

龙头鱼 *Harpadon nehereus* 的甲醛含量调查

钟惠英 申屠基康 梁芹芹 舒苏萍 王剑萍

(宁波市海洋与渔业研究院,浙江 宁波 315012)

摘要:为了解龙头鱼的甲醛来源,分别从市场、刚靠岸的渔船及确实未加甲醛的张网或丝网渔获物中获取龙头鱼样品,用水蒸汽蒸馏-乙酰丙酮分光光度法测定甲醛。结果发现,龙头鱼死亡后肌体自身能产生大量的甲醛,其含量随鱼体鲜度的下降而升高,但当鱼体高度腐败时急剧下降。鱼体死亡后低温保存 3~4 d,甲醛含量可高达 200 mg/kg 以上。于 -20℃ 保存 180 d,甲醛含量可达 500 mg/kg 以上。市售干制的龙头鱼不论咸品还是淡品,甲醛值高达 871.3~1 357.2 mg/kg。张网获取的样品不去内脏整尾阴干晾晒,甲醛值可高达 2 000 mg/kg。本试验结果提示,进行龙头鱼甲醛监督检查时,应慎下结论。

关键词:鱼;甲醛;卫生调查

Study on Content of Formaldehyde in *Harpadon nehereus*

ZHONG Hui-ying, SHENTU Ji-kang, LIANG Qin-qin, SHU Su-ping, WANG Jian-ping

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

Abstract: Aimed at finding out the source of formaldehyde in *Harpadon nehereus*, formaldehyde in fish from supermarket, hook or netting certified without formaldehyde addition was detected by acetyl acetone colorimetric method. The results showed that a great deal of formaldehyde was produced by the body of dead *Harpadon nehereus* itself. With the freshness of the fish dropping, the content of formaldehyde in *Harpadon nehereus* increased. The content, however, decreased when the fish body was badly decomposed. Following the preservation at low temperature for 3~4 days and at -20℃ for 180 days, the content of formaldehyde rose up to 200 mg/kg and 500 mg/kg respectively. The content of formaldehyde in dried *Harpadon nehereus* (fresh or salted) from supermarket ranged from 871.3 to 1 357.2 mg/kg. Formaldehyde contents in fish by swing net wholly dried in the shade and dried by sunshine with viscera removed were 2 000 mg/kg and 97.7 mg/kg respectively. The research revealed that the content of formaldehyde in *Harpadon nehereus* from market was enormous and it was the product of postmortem change rather than the result of deliberate addition.

Key Word: Fishes; Formaldehyde; Health Surveys

龙头鱼 *Harpadon nehereus* (Hamilton) 隶属灯笼鱼目狗母鱼科。俗称虾潺、水潺、九吐等,是大宗低值海产经济鱼类,其肉味鲜美、价格低廉深受人们喜爱。随着人们生活水平不断提高,食品安全问题越来越受到重视,对食品中有毒有害物质的检测工作也随之加强。“含有甲醛的毒水潺惊现市场”、“不法商贩在水潺中添加甲醛”等报导见诸报端,引起不少纠纷,也有调查报告认为确有部分龙头鱼添加了甲醛^[1]。为此我们对龙头鱼的甲醛含量进行了检测研究,现将结果报导如下。

1 材料和方法

1.1 材料来源

2003年1月至2005年12月期间分别从市区水产批发市场、菜市场,象山的鹤浦和石浦、横码、北仑

等地刚靠岸的捕捞船上,张网或丝网渔获物中获取龙头鱼分析样品 33 份,每次抽取样品 2 kg 以上,放在装有冰块的泡沫箱内带回实验室分析。干品龙头鱼共测定 7 份,从市区干水产品市场获取,或用张网/丝网捕得的龙头鱼自己晒制。

1.2 分析方法

1.2.1 样品处理 样品带回实验室后,立即去除头、尾和内脏,捣碎机均质后进行甲醛、挥发性盐基氮(VBN)分析。冰冷和冷冻分析样品使用确证未加过甲醛的张网渔获样品。冰冷样品分析实验分别于2005年3月11~15日、4月9~14日、6月15~19日进行了3次。样品均质后冰冷保存保温桶内,按一定时间间隔取样分析甲醛、三甲胺(TMA)、氧化三甲胺(TMAO)。冷冻实验样品取来后不作任何处理分成若干份用塑料袋包装后放冰箱内-20℃保存,样品分析前从冰箱取出,解冻后去除头、尾和内脏,捣碎机均质,分析冷冻保存5、10、15、20、30、75、150、

作者简介:钟惠英 女 副高级工程师

180、210、240 d 样品的甲醛和挥发性盐基氮。冰冷和冷冻实验鱼体从鱼上网至取样于保温箱冰冷保存间隔时间为 4~6 h。

1.2.2 检测方法 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^[2],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;挥发性盐基氮用半微量定氮法测定^[3];三甲胺用分光光度法^[4]测定;用三氯化钛将样品中的氧化三甲胺还原成三甲胺后,测定总三甲胺氮,减去原有的三甲胺氮求得样品的氧化

三甲胺氮。

2 结果

2.1 不同来源龙头鱼体中的甲醛含量 将不同来源的龙头鱼中测得的甲醛值列于表 1。从表 1 可见,无论是取自菜场的样品还是从刚靠岸的渔船上获得的样品,或是张网渔获物中获取的样品,其鱼体中均测到一定量的甲醛,且含量差异较大,21.57~457.47 mg/kg。-20 冷冻保存 1 年以上的样品甲醛值高达 397.6~539.35 mg/kg。

2.2 冰冷龙头鱼甲醛含量的变化 3月11~15日、

表 1 龙头鱼甲醛含量调查

取样日期	分析日期	样品来源	甲醛(mg/kg)	VBN(mg/100g)
2003-1-15 ^a	2004-5-11	横码张网	539.35	未测
2003-1-15 ^a	2004-5-11	横码张网	397.6	未测
2003-1-15 ^a	2004-5-11	横码张网	509.59	未测
2004-5-10	2004-5-10	菜场	266.46	未测
2004-5-10	2004-5-10	菜场	432.13	未测
2004-5-10	2004-5-10	菜场	259.83	未测
2004-5-10	2004-5-10	菜场	278.75	未测
2004-5-10	2004-5-10	菜场	457.47	未测
2004-5-17	2004-5-18	批发市场	392.38	未测
2004-5-17	2004-5-18	批发市场	45.86	未测
2004-5-17	2004-5-18	批发市场	93.48	未测
2004-5-18	2004-5-20	批发市场	121.86	未测
2004-5-19	2004-5-20	批发市场	101.13	未测
2004-5-19	2004-5-20	批发市场	114.58	未测
2004-5-19	2004-5-20	批发市场	130.38	未测
2004-5-25	2004-5-26	象山石浦	363.03	29.0
2004-5-25	2004-5-26	象山石浦	138.17	16.9
2004-5-25	2004-5-26	象山石浦	172.32	19.4
2004-5-26	2004-5-26	象山石浦	44.68	9.2
2004-6-4	2004-6-4	象山鹤浦	97.41	11.3
2004-6-4	2004-6-4	横码	220.06	20.2
2004-6-8	2004-6-9	象山鹤浦	124.95	16.4
2004-6-8	2004-6-9	象山鹤浦	50.40	9.8
2004-11-4	2004-11-5	象山石浦	72.67	10.4
2005-1-23	2005-1-23	横码张网	21.57	9.9
2005-1-26	2005-1-27	象山石浦	124.58	18.4
2005-3-10	2005-3-11	横码张网	132.06	17.6
2005-3-11	2005-3-11	横码张网	115.75	15.7
2005-4-9	2005-4-9	横码张网	90.36	12.5
2005-6-15	2005-6-15	北仑丝网	65.23	9.0
2005-6-25	2005-6-25	北仑丝网	39.21	10.1
2005-12-1	2005-12-1	象山石浦(菜场)	83.82	13.4
2005-12-15	2005-12-15	象山石浦	244.22	22.6

注: a:样品于-20 冷冻保存,

4月9~14日、6月15~19日3次冰冷实验结果显示,龙头鱼肌体中的甲醛含量会随鱼体鲜度、TMAO 的降低而升高,当甲醛含量上升到一定程度后,却会随 VBN 上升而下降。但测到的最高值有一定的差异,分别为 264.52、230.25、171.88 mg/kg。3月11~15日测得的冰冷龙头鱼肌体中甲醛、VBN、TMAO 和

TMA 的变化结果如图 1~4 所示。

2.3 冷冻龙头鱼甲醛含量的变化 测定冷冻保存 5、10、15、20、30、75、150、180、210、240 d 样品的甲醛值,结果列于表 2 中。从表中可见,尽管样品保存于-20 冰箱中,但随着保存时间的延长,鱼体的挥发性盐基氮和肌肉中的甲醛含量逐渐升高。冷冻保

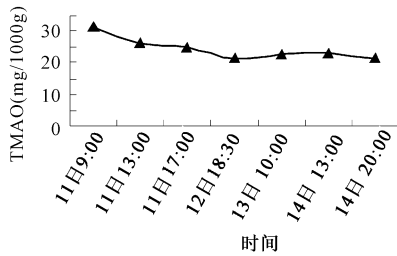


图1 冰冷保存龙头鱼 TMAO 的变化

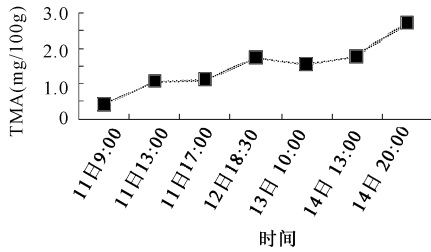


图2 冰冷保存龙头鱼 TMA 的变化

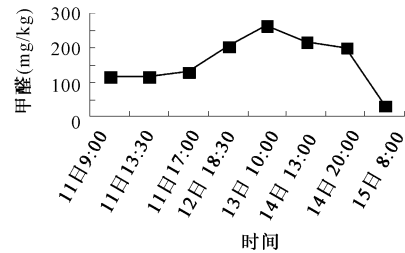


图3 冰冷保存龙头鱼甲醛的变化

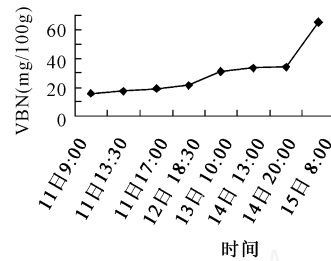


图4 冰冷保存龙头鱼 VBN 的变化

表2 冷冻龙头鱼甲醛含量的变化

项目	冷冻天数									
	0	5	10	20	30	75	150	180	210	240
甲醛 (mg/kg)	65.23	104.06	190.29	268.82	313.58	364.50	462.73	533.92	540.48	584.15
VBN (mg/100 g)	9.0	16.3	/	18.8	20.1	24.4	25.2	26.4	27.2	28.9

注：“/”为未检测。

存 180 d, 龙头鱼肌体中的甲醛含量可高达 500 mg/kg 以上。

2.4 龙头鱼蒸煮后甲醛含量的变化 称取测得甲醛含量为 445.36 mg/kg 的龙头鱼样品 43.578 g, 放培养皿内在已沸腾的水上敞口蒸 15 min 后, 测得培养皿内所有内容物的甲醛含量 (将蒸后鱼体称重后测定甲醛含量, 并用蒸馏水充分清洗培养皿, 清洗液全部放入蒸馏瓶内测定甲醛) 为 11 510.36 μg, 比蒸前降低了 40%。

2.5 干制龙头鱼甲醛含量 测定了 7 份干制龙头鱼 (龙头烤) 样品的甲醛值, 结果列于表 3。从表 3 可见市售龙头鱼干品甲醛含量甚高, 达 871.3 ~ 1 357.2 mg/kg。而不同的干制方式使鱼体产生的甲醛值有极大的差异, 6 月 15 日丝网获得样品, 剖腹去内脏并剖开背部肌肉, 气温 30 以上太阳暴晒制成的干品, 甲醛值仅 97.7 mg/kg, 而 3 月 11 日张网样品整尾阴干晾晒 (气温 0 ~ 15) 制成的干品, 甲醛值高达 2 011.84 mg/kg。

表3 干制龙头鱼甲醛含量

测定日期	样品来源	甲醛 (mg/kg)	挥发性盐基氮 (mg/100g)
2005 - 1 - 19	水产干品市场 (成品)	892.11	161.0
2005 - 1 - 21	水产干品市场 (成品)	1 357.24	126.6
2005 - 1 - 25	水产干品市场 (成品)	871.34	110.0
2005 - 4 - 10	3 月 11 日张网样品阴干晾晒 (成品)	1 926.85	169.9
2005 - 4 - 10	3 月 11 日张网样品阴干晾晒 (淡品)	2 011.84	181.2
2005 - 6 - 18	6 月 15 日丝网样品太阳曝晒晾干 (淡品)	97.67	180.2
2005 - 7 - 18	菜市场 (淡品)	1 061.72	147.4

参考文献

[1] 白艳玲. 龙头鱼甲醛含量的调查研究[J]. 中国热带医学, 2003, 3(5): 670-671.
 [2] 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].

[3] GB/T 5009.44—2003. 肉与肉制品卫生标准的分析方法[S].
 [4] GB/T 5009.179—2003. 火腿中三甲胺氮的测定[S].

[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)05 - 0441 - 03