量的28.6%,1.0~3.0 mg/kg试样5份,占试样总量的71.4%。

2.1.4 随机抽取软体动物试样7份。甲醛含量1.0~5.0 mg/kg试样4份,占试样总量的57.1%,5.0~10.0 mg/kg试样2份,占试样总量的28.6%,大于10.0 mg/kg试样1份,占试样总量的14.3%。

### 2.2 淡水动物

随机抽取淡水动物试样6份。甲醛含量0.0~0.3 mg/kg试样1份,占试样总量的16.7%,0.0 mg/kg试样5份,占试样总量的83.3%。

2.3 海水鱼类试样的甲醛本底含量 见表1。

表1 海水鱼类甲醛本底测定值 mg/kg

学名	甲醛	学名	甲醛
长吻副角鲂	0.61	红石鲂鱼	2.25
绿鳍马面鲀	0.00	东方条纹鲂	2.25
横带髯鲷	0.61	冻小黄鱼	1.44
金线鱼	0.35	白姑鱼	2.87
单指虎鲂	0.48	半滑舌鲂	2.18
六带拟鲈	0.00	蓝圆鲂	1.62
高体大鳞鲆	0.35	鲑	1.75
日本方头鱼	0.00	白方头鱼	1.49
棘鲂	0.00	黄盖鲂	2.18
竹 鲨	0.23	绿鳍鱼	1.37
裸胸鲂	0.35	带 鱼	2.63
赤 鲂	0.10	冻鳀鱼	2.25
许氏菱牙鲂	0.10	日本鲂	2.13
灰 鲂	0.35	褐 鲂	1.62
丝背细鳞鲂	0.61	褐 鲂	1.24
海 鳗	0.61	细鳞鲂	1.49
小 鱼	0.61	大叶鲂	3.01
小黄鱼	0.48	黄 鲫	2.89
银 鲂	0.60	冻刺鲂	1.49
冻海鳗	0.61	冻鲈鱼	2.25
冻带鱼	0.48	冻细刺鱼	1.37
冻条石鲷	0.35	冻灰星鲂	2.89
冻高体	0.35	冻鳓鱼	1.62
条 鲂	0.99	冻蓝点马鲛	1.62
凤 鲂	0.61	冻真鲷	1.24
梅 童	0.23	宽体舌鲂	6.68
青 鱼	4.91	多 鲂	6.56
青 鱼	2.00	短尾大眼鲷	6.68
青 鱼	1.37	星 鳗	5.67
黄姑鱼	2.38	大头狗母鱼	33.89
黑鳍大眼鲷	2.13	孔 鳗	12.41
针 鱼	2.38	短尾突吻鳗	17.57
斑 鱼	2.13	冻月亮鱼	50.99
红鳍东方	1.24	长蛇鳗	39.09
黑 鲷	2.13	龙头鱼	43.65

由表1可见,白色肉鱼与红色肉鱼、底层鱼与中上层鱼、软骨鱼与硬骨鱼之间甲醛含量并没有明显的分界线,表明海水鱼原料状态时甲醛含量的高低受多种因素的影响,与氧化三甲胺的含量、氧化三甲胺分解酶的活性、保鲜状态、冷藏条件与时间均有关系<sup>[3]</sup>。比较突出的是同属狗母鱼科的大头狗母鱼和长蛇鳗,另外龙头鱼和月亮鱼也有较高含量的甲醛,其原因要做进一步的分析。

#### 2.4 海水甲壳类甲醛本底含量 见表2。

由表2可见,冷冻蟹加工品的甲醛比冰鲜时的要高很多,冷冻蟹特别是整蟹的加工完整保持了肉及内脏,给甲醛的形成提供了有利条件。虾的情况与蟹有所不同,加工后的虾仁其甲醛含量比原料虾

要少,虾仁的加工要经过去头、剥壳、清洗、冷冻、包装等工序,尤其是在清洗过程中因甲醛的水溶性而减少许多。

表2 海水甲壳类甲醛本底测定值 mg/kg

学名	甲醛	学名	甲醛
日本	2.13	无头中华管鞭虾	3.01
红螳螂虾	6.43	单冻虾仁	0.86
鹰爪虾	0.61	红点圆趾蟹	30.73
冻切锈斑	24.91	武士	1.74
哈氏仿对虾	6.94	红星梭子蟹	1.49
中华管鞭虾	1.37	冻梭子蟹	12.25
块冻大虾仁	2.51	脊龙虾	0.10
九齿扇虾	0.23	日本对虾	6.68

#### 2.5 海水贝类试样甲醛本底含量 见表3。

表3 海水贝类甲醛本底测定值 mg/kg

学名	甲醛
冻贻贝肉(冷藏6个月)	2.38
青 蛤	1.11
泥 蚶	0.86
砂 蛤	2.51
扁玉螺	0.23
缢 蛭	1.62
牡 蛎	2.88

由表3可见,贝类无论是冻品还是鲜品,其甲醛含量均没有大的起伏变化,都在一个较低的水平上。海水动物为了适应不同的生活环境,体内含有氧化三甲胺和氧化三甲胺分解酶,而且因种类、区域、季节的变化而不同。海水贝类的生活习性使其体内含有较少氧化三甲胺和氧化三甲胺分解酶,使甲醛的生成失去了基本条件,所以即便是冷冻较长时间也不会大量产生甲醛。

#### 2.6 海水软体动物类试样甲醛本底含量 见表4。

表4 海水软体动物甲醛本底测定值 mg/kg

学名	甲醛	内脏甲醛
真 蛸	1.25	N
内江鱿鱼	5.16	N
短 蛸	2.51	N
阿根廷鱿鱼	27.06	479.09
北太平洋鱿鱼	5.10	33.20
秘鲁鱿鱼	3.53	128.76
乌 贼	2.51	N

注:N为未检出。

由表4可见,阿根廷鱿鱼、北太平洋鱿鱼、秘鲁鱿鱼这3种鱿鱼虽然不是东海地区出产,但因是近几年远洋渔业的主要捕捞产品和主要加工原料,所以也将其包括在内。除了阿根廷鱿鱼的甲醛含量较高外,其它种类的鱿鱼、章鱼(蛸)、乌贼的甲醛虽然检出率很普遍但数值并不很高。有资料介绍乌贼的

氧化三甲胺为 601 mg/kg<sup>[4]</sup>,但生成的甲醛却很少。需要特别说明的是鲑鱼内脏的甲醛含量是很高的,这是因为海水动物体内甲醛的形成氧化三甲胺含量并不是决定性的,起主要作用的是氧化三甲胺分解酶,鲑鱼内脏含有大量的氧化三甲胺和活性很高的氧化三甲胺分解酶,就出现了同一样品中肉体与内脏甲醛相差几十倍的现象。因此同时具有较多的氧化三甲胺,氧化三甲胺分解酶才能产生大量的甲醛,只要不被内脏污染,一般情况下肉体的甲醛都是微量的。

## 2.7 淡水动物甲醛本底含量 见表 5。

学名	甲醛
鲫鱼	0.30
鳙	-
河蟹	-
扁鱼	-
冻鳊鱼(冷藏 3 d)	-
冻小龙虾(冷藏 3 d)	-

注:“-”表示未检出

由表 5 可见,在所测的 6 种淡水鱼、虾、蟹中几乎测不出甲醛,只有鲫鱼是微量的,即便是冷冻试样也没有测出。水生动物的生存环境中最重要的影响因素就是水的渗透压变化。海水的渗透压比较能保持一定的数值,表现出显著的高渗状态,所以海产动物必须适应高渗状态的渗透压。淡水动物体外的渗透压通常很低,即对生物体是显著的低渗状态。为了适应海水的高渗透压,大多数的海水动物体内有能调节渗透压的氧化三甲胺,而淡水动物则不需要此生理功能,因而体内几乎不含氧化三甲胺。从国外一些文献中可以找到淡水鱼和海水鱼的甲醛含量不同结果的依据,渗透压、氧化三甲胺、甲醛含量存在着一定的内在联系但国内还未见这方面的研究成果。

## 3 讨论

从测定结果看出海水动物自身带有一定含量甲醛的现象是很普遍的,在 100 份试样中,含量超过 1.0 mg/kg 的有 68 份,超过 5.0 mg/kg 的有 19 份,超过 10 mg/kg 的有 9 份,而淡水动物表现出与海水动物截然相反的结果。产生上述现象的原因,国内没有相关的研究,而国外很早就有报道。日本人柳泽和西浦等人在 1932 年的药学杂志上发表文章指出:罐头里往往自然存在微量福尔马林,这是屡见不鲜的事实,检查时应特别注意<sup>[1]</sup>。英国人 AMAND K 和加拿大人 DINGLE J R 的研究认为,鱼肉在冷藏时蛋白质的不稳定性,肌肉明显变韧,蛋白质的盐溶液可萃取性降低以及感官质量普遍下降等现象的发生,甲醛的存在是重要原因之一;并指出这些甲醛可以是鱼类本身固有的或者是鱼类在冷冻贮藏过程中由于存在氧化三甲胺和氧化三甲胺分解酶系统而产生的<sup>[2]</sup>。海水动物捕获后自身甲醛的变化与保存条件(温度、时间)的关系本文未作试验,需做进一步的研究。

国内外的研究资料都说明海水产品中的甲醛是客观存在的,是它的自然属性,对这点必须以科学的态度予以承认,仅仅以甲醛作为保鲜剂的个别现象,就将某些食品中自然存在的微量甲醛一律认为是人为添加,规定“不得检出”值得商榷。

## 参考文献

- [1] 大岛辛吉. 水产动物化学[M]. 北京:科学出版社,1960.
- [2] 东海水产研究所. 卢菊英,译. 水产品质量评定方法[Z]. 1989.
- [3] 联合国粮农组织. 水产品质量保证[Z]. 渔业技术文献, 1996, 334.
- [4] (日)食品科学手册编委会. 食品科学手册[M]. 北京:轻工业出版社,1989.

[收稿日期:2005-08-12]

中图分类号:R15;S912;O623.511 文献标识码:C

文章编号:1004-8456(2005)06-0524-04

## 最初的事先知情同意程序(1989~1998)

最初的事先知情同意程序是指在粮农组织的《行为准则》和环境署的《伦敦准则》中所订立的自愿性事先知情同意程序。粮农组织和环境署一直共同负责最初的事先知情同意程序的实施工作。1998年《鹿特丹公约》通过后,最初的事先知情同意程序停止运作。