

- [5] 翟凤英, Barry M P, 马林茂, 等. 24小时个人膳食询问法在膳食调查中的应用[J]. 卫生研究, 1996, 25 (Suppl): 51-56.
- [6] 马文军. 广东省居民膳食营养与健康状况研究[M]. 广东: 广东人民出版社, 2004.
- [7] 王陇德. 中国居民营养与健康状况调查报告之一: 综合报告[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2005.
- [8] 翟凤英, 何宇纳, 马冠生, 等. 中国城乡居民食物消费现状及变化趋势[J]. 中华流行病学杂志, 2005, 26(7): 485-488.
- [9] 中国营养学会. 中国居民膳食指南(2007)[M]. 拉萨: 西藏人民出版社, 2008.
- [10] 李世聪, 闻剑, 邓小玲, 等. 广东省城市居民膳食结构现状及变化[J]. 卫生研究, 2014, 43(2): 301-303
- [11] 国务院新闻办公室. 《中国居民营养与健康现状》在京公布[J]. 营养学报, 2004, 26(6): 417-420.
- [12] 张坚, 王春荣, 高俊全, 等. 我国居民膳食脂类摄入量的研究[J]. 营养学报, 2004, 26(3): 167-171.
- [13] 陈风格, 赵伟, 周吉坤, 等. 2010年石家庄市新华区居民膳食摄入情况分析[J]. 中国食物与营养, 2014, 2(2): 85-88.

调查研究

我国8省份市售海产品及其制品中甲醛含量的调查分析

毛伟峰, 赵天琪, 隋海霞, 李建文, 刘兆平, 张磊
(国家食品安全风险评估中心, 北京 100022)

摘要:目的 了解我国市售海产品及其制品中甲醛的含量。方法 采集全国8个省(市、自治区)的农贸市场和大小超市销售的6种常见海产品及其制品(冰鲜鱿鱼、水发鱿鱼、鱿鱼丝、海虾、虾仁和烤鱼片), 共计530份, 采用高效液相色谱(HPLC)法检测甲醛含量。结果 6种海产品及其制品均检出甲醛, 总检出率为40.57%, 含量范围为0.00~950.00 mg/kg。其甲醛平均含量由高到低分别为鱿鱼丝、水发鱿鱼、烤鱼片、冰鲜鱿鱼、虾仁和海虾, 检出率分别为52.78%、57.45%、42.50%、49.61%、23.08%和12.24%。结论 不同种类海产品及制品中甲醛含量不同且差别较大, 可能与其本底水平、甲醛自身变化规律或者后期违法添加有关。总体来看, 甲醛含量>100 mg/kg, 尤其是超过200 mg/kg的产品, 应引起关注。

关键词: 甲醛; 海产品及其制品; 调查分析; 食品污染物; 食品安全; 海产品

中图分类号: R155; O622.4 文献标志码: A 文章编号: 1004-8456(2015)01-0061-04

DOI: 10.13590/j.cjfh.2015.01.016

Investigation of formaldehyde content of seafood and its products from 8 provinces in China

MAO Wei-feng, ZHAO Tian-qi, SUI Hai-xia, LI Jian-wen, LIU Zhao-ping, ZHANG Lei
(China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China)

Abstract: Objective To understand the formaldehyde content of common seafood and its products from different provinces in China. **Methods** 530 samples from 6 kinds of common seafood and its products (ice fresh squid, water-swollen squid, shredded squid, shrimp, shelled shrimp and grilled fillet) were collected randomly from rural markets and city supermarkets in 8 provinces, and the samples were analyzed by the determination of formaldehyde content in food-high performance liquid chromatography (HPLC) method. **Results** The formaldehyde was detected in all 6 kinds of seafood and their products. The detection rate was 40.57%, and the range of content was 0.00-950.00 mg/kg. The average content of formaldehyde in descending order were shredded squid, water-swollen squid, grilled fillet, ice fresh squid, shelled shrimp and shrimp, and the detection rate were 52.78%, 57.45%, 42.50%, 57.45%, 23.08% and 12.24%, respectively. **Conclusion** Formaldehyde contents were different in different kinds of seafood and their products, that may rooted in the formaldehyde baseline, its changing rule or illegal adulteration. Overall, it should be concerned if the formaldehyde content was above 100 mg/kg, especially above 200 mg/kg.

Key words: Formaldehyde; seafood and its products; investigation and analysis; food contaminant; food safety; seafood

收稿日期: 2014-10-13

作者简介: 毛伟峰 女 助理研究员 研究方向为食品中化学物风险评估 E-mail: maoweifeng@cfsa.net.cn

通讯作者: 张磊 男 副研究员 研究方向为食品中化学物风险评估 E-mail: zhanglei@cfsa.net.cn

甲醛(formaldehyde)又称蚁醛,是一种具有高反应性的小分子有机物,常温下是无色气体,有特殊刺激性气味,易溶于水和甲醇。35%~40%的甲醛水溶液通常被称为“福尔马林”,用作消毒剂和防腐剂。甲醛具有致癌性,国际癌症研究机构(IARC)已将其列为人类致癌物(I类),我国禁止在食品中以任何形式添加甲醛,但目前仍有不法商贩为了达到防腐、掩盖水产品腐败变质等目的,用甲醛或吊白块(一定条件下分解成甲醛和二氧化硫)浸泡鱿鱼、虾仁等水发水产品。近年来发现个别鱿鱼丝、烤鱼片中甲醛含量也相对较高。卫生部已在2008年将吊白块列入《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂品种名单(第一批)》中^[1]。另一方面,甲醛也是细胞代谢过程中的正常产物,是某些氨基酸生物合成所必需的前体物质,所以,食品中甲醛并不都是人为添加的,它可天然存在于蔬菜、水产品、肉、蛋、奶等多种食品中^[2],并且会随贮藏温度、时间等条件的改变而变化,这就为食品生产加工过程中违法使用甲醛的监管带来一定困难。因此,为了解我国海产品及其制品中的甲醛含量状况,在我国7个沿海省份和北京地区开展了海产品及其制品中甲醛含量的检测与分析。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

1.1.1 样品采集

2010年在全国选取辽宁、河北、山东、浙江、福建、广东和广西7个沿海省份和海产品及其制品消费量比较高的北京市为采样点。分别在集贸市场和大小超市采集冰鲜鱿鱼、水发鱿鱼、鱿鱼丝、海虾、虾仁和烤鱼片6种常见的海产品及其制品进行采样调查,共采集530份样品,每份样品300g左右,沿海省份以本地产品为主。样品采集后放到样品自封袋中密封保存,以防止二次污染。鲜活海产品冷藏运输、冷冻保存,其它则需要冷藏运输和保存。

1.1.2 主要仪器与试剂

高效液相色谱仪(1200,美国Agilent);0.6g/L 2,4-二硝基苯肼,100μg/ml 甲醛标准溶液、乙腈、正己烷(液相色谱级)、硫酸铵、乙酸钠、冰乙酸。

1.2 方法

1.2.1 检测方法

参照中国出入境检验检疫行业标准SN/T 1547—2011《进出口食品中甲醛的测定液相色谱法》^[3]检测。用衍生液提取试样中的甲醛,反应生成甲醛衍生物。液液萃取净化后,在365nm波长

处,高效液相色谱(HPLC)测定,外标法定量。固体类样品中甲醛的检出限为5mg/kg,实际检测中,由于各实验室间的检出限存在着一定的差异,实际检出限范围≤5mg/kg,符合检测需求。

1.2.3 质量控制

按照2010年全国食品化学污染物及有害因素监测工作手册关于实验室分析方法的质量控制操作程序,采取分析技术培训、盲样考核和实验室内部质控等^[4]。所有数据均由工作组进行审核后再进行数据处理。

1.3 统计学分析

数据汇总整理后,应用SPSS 15.0统计软件进行数据分析,不同种类海产品及其制品中甲醛含量总体水平的差异采用Kruskal-Wallis秩和检验,以 $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果

2.1 海产品及其制品中甲醛的检出率

调查结果显示,6种海产品及其制品中均检出甲醛,其中水发鱿鱼中甲醛的检出率最高,为57.45%(27/47),其次是鱿鱼丝和冰鲜鱿鱼,分别为52.78%(57/108)和49.61%(64/129),虾仁和海虾中甲醛的检出率相对较低,分别为23.08%(27/117)和12.24%(6/49),见表1。

2.2 海产品及其制品的甲醛含量

2.2.1 冰鲜鱿鱼、水发鱿鱼、鱿鱼丝中甲醛含量

由表1可知,冰鲜鱿鱼、水发鱿鱼、鱿鱼丝中甲醛含量平均值分别为12.06、51.61、58.12mg/kg,中位值分别为2.50、1.74、6.98mg/kg。经统计学分析,鱿鱼丝中甲醛含量高于冰鲜鱿鱼,差异有统计学意义($P < 0.05$)。水发鱿鱼中甲醛的平均含量虽然高于冰鲜鱿鱼,但两者之间差异无统计学意义($P > 0.05$)。

如图1所示,本次调查冰鲜鱿鱼、水发鱿鱼和鱿鱼丝样品中甲醛含量低于10mg/kg的比例分别为73.6%、66.0%和58.3%,甲醛含量在10~100mg/kg范围内的样品所占比例分别为24.8%、19.1%和28.7%,差异不大;而>100mg/kg的样品所占比例则水发鱿鱼(14.9%)和鱿鱼丝(13.0%)明显高于冰鲜鱿鱼(1.6%)。

2.2.2 海虾和虾仁中甲醛含量

调查显示,海虾中甲醛含量范围为0.00~6.80mg/kg,平均值为0.31(LB)和0.77(HB)mg/kg,中位值为0.00(LB)和1.00(HB)mg/kg;虾仁中甲醛含量范围为0.00~111.00mg/kg,平均值为4.56(LB)和6.73(HB)mg/kg,中位值为0.00(LB)和1.70(HB)mg/kg(见表1)。经统计学分析,虾仁中

表 1 海产品及其制品中甲醛含量的检测结果 ($\bar{x} \pm s$)

Table 1 Results of formaldehyde content in seafood and its products

样品种类	样品/份	检出率 ^a /%	类型	范围/(mg/kg)	中位数/(mg/kg)	平均值/(mg/kg)
冰鲜鱿鱼	129	49.61 (64/129)	MB	0.06 ~ 172.00	2.50	12.06 ± 24.37
水发鱿鱼	47	57.45 (27/47)	MB	0.06 ~ 950.00	1.74	51.61 ± 155.16
鱿鱼丝	108	52.78 (57/108)	MB	0.625 ~ 899.00	6.98	58.12 ± 153.45
海虾	49	12.24 (6/49)	LB	0.00 ~ 6.80	0.00	0.31 ± 1.15
			UB	0.0012 ~ 6.80	1.00	0.77 ± 1.12
虾仁	117	23.08 (27/117)	LB	0.00 ~ 111.00	0.00	4.56 ± 15.10
			UB	0.12 ~ 111.00	1.70	6.73 ± 14.56
烤鱼片	80	42.50 (34/80)	MB	0.625 ~ 132.50	0.85	13.06 ± 25.61

注: a 表示如果检出率 $\geq 40\%$, 所有低于检出限的数据以 1/2 检出限计 (MB); 如果检出率 $< 40\%$, 则所有低于检出限的数据, 分别以 0 和检出限计算得出两个统计值: 低值 (LB) 和高值 (UB) [5]

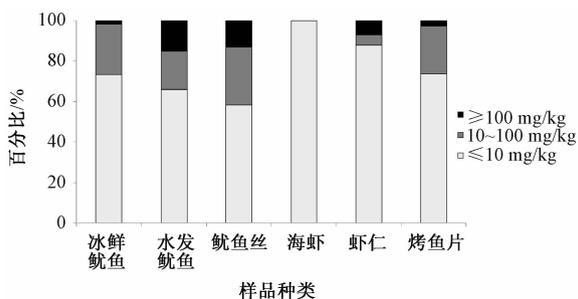


图 1 各种海产品及其制品中甲醛含量分布

Figure 1 Distribution of formaldehyde content in seafood and its products

甲醛含量高于海虾, 差异有统计学意义 ($P < 0.05$)。在含量分布上, 海虾样品的甲醛含量均低于 10 mg/kg, 而虾仁有 12.0% 的样品甲醛含量超过 10 mg/kg, 并且有 6.8% 在 100 mg/kg 以上, 见图 1。

2.2.3 烤鱼片中甲醛含量

在河北省的石家庄市、唐山市、秦皇岛市和沧州市四个地区共采集了 80 份烤鱼片样品, 其甲醛含量在 0.63 ~ 132.50 mg/kg 之间, 其平均含量为 13.06 mg/kg, 中位值为 0.85 mg/kg。经过统计, 有 73.8% 样品中甲醛含量低于 10 mg/kg, 说明大部分市场产品低于 10 mg/kg。但仍有 26.2% 样品的甲醛含量超过 10 mg/kg, 其中有 3.8% 的样品 ≥ 100 mg/kg。

2.3 鱿鱼丝和烤鱼片采样地点和样品产地甲醛含量的比较

对河北省采集的 88 份鱿鱼丝和 80 份烤鱼片的采样地点和样品产地进行比较, 结果显示, 超市采集的鱿鱼丝和烤鱼片中的甲醛含量均高于农贸市场采集的, 但差异无统计学意义 ($P > 0.05$)。从产地分析, 产自河北、山东的鱿鱼丝中甲醛含量低于辽宁和其他地区, 河北省与辽宁的鱿鱼丝中甲醛含量差异有统计学意义 ($P < 0.05$)。四个地区生产的烤鱼片中甲醛含量的差异均无统计学意义 ($P > 0.05$), 河北、辽宁和山东三地区之间含量基本相当, 其他省市的烤鱼片甲醛含量相对较低。

表 2 鱿鱼丝和烤鱼片采样地点和样品产地甲醛含量比较 ($\bar{x} \pm s$)

Table 2 Formaldehyde content of sampling sites and sample origin of shredded squid and grilled fillet

来源	鱿鱼丝		烤鱼片		
	样品/份	平均值/(mg/kg)	样品/份	平均值/(mg/kg)	
采样地点	超市	63	9.47 ± 17.04	57	15.57 ± 28.93
	农贸市场	25	5.11 ± 7.21	23	6.83 ± 12.94
	河北	41	3.42 ± 5.28	31	21.98 ± 3.95
样品产地	辽宁	11	16.37 ± 13.68	10	22.52 ± 14.19
	山东	24	8.45 ± 9.63	18	20.01 ± 37.82
	其他	12	16.80 ± 32.90	21	8.78 ± 20.61

2.4 各种海产品中甲醛含量与国内文献报道值对比

由表 3 可知, 冰鲜鱿鱼和水发鱿鱼调查的甲醛含量平均值和最大值均低于文献报道值, 特别是海虾, 其调查的甲醛含量平均值和最大值远低于报道值。而鱿鱼丝和虾仁调查的甲醛含量平均值均高于文献报道值, 最大值则远大于报道值。

表 3 各种海产品及其制品中甲醛含量与文献报道值对比 (mg/kg)

Table 3 Comparison formaldehyde content in different seafood and its products with published data

样品种类	调查含量平均值 (范围)	文献报道值 (范围) [6-9]	调查平均值/文献报道平均值
冰鲜鱿鱼	12.06 (0.06 ~ 172.00)	14.93 (0.25 ~ 321.49) ^a	0.81
水发鱿鱼	51.61 (0.06 ~ 950.00)	62.70 (c ~ 1 200)	0.82
鱿鱼丝	58.12 (0.625 ~ 899.00)	47.54 (1.12 ~ 266.18) ^a	1.22
海虾	0.77 (0.0012 ~ 6.80)	2.79 (0.25 ~ 82.65) ^a	0.28
虾仁	6.73 (0.12 ~ 111.00)	5.52 (4.21 ~ 6.85) ^b	1.22
烤鱼片	13.06 (0.625 ~ 132.50)	—	—

注: a 为乙酰丙酮分光光度法; b 为高效液相色谱法; c 为无最低值; — 为没有具体值

3 讨论

海产品及其制品中甲醛的来源主要有以下几个方面: ①天然存在的甲醛。各种食品中均含有一定量的甲醛, 甲醛也广泛存在于一些海产品及其制品中。研究表明 [10-11], 动物体腐败过程中甲醛可与三甲胺、二甲胺同时产生, 是一种自身代谢产物, 是某些氨基酸生物合成所必需的前体物质。一些海

产品中甲醛本底含量很高,如鳕鱼、鱿鱼中含量可达 $41\text{ mg/kg}^{[12]}$;另有报道冻鳕鱼中甲醛含量最高可达 $200\text{ mg/kg}^{[13]}$ 。②食品加工、贮藏过程中自然产生。一些海产品在加工和贮藏过程中,可自身产生甲醛,甲醛的含量是随着加工条件、贮藏条件以及时间的变化处于变化状态^[14]。③食品容器和食品原辅料的污染以及环境污染可造成海产品中甲醛残留。④人为添加。一些不法商贩和生产厂家利用甲醛的防腐、增加韧性等特性,在海产品及其制品中特别是水发产品中添加甲醛。

本文对6种常见海产品及其制品中甲醛含量进行了调查和检测,均检出了甲醛,其中水发鱿鱼检出率高达 57.45% ($27/47$),结果表明甲醛在海产品及其制品中是普遍存在的,是海产品及其制品的自然属性。海产品自身代谢可以产生甲醛,而且不同种类海产品及其制品中甲醛含量不同且差别较大,海虾中甲醛含量相对较低,而其它5种海产品及其制品甲醛含量相对较高。所以不能仅仅以海产品中检出了甲醛,就一律认为是人为添加的。储存环境、时间、温度以及加工工艺、原料、时间和温度等因素也均可能造成食品中甲醛天然含量升高^[14],因此目前对海产品及其制品中甲醛本底含量情况仍不清楚,难以单纯通过检测界定是否人为违禁加入甲醛。

加工海产品及其制品中甲醛含量高于其原料食品,如鱿鱼丝中甲醛含量明显高于冰鲜鱿鱼、虾仁中甲醛含量明显高于海虾中甲醛含量等,这可能是由于加工、贮存过程中受加热、高温、长时间贮存等因素造成,但也不能排除人为添加的可能。特别是鱿鱼丝、水发鱿鱼和虾仁等水产制品中甲醛含量高于 100 mg/kg 的样品比例明显高于原料样品的现象提示存在人为添加的可能性较高。因此对于甲醛含量超过 100 mg/kg ,尤其是超过 200 mg/kg 的产品,应引起更多的重视。

除此之外,不同的文献报道的海产品及其制品中的甲醛含量不同,且不同产地的海产品及其制品之间也存在一定的差异,这种差异可能是由于具体的样品种类、样本含量以及检测方法等不同所导致,也可能由于产地的自然条件与加工工艺的影响。

鉴于以上海产品及其制品中甲醛含量的特

点,建议针对海产品及其制品开展储藏和正常加工过程中甲醛含量消长规律的研究,探索其内源性甲醛生成机理;加强新指标和新方法的研究和应用,如根据海产品中甲醛和二胺含量的关系判断是否有人为添加甲醛的可能,从而有助于建立海产品及其制品中甲醛含量的本底水平,有力打击违法添加行为。

(志谢 感谢辽宁、河北、山东、浙江、福建、广东、广西省疾病预防控制中心和北京市疾病预防控制中心对于采样和检测工作的大力支持)

参考文献

- [1] 中华人民共和国卫生部. 关于印发《食品中可能违法添加的非食用物质和易滥用的食品添加剂品种名单(第一批)》的通知[Z]. 2008.
- [2] IARS/WHO. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to human volume 88: formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxy-2-propanol[R]. Geneva: World Health Organization, 2006.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. SN/T 1547—2011 进出口食品中甲醛的测定 液相色谱法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- [4] 梁春穗, 罗建波. 食品安全风险监测工作手册[M]. 北京: 中国标准出版社, 2012.
- [5] 王绪卿, 吴永宁, 陈君石. 食品污染监测低水平数据处理问题[J]. 中国预防医学杂志, 2002, 36(4): 278-279.
- [6] 靳肖. 鱿鱼丝甲醛产生的化学机制、残留变化与控制研究[D]. 山东: 中国海洋大学, 2010.
- [7] 李洁, 张磊, 徐晨. 水发产品中甲醛的危险性评估[J]. 上海预防医学杂志, 2006, 18(4): 174-176.
- [8] 段文佳, 周德庆, 张瑞玲. 鲜活水产品中甲醛本底含量状况调查[J]. 中国农学通报, 2011, 27(3): 383-390.
- [9] 郑斌, 陈伟斌, 徐晓林, 等. 常见水产品中甲醛的天然含量及风险评估[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2007, 26(1): 6-11.
- [10] Phillipy B Q, Hultin H O. Distribution and some characteristics of trimethylamine-n-oxide (TMAO) demethylase activity of red hake muscle[J]. Food Biochem, 1993, 17(4): 235-250.
- [11] Leblanc E L, Leblanc R J. Effect of frozen storage temperature on free and bound formaldehyde content of cod fillets[J]. Food Processing and Preservation, 1988, 12(2): 95-113.
- [12] Rodriguez. Studies on the principal degradation products of trimethylamine oxide in four species of refrigerated fish[J]. Food and Feed Chemistry, 1997, 288: 131-135.
- [13] 马敬军, 周德庆. 水产品中甲醛本底含量与产生机理的研究[J]. 海洋水产研究, 2004, 25(4): 85.
- [14] 朱军莉, 励建荣. 鱿鱼及其制品加工贮存过程中甲醛的消长规律研究[J]. 食品科学, 2010, 31(5): 14-17.