

## 鲜活水产品中甲醛本底含量状况调查

段文佳<sup>1,2</sup>,周德庆<sup>1</sup>,张瑞玲<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>中国水产科学研究院黄海水产研究所,山东青岛 266071;

<sup>2</sup>中国海洋大学食品科学与工程学院,山东青岛 266003;

<sup>3</sup>青岛农业大学食品科学与工程学院,山东青岛 266109)

**摘要:**通过对鲜活水产品中甲醛本底含量的调查研究,为水产品质量安全的管理监督提供科学依据。运用乙酰丙酮分光光度法,先后对12种314个淡水鱼类样品、19种356个海水鱼类样品、9种147个虾蟹类样品、5种137个贝类样品和4种59个头足类样品共计1013个鲜活水产样品中本底甲醛含量进行了测定。研究表明,多数鲜活水产品中甲醛的本底含量处于低端水平;在调查的49个水产品样品种类中,龙头鱼、鳙、中国枪乌贼、口虾蛄、梭子蟹等种类甲醛本底含量较高;淡水鱼类样品中的罗非鱼甲醛含量要显著高于其它种类的淡水鱼类( $P<0.05$ );不同类型的水产品之间甲醛含量也存在一定差异( $P<0.05$ ),具体表现为海水鱼类样品中甲醛含量最高,其次为头足类样品、甲壳类样品和贝类样品,淡水鱼类样品中甲醛含量最低。

**关键词:**甲醛;水产品;本底含量

中图分类号:TS201.6

文献标志码:A

论文编号:2010-3685

### Investigation of Background Concentration of Formaldehyde in Fresh Fishery Products

Duan Wenjia<sup>1,2</sup>, Zhou Deqing<sup>1</sup>, Zhang Ruiling<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Yellow Sea Fishery Research Institute, Chinese Academy of Fishery Science, Qingdao Shandong 266071;

<sup>2</sup>College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong 266003;

<sup>3</sup>College of Food Science and Technology, Qingdao Agricultural University, Qingdao Shandong 266109)

**Abstract:** In order to provide scientific basis for the management and supervision of fishery products' safety, the background concentrations of formaldehyde in various fresh fishery products were investigated. The concentration of formaldehyde in 1013 fishery product samples, which including 314 samples of 12 species of freshwater fishes, 356 samples of 19 species of marine fishes, 147 samples of 9 species of crustaceans, 137 samples of 5 species of shellfish and 59 samples of 4 species of cephalopods, were determined by acetylacetone spectrophotometric method. The results showed that most fresh fishery product samples have low formaldehyde contentration. In the survey of 49 species, bombay duck (*Hacpodon neheceus*), cod (*Cadous macrocephalus*, *Theragra chalcogramma* and *Micomesistius poutassou*), squid (*Loligo chinensis*), squill (*Oratosquilla*) and swimming crab (*Portunus trituberculatus* and *Portunus pelagicus*) had higher levels of formaldehyde in the background. While formaldehyde content in tilapia seemed to be significantly higher than other freshwater fish species ( $P<0.05$ ). Significant differences on types showed that the formaldehyde conertration in marine fish samples were great, followed by samples of cephalopods, crustaceans and shellfish, however, samples of freshwater fish was in the lowest formaldehyde content ( $P<0.05$ ).

**Key words:** formaldehyde; fishery products; background concentration

**基金项目:**质检公益性行业科研专项(200810842)。

**第一作者简介:**段文佳,女,1986,山东青岛,硕士研究生,研究方向为水产品质量安全。通信地址:266000 青岛市南京路106号 黄海水产研究所食品工程与营养研究室,E-mail: wenjiaduan1122@163.com。

**通讯作者:**周德庆,男,1962,山东,研究员,博士,研究方向为水产品加工与质量安全。通信地址:266000 青岛市南京路106号 黄海水产研究所食品工程与营养研究室,Tel: 0532-85819337,E-mail: zhoudq@ysfri.ac.cn。

**收稿日期:**2010-12-21,修回日期:2011-01-05。

## 0 引言

甲醛在室温下是一种无色、易挥发、有强烈刺激性且易聚合的易燃气体,市面上最为常见的形式是30%~50%的甲醛水溶液<sup>[1]</sup>。甲醛是分布最广的羰基化合物,具有较高毒性。2006年世界卫生组织下属的国际癌症研究局(IARC)正式公布甲醛是人类致癌物(A1类)<sup>[2]</sup>。美国环境保护署(EPA)建议的甲醛推荐剂量(RfD)为0.2 mg/(kg·天)<sup>[3]</sup>,在中国有毒化学物品控制名单中,甲醛高居第二位<sup>[4]</sup>。食品中甲醛的分为外源性甲醛和内源性甲醛两种。食品外源性甲醛的主要污染途径是加工、运输和销售过程中的人为不正当使用,严重危害着广大消费者的身体健康,也是食品中甲醛污染问题成为公共卫生关注焦点的主要原因。另外,生物在代谢过程中都会生成少量内源性甲醛,其自然存在于多种食物中,包括蔬菜和水果(3.3~17.3 mg/kg)、肉类(5.7~20 mg/kg)、乳及乳制品(1.0~3.3 mg/kg)和鱼类(1.0~98 mg/kg)等<sup>[1]</sup>。

在水产品中甲醛作为一种代谢中间产物而普遍存在,其本底含量因水产品的生物学类别而异。国内外学者的调查研究发现,龙头鱼、鳕鱼、鱿鱼等水产品中均含有较高本底水平的内源性甲醛,甲醛本底含量高者接近300 mg/kg<sup>[5-7]</sup>。水产品中的内源性甲醛会与蛋白质发生反应,继而造成水产品的蛋白质变性和组织变硬,影响水产品的感官性状<sup>[8]</sup>。尽管这部分甲醛是自然存在于食品中的,但是对于消费者身体健康仍然存在潜在的风险。1985年意大利卫生部门制订了鳕鱼和甲壳类水产品中甲醛的限量标准,分别为60 mg/kg和10 mg/kg。然而,中国现行甲醛限量标准缺乏科学性和实用性,且在水产品质量安全实际监管中难以执行,因而亟需对水产品中甲醛的本底含量进行系统的、针对性的科学研究,从而为水产品质量安全监管和标准化工作提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

综合考虑水产品的产量、居民日常食用习惯及市场消费情况等方面因素,共选取了49类水产品作为研究对象。从2008年10月至2010年10月,在中国沿海诸省及湖北、湖南、安徽、江西等水产业较为发达的内陆省份随机采样,样品采集地点包括水产品批发市场、农贸市场、超市、饭店、海港、码头、养殖基地等,共计采集了1013个样品,其中包括12种314个淡水鱼类样品、19种356个海水鱼类样品、9种147个虾蟹类样品(5种86个虾类样品和4种61个蟹类样品)、5种137个贝类样品和4种59个头足类样品。

样品的采集方法参照《水产品抽样方法》(SC/T 3016-2004)规定执行,样品采集后,装入洁净的聚乙烯塑料袋中,并在采集当天用保温箱(内放冰块)运回实验室,存放于-20℃冷冻保存待用。

### 1.2 化学试剂

10%(V/V)磷酸溶液;5 μg/mL 甲醛标准溶液(采用碘量法标定);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,贮存于棕色瓶,在冰箱冷藏条件下可保存一个月。所用化学试剂符合GB/T 602要求,实验用水符合GB/T 6682要求。

### 1.3 仪器与设备

可见分光光度计:上海精密科学仪器有限公司,723A;电子天平:西法赛多利斯公司,BP2215型;涡旋混合器:上海医大仪器厂,XW-80A型;KDM型可控调温电热套:中国郵城仪器有限公司,1000 mL;匀浆机:飞利浦公司。

### 1.4 检测方法

依据《水产品中甲醛的测定》(SC/T 3025-2006)中的乙酰丙酮分光光度法对各种水产品中的甲醛进行测定,样品中甲醛的检出限为0.50 mg/kg。对未检出的样品,甲醛含量取0和检出限的平均值,即以0.25 mg/kg计算<sup>[9-10]</sup>。

### 1.5 数据统计分析

采用Excel 2003进行数据的基本处理,采用SPSS16.0进行非参检验等统计分析,置信水平为 $P=0.05$ 。

## 2 结果与分析

此实验共对49个种类1013个水产样品进行了肌肉组织或软组织内甲醛含量的测定,如表1所示,初步获得了49类水产品中甲醛本底含量的范围。在所有样品中,甲醛含量的范围为0.25~321.49 mg/kg,中位值为0.25 mg/kg,平均值为6.31 mg/kg,中位值远低于平均值,表明多数水产品中甲醛的本底含量处于低端水平。25百分位点、50百分位点、75百分位点、90百分位点和95百分位点甲醛含量分别为0.25 mg/kg、0.25 mg/kg、1.66 mg/kg、4.63 mg/kg和22.78 mg/kg。

### 2.1 淡水鱼类样品中甲醛含量

淡水鱼类样品中甲醛含量的范围为0.25~7.60 mg/kg,中位值为0.25 mg/kg,平均值为0.47 mg/kg,75百分位点和95百分位点甲醛含量分别为0.25 mg/kg和1.52 mg/kg。

对13种淡水鱼类中的甲醛含量进行分析,其箱形图如图1。经Kruskal-Wallis多独立样本非参数检验,

表1 各种水产品中的甲醛含量

| 水产品种类          | 样本量  | 水产品中甲醛含量/(mg/kg wt) |        |        |       | 水产品种类           | 样本量 | 水产品中甲醛含量/(mg/kg wt) |      |       |       |
|----------------|------|---------------------|--------|--------|-------|-----------------|-----|---------------------|------|-------|-------|
|                |      | 范围                  | 中值     | 平均值    | 标准差   |                 |     | 范围                  | 中值   | 平均值   | 标准差   |
| 鲤              | 70   | 0.25~2.96           | 0.25   | 0.44   | 0.48  | 蓝点马鲛            | 8   | 0.25~3.44           | 0.82 | 1.31  | 1.14  |
| 草鱼             | 55   | 0.25~1.59           | 0.25   | 0.34   | 0.27  | 鲎               | 7   | 0.25~6.23           | 1.36 | 2.49  | 2.24  |
| 鲫              | 32   | 0.25~1.30           | 0.25   | 0.33   | 0.22  | 鮫鮫              | 7   | 0.25~2.30           | 0.25 | 0.83  | 0.81  |
| 鳊              | 40   | 0.25~1.96           | 0.25   | 0.37   | 0.34  | 海水鱼类            | 356 | 0.25~277.98         | 0.64 | 13.43 | 41.35 |
| 罗非鱼            | 28   | 0.25~7.60           | 0.83   | 1.17   | 1.49  | 中国枪乌贼           | 32  | 0.25~321.49         | 2.10 | 17.02 | 57.49 |
| 鳊              | 18   | 0.25~1.83           | 0.25   | 0.46   | 0.40  | 日本枪乌贼           | 9   | 0.25~27.15          | 1.41 | 4.90  | 8.59  |
| 乌鳢             | 23   | 0.25~2.60           | 0.25   | 0.44   | 0.52  | 章鱼 <sup>e</sup> | 11  | 0.25~2.37           | 0.25 | 0.74  | 0.70  |
| 团头鲂            | 15   | 0.25~0.58           | 0.25   | 0.27   | 0.08  | 太平洋褶柔鱼          | 7   | 0.25~9.39           | 5.34 | 4.22  | 3.45  |
| 斑点叉尾鮰          | 11   | 0.25                | 0.25   | 0.25   | 0.00  | 头足类             | 59  | 0.25~321.49         | 1.40 | 10.62 | 42.77 |
| 梭鲈             | 9    | 0.25~2.72           | 0.25   | 0.91   | 0.96  | 南美白对虾           | 49  | 0.25~13.36          | 0.25 | 1.19  | 2.39  |
| 鲢              | 7    | 0.25~1.29           | 0.25   | 0.40   | 0.39  | 鹰爪虾             | 7   | 1.41~3.97           | 2.40 | 2.48  | 0.95  |
| 黄鳝             | 6    | 0.25~1.36           | 0.25   | 0.44   | 0.45  | 日本对虾            | 12  | 0.25~3.08           | 1.04 | 1.08  | 0.72  |
| 淡水鱼            | 314  | 0.25~7.60           | 0.25   | 0.47   | 0.63  | 中国对虾            | 10  | 0.25~2.80           | 0.65 | 0.80  | 0.75  |
| 大黄鱼            | 46   | 0.25~59.00          | 1.76   | 8.87   | 14.78 | 口虾蛄             | 8   | 0.25~82.65          | 2.32 | 17.91 | 31.31 |
| 小黄鱼            | 24   | 0.25~3.27           | 1.11   | 1.22   | 0.89  | 虾类              | 86  | 0.25~82.65          | 0.81 | 2.79  | 10.39 |
| 带鱼             | 16   | 0.25~105.60         | 1.98   | 8.97   | 25.97 | 梭子蟹             | 28  | 0.25~79.15          | 3.23 | 8.92  | 17.14 |
| 鳕 <sup>a</sup> | 16   | 0.25~275.39         | 98.95  | 111.25 | 76.84 | 锯缘青蟹            | 6   | 0.25~6.44           | 0.69 | 1.67  | 2.40  |
| 龙头鱼            | 17   | 2.40~277.98         | 141.62 | 124.02 | 75.61 | 日本蟳             | 6   | 0.25                | 0.25 | 0.25  | 0.00  |
| 鲳 <sup>b</sup> | 16   | 0.25~5.87           | 0.60   | 1.36   | 1.65  | 中华绒螯蟹           | 21  | 0.25~10.30          | 0.61 | 1.39  | 2.28  |
| 海鳗             | 10   | 0.25~3.70           | 0.25   | 0.86   | 1.15  | 蟹类              | 61  | 0.25~79.15          | 0.93 | 4.76  | 12.22 |
| 鲷 <sup>c</sup> | 29   | 0.25~7.08           | 1.02   | 1.32   | 1.64  | 甲壳类             | 147 | 0.25~82.65          | 0.84 | 3.61  | 11.19 |
| 大菱鲆            | 87   | 0.25~29.39          | 0.25   | 0.90   | 3.19  | 牡蛎 <sup>f</sup> | 34  | 0.25~3.92           | 1.64 | 1.52  | 1.03  |
| 褐牙鲆            | 12   | 0.25~2.90           | 0.25   | 0.57   | 0.77  | 蛤 <sup>g</sup>  | 40  | 0.25~4.28           | 0.66 | 1.08  | 1.12  |
| 许氏平鲉           | 10   | 0.25~2.91           | 0.25   | 0.86   | 0.91  | 扇贝 <sup>h</sup> | 20  | 0.25~26.15          | 2.64 | 5.89  | 7.48  |
| 海鲈             | 20   | 0.25~0.92           | 0.25   | 0.33   | 0.21  | 蛭 <sup>i</sup>  | 20  | 0.25~6.58           | 0.79 | 1.69  | 2.02  |
| 鲈 <sup>d</sup> | 13   | 0.25~10.00          | 0.25   | 1.52   | 2.72  | 贻贝              | 23  | 0.25~6.85           | 2.44 | 2.52  | 1.34  |
| 马面鲀            | 10   | 0.25~3.42           | 1.01   | 1.15   | 0.89  | 贝类              | 137 | 0.25~26.15          | 1.52 | 2.22  | 3.44  |
| 大泷六线鱼          | 8    | 0.25~72.90          | 0.25   | 9.54   | 25.60 |                 |     |                     |      |       |       |
| 总计             | 1013 | 0.25~321.49         | 0.25   | 6.31   | 27.52 |                 |     |                     |      |       |       |

注:a. 大头鳕、狭鳕和蓝鳕;b. 银鲳、刺鲳;c. 真鲷、黑鲷;d. 角木叶鲈、高眼鲈;e. 长蛸、短蛸;f. 大连湾牡蛎、长牡蛎;g. 菲律宾蛤仔、四角蛤蜊和文蛤;h. 栉孔扇贝、虾夷扇贝;i. 缢蛭和竹蛭。

不同种类的淡水鱼类中甲醛含量也存在一定差异( $P=0.000<0.05$ ),其中罗非鱼中甲醛含量最高,中值达到0.83 mg/kg,均值为1.17 mg/kg,均高于其它种类的淡水鱼类。

## 2.2 海水鱼类样品中甲醛含量

海水鱼类样品中甲醛含量范围为0.25~277.98 mg/kg,中位值为0.64 mg/kg,平均值为13.43 mg/kg,75百分位点、90百分位点和95百分位点甲醛含量分别为2.16 mg/kg、33.90 mg/kg和107.04 mg/kg。

经Kruskal-Wallis多独立样本非参数检验,不同种类海水鱼类中甲醛含量存在显著差异( $P=0.000<0.05$ ),19种海水鱼类中龙头鱼的甲醛含量最高,其平均值为124.02 mg/kg,其次为鳕鱼,平均值为111.25 mg/kg(如图2)。龙头鱼和鳕鱼是甲醛本底含量较高的海水鱼类品种,这与国内外的报道一致<sup>[5-7]</sup>。

## 2.3 头足类样品中甲醛含量

头足类样品中甲醛含量范围为0.25~321.49 mg/kg,中位值为1.40 mg/kg,平均值为10.62 mg/kg,25百分位

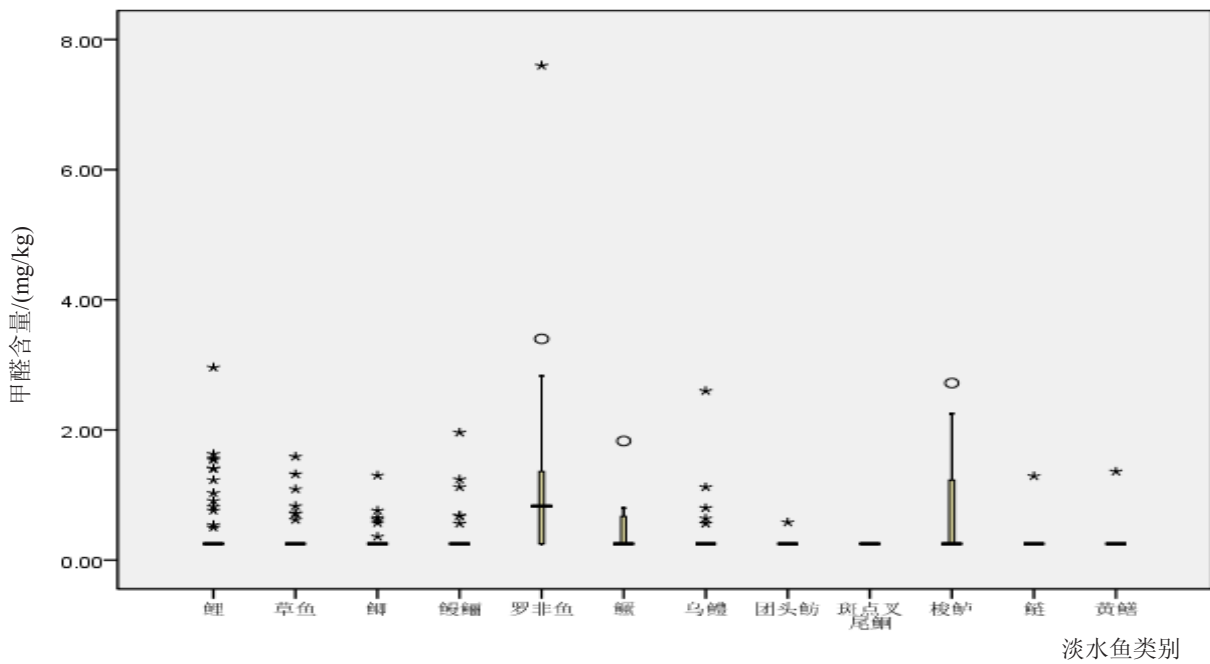


图1 不同种类淡水鱼类中甲醛含量对比图

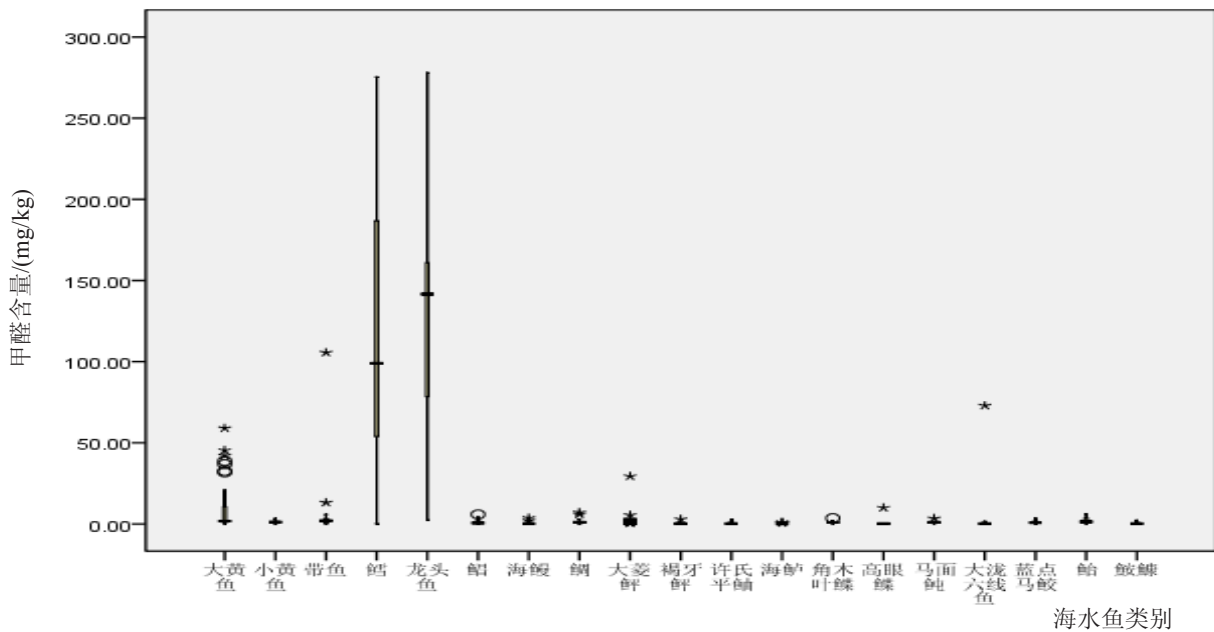


图2 不同海水鱼类中甲醛含量对比图

点、50百分位点、75百分位点、90百分位点和95百分位点甲醛含量分别为 0.50 mg/kg、1.40 mg/kg、5.15 mg/kg、9.39 mg/kg和 57.32 mg/kg。

对头足类样品中甲醛含量进行分析,其箱形图如图3。经Kruskal-Wallis多独立样本非参数检验,不同种类的头足类样品中甲醛含量存在显著差异( $P=0.025<0.05$ ),章鱼中的甲醛含量最低,甲醛含量范围为 0.25~2.37 mg/kg,中位值为 0.25 mg/kg,均值为 0.74 mg/kg;中国枪乌贼中甲醛含量最高,甲醛含量范

围为 0.25~321.49 mg/kg,中位值为 2.10 mg/kg,均值为 17.02 mg/kg。

#### 2.4 虾类和蟹类样品中甲醛含量

虾类样品中甲醛含量范围为 0.25~82.65 mg/kg,中位值为 0.81 mg/kg,平均值为 2.79 mg/kg,50百分位点、75百分位点、90百分位点和95百分位点甲醛含量分别为 0.81 mg/kg、1.40 mg/kg、3.40 mg/kg和 8.21 mg/kg。蟹类样品中甲醛含量范围为 0.25~79.15 mg/kg,中位值为 0.93 mg/kg,平均值为 4.76 mg/kg,50百分位点、75

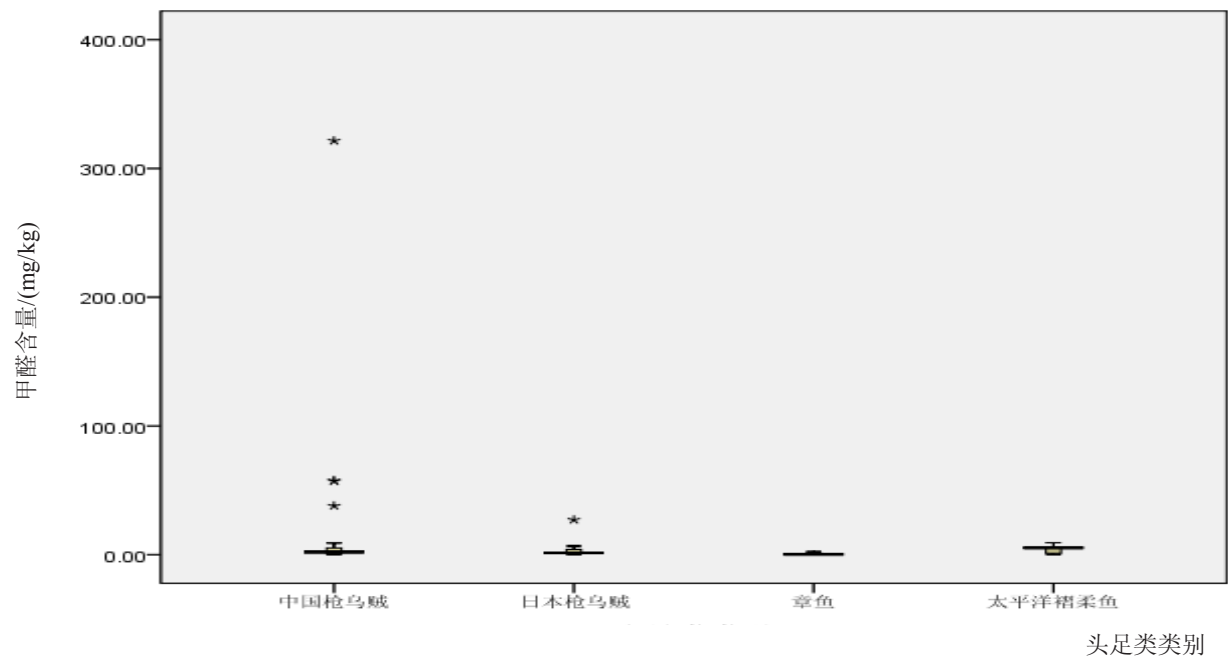


图3 不同头足类样品中甲醛含量对比图

百分位点、90百分位点和95百分位点甲醛含量分别为0.93 mg/kg、3.97 mg/kg、9.99 mg/kg和31.65 mg/kg。

对5个种类的虾类样品中甲醛含量进行分析,其箱形图如图4。经Kruskal-Wallis多独立样本非参数检验,不同种类的虾类中甲醛含量存在显著差异( $P=0.000<0.05$ ),其中口虾蛄中甲醛含量最高,均值为17.91 mg/kg。对4个种类的蟹类样品中甲醛含量进行分析,其箱形图如图5。经Kruskal-Wallis多独立样本非参数检验,不同种类蟹类中甲醛含量存在

显著差异( $P=0.001<0.05$ ),其中梭子蟹中甲醛含量最高,含量范围为0.25~79.15 mg/kg,平均值为8.92 mg/kg,中位值为3.23 mg/kg;其次为锯缘青蟹,甲醛含量范围为0.25~6.44 mg/kg,平均值为1.67 mg/kg,中位值为0.69 mg/kg;中华绒螯蟹甲醛含量范围为0.25~10.30 mg/kg,平均值为1.39 mg/kg,中位值为0.61 mg/kg;日本蟳样品中甲醛含量最低,所测样品中均未检出。对虾类和蟹类样品中甲醛含量差异用两个独立样本的Mann-Whitney U非参数检

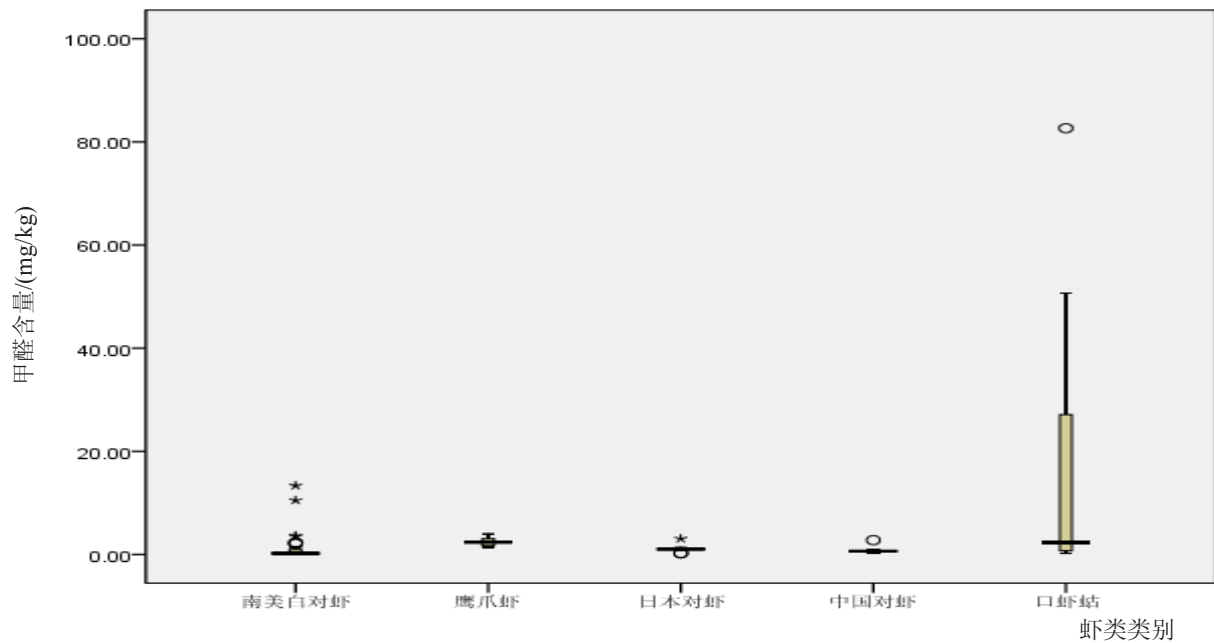


图4 不同虾类样品中甲醛含量对比图

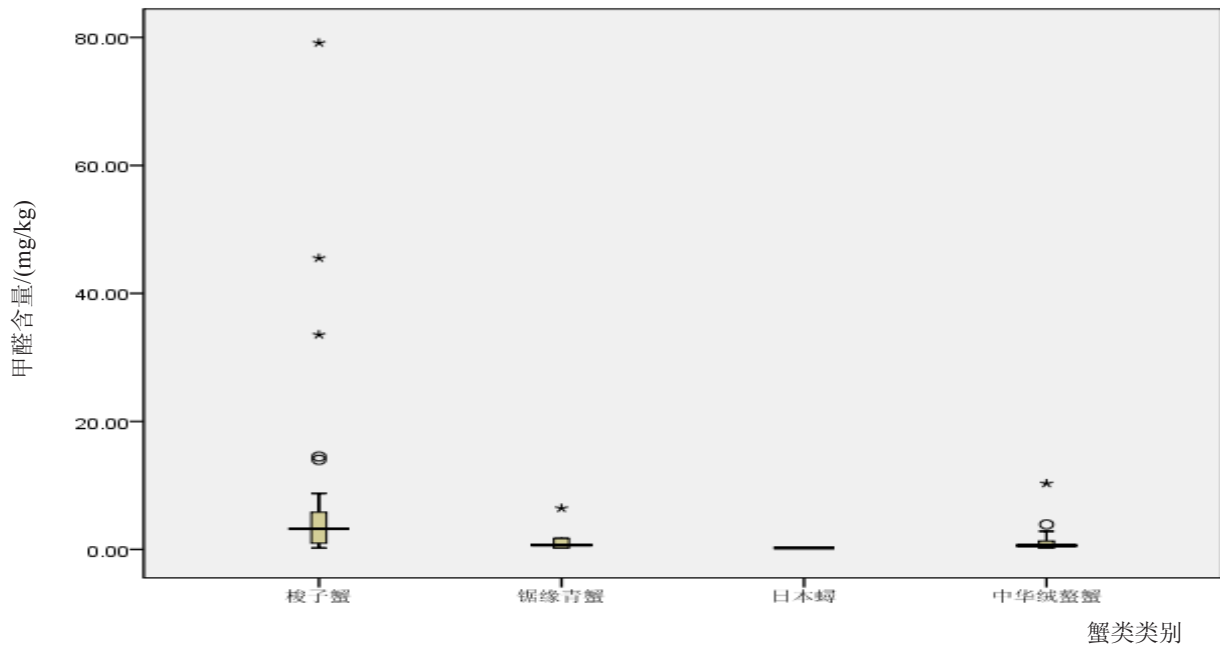


图5 不同蟹类样品中甲醛含量对比图

验,得知虾类和蟹类样品中甲醛含量不存在显著差异 ( $P=0.163 > 0.05$ ),将其合并为一类即甲壳类。甲壳类样品中甲醛含量范围为 0.25~82.65 mg/kg,中位值为 0.84 mg/kg,平均值为 3.61 mg/kg,25 百分位点、50 百分位点、75 百分位点、90 百分位点和 95 百分位点甲醛含量分别为 0.25 mg/kg、0.84 mg/kg、2.32 mg/kg、4.86 mg/kg 和 13.75 mg/kg。

### 2.5 贝类样品中甲醛含量

贝类样品中甲醛含量范围为 0.25~26.15 mg/kg,中位值为 1.52 mg/kg,平均值为 2.22 mg/kg,75 百分位点、

90 百分位点和 95 百分位点甲醛含量分别为 2.56 mg/kg、4.27 mg/kg 和 6.82 mg/kg。

对 5 种贝类样品中甲醛含量进行分析,箱形图如图 6。经 Kruskal-Wallis 多独立样本非参数检验,不同种类的贝类样品中甲醛含量存在显著差异 ( $P=0.000 < 0.05$ ),扇贝和贻贝样品较牡蛎、蛭和蛤样品中甲醛本底含量较高,其甲醛含量范围分别为 0.25~26.15 mg/kg、0.25~6.85 mg/kg,中位值分别为 2.64 mg/kg、2.44 mg/kg。

### 2.6 不同种类水产样品中甲醛含量比较

由于虾类和蟹类样品中甲醛含量不存在显著差

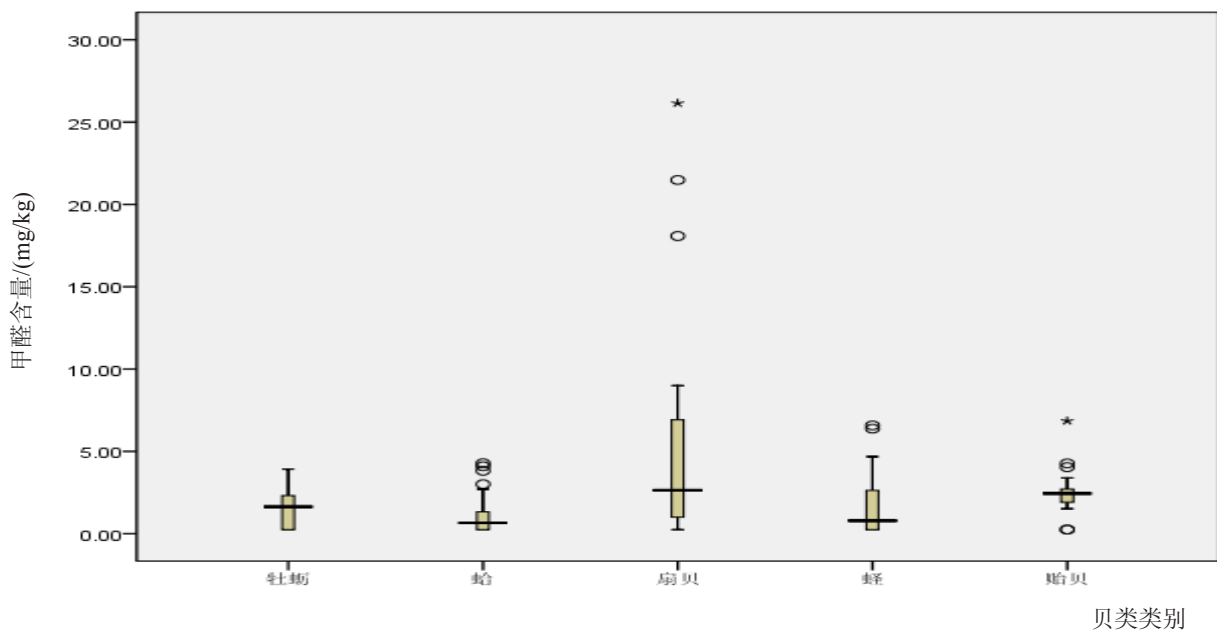


图6 不同贝类样品中甲醛含量对比图

异,因而将其并为一类即甲壳类,对淡水鱼类、海水鱼类、甲壳类、头足类和贝类5个种类的鲜活水产样品中的甲醛含量进行分析,各类水产品中甲醛的含量有一定差异(如图7)。经Kruskal-Wallis多独立样本非参数检验,不同类型的水产品中甲醛含量存在显著差异( $P=0.000<0.05$ ),淡水鱼类(均值为0.47 mg/kg)中的甲

醛含量显著低于海水鱼类、头足类、甲壳类和贝类,而在海水鱼类、头足类、甲壳类和贝类中均含有较高水平的本底甲醛含量,均值分别为13.43、10.62、3.61、2.22 mg/kg,且都高于检出限。按甲醛含量由高到低分别为海水鱼类样品、头足类样品、甲壳类样品、贝类样品和淡水鱼类样品。

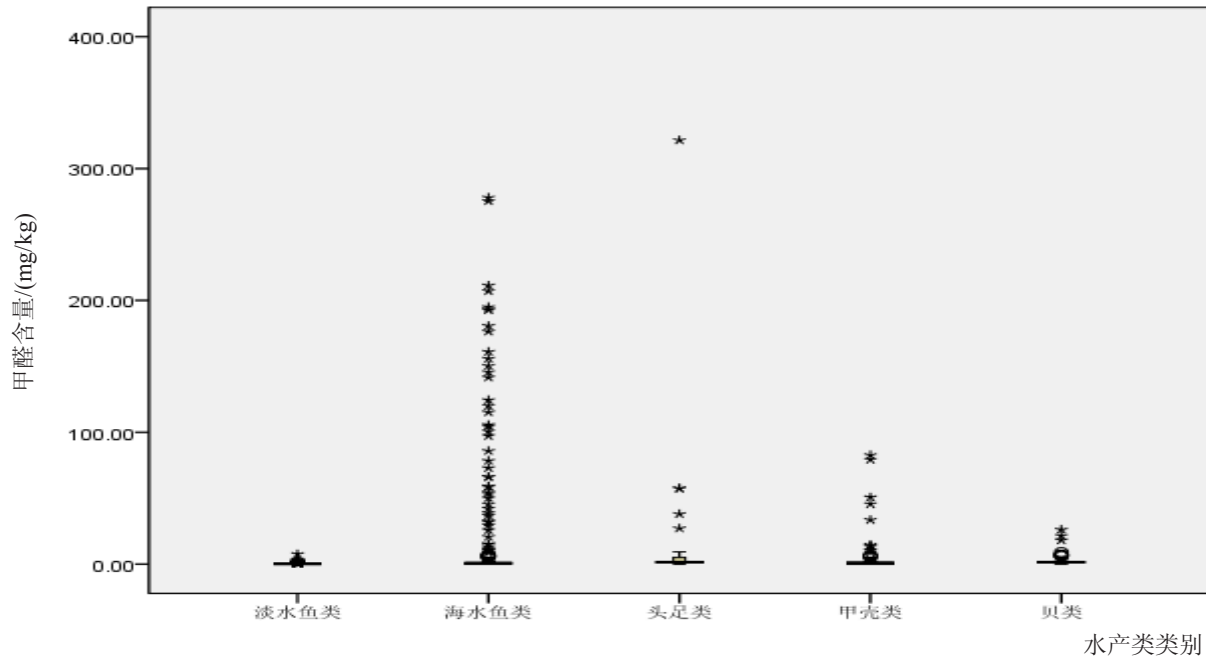


图7 不同水产品种类中甲醛含量对比图

### 3 结论与讨论

此研究无论从样品来源还是样品的种类、数量等均具有一定的代表性,获得了49种水产品中甲醛本底含量范围(见表1),对水产品中甲醛的安全监测工作具有一定的科学指导作用。研究结果表明海水鱼类、贝类、甲壳类、头足类中普遍存在着一定本底含量的内源性甲醛,在测定的1013个样品中,有525个样品未检出甲醛( $<0.50$  mg/kg),甲醛平均含量为6.31 mg/kg,因而多数水产品中甲醛的本底含量处于低端水平。经Kruskal-Wallis多独立样本非参数检验,不同类型的水产品之间甲醛含量也存在一定差异( $P<0.05$ ),具体表现为海水鱼类样品中甲醛含量最高,其次为头足类样品、甲壳类样品和贝类样品,淡水鱼类样品中甲醛含量最低,总体上海水动物的甲醛本底含量要显著高于淡水动物,龙头鱼和鳕鱼科等海水鱼类中甲醛本底含量显著高于此次调查研究的其它种类水产品,均值分别达到了124.02 mg/kg和111.25 mg/kg,中国枪乌贼、口虾蛄和梭子蟹样品中甲醛本底含量也较高。究其原因可能与氧化三甲胺(TMAO)、氧化三甲胺酶(TMAOase)在不同水产品中的分布不同有关。

水产品中内源性甲醛主要前体物质是氧化三甲胺(TMAO)<sup>[11-12]</sup>,其可在内源性氧化三甲胺酶和微生物作用下,脱甲基生成二甲胺和甲醛<sup>[13]</sup>。一般来说,TMAO随着年龄的增加和盐度的提高而提高,一般海水鱼比淡水鱼含量丰富<sup>[14]</sup>。氧化三甲胺广泛存在于海产动物组织中,海洋板鳃鱼类、硬骨鱼类和头足类中都富含TMAO,虾、蟹中含量也较多,贝类中也有含有一定量TMAO的种类,如扇贝,而淡水鱼中含量则极微,但也有罗非鱼等种类仍然具有自我合成TMAO的生物学特性<sup>[15-17]</sup>。据Uffe Anthoni<sup>[18]</sup>等人的实验研究,罗非鱼仍具有从日粮中前体物合成氧化三甲胺的能力,肌肉中也含有较高水平的TMAO,这在其它种类的淡水鱼类中是不常见的。而TMAOase也广泛分布于海产动物组织中,而在淡水动物中则没有TMAOase,即使存在含量也是极微的<sup>[19]</sup>。据国内外报道,鳕鱼类体内TMAOase活性很高<sup>[20]</sup>,在龙头鱼、贝类、褐虾以及长舌鲷中也发现了TMAOase活性<sup>[21-22]</sup>。因而,罗非鱼较其它淡水鱼类含相对较高水平的TMAO,故其甲醛本底含量要显著高于其它种类的淡水鱼类,但作为淡水鱼类因缺乏TMAOase其甲醛本底含量较鳕鱼科鱼类和

龙头鱼等海水鱼类品种仍然较低,淡水鱼类总体上内源性甲醛含量都处于较低水平,而内源性甲醛在海水鱼类、贝类、甲壳类和头足类中则普遍存在。

### 参考文献

- [1] WHO(World Health Organization). Formaldehyde, Environmental Health Criteria. Geneva: WHO, 1989.
- [2] IARC/WHO. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Human Volume 88: Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol. Geneva: World Health Organization, 2006.
- [3] US Environmental Protection Agency (EPA). Integrated Risk Information System (IRIS) on Formaldehyde, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development. Washington, DC: EPA,1999.
- [4] 庚晋,周洁.甲醛污染的危害、来源及预防[J].建材产品与应用, 2002,5:49-51.
- [5] 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.
- [6] 柳淑芳,杜永芳,朱文慧,等.食用鱼类甲醛本底含量研究初报[J].海洋水产研究,2005,26(6):77-81.
- [7] F. Bianchi, M. Careri, M. Musci, A. Mangia. Fish and food safety: Determination of formaldehyde in 12 fish species by SPME extraction and GC-MS analysis. 2007, 100:1049-1053.
- [8] Sotelo C G, Pineiro C, Perez-Martin R I. Denaturation of fish proteins during frozen storage: role of formaldehyde[J]. Lebensmittel Untersuchung und Forschung,1995,200:14-23.
- [9] Tolerance reassessment advisory committee. Regulating risk from undetected residues in food. Washington DC, USA: Office of pesticide programs. Environmental Protection Agency, 1998.
- [10] GEMS/Food-WHO. Reliable evaluation of low-level contaminant of food, workshop in the frame of GEMS/Food-EURO. Kulmbach, Germany: WHO,1995:26-27.
- [11] Leelapongwattana, K, Benjakul, S, Visessanguan, W, Howell N K, minced flesh of lizardfish (*Saurida micropectoralis*) [J]. Food Chemistry,1995,90:141-150.
- [12] Parking K.L and Hultin H.O.. Some factors influencing the production of dimethylamine and formaldehyde in minced and intact red hake muscle[J]. Food Process Preserv,1982,6:73-97.
- [13] Meiko Kimura, Ikuo Kimura, Nobuo Seki. TMAOase, trimethylamine-N-oxide demethylase, is a thermostable and active enzyme at 80°C[J]. Fisheries Science,2003,69:414-420.
- [14] Aren V W. Biochemistry of non-protein nitrogenous compounds in fish including the use of amino acids for anaerobic energy production[J]. Comp Biochem Physiol,1988,91B(2):207-228.
- [15] Hebard, C E, Flick G J, Martin R E, Occurrence and significance of trimethylamine oxide and its derivatives in fish and shellfish. Westport: AVI Publishing Company Connecticut,1982:149-304.
- [16] 沈月新.水产食品学[M].北京:中国农业出版社,2001:30.
- [17] Norifumi Niizeki, Toshiko Daikoku, Morihiko Sakaguchi et al. Mechanism of biosynthesis of trimethylamine oxide from choline in the teleost tilapia, *Oreochromis niloticus*, under freshwater conditions[J]. Comparative Biochemistry and Physiology Part B, 2002,131:371-386.
- [18] Anthoni U., Borresen T., Christophersen C. et al. Is trimethylamine oxide a reliable indicator for the marine origin of fish?[J] Comp. Biochem Physiol,1990,97B(3):569-571.
- [19] 宋丹阳,周德庆,杜永芳,等.氧化三甲胺酶研究进展[J].食品科学, 2007,28:350-353.
- [20] Phillippy B.Q., Hultin H.O. Distribution and some characteristics of TMAOase activity of red hake muscle[J]. J Food Biochem,1993,17: 235-250.
- [21] Harada K. Studies on enzyme catalyzing the formation of formaldehyde and dimethylamine in tissues of fishes and shells[J]. J Shimonoseki Univ Fish,1975,23:163-241.
- [22] Yamagada M, Low L.K. Banana shrimp, *penaeus merguensis*, quality changes during iced and frozen storage[J]. Journal of Food Science,1995,60(4):721.