

# 水产品中内源性甲醛的研究进展

韩冬娇<sup>1</sup>, 李敬<sup>1</sup>, 刘红英<sup>2\*</sup>

(1. 河北农业大学食品科技学院, 保定 071000; 2. 河北农业大学海洋学院, 秦皇岛 066000)

**摘要:** 甲醛是一种致癌、致畸的高毒物质。水产品在贮藏和热加工过程中自身可产生甲醛, 用科学严谨的态度正视水产品中内源性甲醛的安全风险对食品安全问题和水产品贸易都有十分重要的意义。本文对目前关于水产品中内源性甲醛的产生、测定方法、控制技术、风险评估及限量标准进行了较为全面的综述。

**关键词:** 水产品; 内源性甲醛; 产生机制; 质量控制技术

## Research progress on endogenous formaldehyde in aquatic products

HAN Dong-Jiao<sup>1</sup>, LI Jing<sup>1</sup>, LIU Hong-Ying<sup>2\*</sup>

(1. College of Food Science and Technology, Hebei Agricultural University, Baoding 071000, China;  
2. College of Ocean, Hebei Agricultural University, Qinhuangdao 066000, China)

**ABSTRACT:** Formaldehyde is a high toxic, carcinogenic and teratogenic substance. However, aquatic products can yield formaldehyde by itself during the storage and hot working processing, so it is very vital significance for keeping a scientific and rigorous attitude to endogenous formaldehyde in aquatic products safety problems. In this paper, producing mechanisms of endogenous formaldehyde in aquatic products, measurement and control technology, risk assessment and evaluation standard are summarized in a comprehensive review.

**KEY WORDS:** aquatic products; endogenous formaldehyde; yielding mechanism; quality control technology

## 1 引言

近年来, 食品安全问题倍受关注, 甲醛是一种生物细胞毒性物质, 能与细胞亲核物质发生化学反应, 导致DNA损伤<sup>[1]</sup>, 对人体的嗅觉、肺功能、肝功能、免疫功能等有一定的危害作用。我国《食品安全法》明确规定禁止将甲醛及甲醛化合物作为添加剂应用到食品中<sup>[2]</sup>, 同时甲醛能够使蛋白质变性, 具有防腐杀菌性能, 目前一些不法商贩为延长水产品贮藏期, 将一定浓度的甲醛溶液添加到水产品中, 或利用甲醛溶液对食品加工设施消毒并会导致残留, 这些人为添加的甲醛给人体健康带来严重威胁。然而, 大

量对水产品中甲醛本底含量的调查和研究表明, 一些水产品在其加工和贮藏过程中自身代谢产生一定含量的内源性甲醛, 其中鱿鱼、鳕鱼、龙头鱼、梭子蟹等水产品甲醛本底含量较高, 目前也有许多相关研究来控制水产品加工及贮藏过程中内源性甲醛的产生。本文对水产品中内源性甲醛的产生、检测技术和控制方法等进行综述, 并对水产品中甲醛问题提出一些见解和展望。

## 2 水产品中内源性甲醛的产生

### 2.1 水产品中甲醛本底含量

水产品中甲醛本底含量是指在水产品及其制品在贮

基金项目: 国家海洋局海洋公益性行业科研专项(201205031)、秦皇岛市科学技术研究与发展计划项目(2014028024)

**Fund:** Supported by Marine Public and Special Science Research of the State Oceanic Administration (201205031), Science and Technology Research and Development Projects of Qinhuangdao (2014028024)

\*通讯作者: 刘红英, 教授, 主要研究方向为食品安全、水产品加工与贮藏。E-mail: liu066000@sina.com

\*Corresponding author: LIU Hong-Ying, Professor, Ocean College of Hebei Agricultural University, Qinhuangdao 066000, China. E-mail: liu066000@sina.com

藏和加工过程中自身存在及代谢产生甲醛的量,并不包括人为添加或外来污染及残留的甲醛含量<sup>[3]</sup>。目前国内外科研工作者均对多种水产品中甲醛的本底含量进行过调查,段文佳<sup>[4]</sup>曾对49种鲜活水产品中甲醛本底含量进行调查,结果表明龙头鱼、鳕鱼、中国枪乌贼、口虾蛄、梭子蟹等种类甲醛本底含量较高,多数鲜活水产品中甲醛的本底含量处于低端水平,淡水鱼类中罗非鱼的甲醛含量最高,不同类型水产品中甲醛含量存在一定的差异,海水鱼类中甲醛含量最高,其含量范围为0.25~277.98 mg/kg,其次为头足类,其含量范围为0.25~321.49 mg/kg,甲壳类中甲醛含量范围为0.25~82.65 mg/kg,贝类中甲醛含量范围为0.25~26.15 mg/kg,淡水鱼类甲醛含量最低,含量范围为0.25~7.60 mg/kg。Rodrigue等<sup>[5]</sup>报道沙丁鱼、鳕鱼、鲑鱼在冷冻过程中产生三甲胺和甲醛等挥发性物质,最高含量达41 mg/kg, Jung<sup>[6]</sup>研究发现死后的比目鱼和黑岩鱼肌肉中的甲醛含量为0.5~2.1 mg/kg。另有研究报道鲑鱼内脏中甲醛含量达到465.00 mg/kg,明显高于鲑鱼胴体<sup>[7]</sup>。可见许多水产品均可自身代谢产生甲醛,但不同种类水产品及其不同组织中内源性甲醛含量有很大差异。

## 2.2 水产品中内源性甲醛的产生机制

关于水产品中内源性甲醛的产生机制国外早有研究,国内则刚刚起步。目前认为水产品中甲醛是由于水产品中存在与氧化三甲胺(trimethylamine oxide, TMAO)相关的酶与微生物的共同作用产生。Gill、Parkin<sup>[8,9]</sup>研究表明氧化三甲胺酶(trimethylamine-N-oxide demethylase, TMAOase)能催化TMAO转变为二甲胺和甲醛,朱军莉<sup>[10]</sup>也证明TMAOase是催化TMAO分解产生甲醛的主要酶类,氧化三甲胺是水产品鲜美味道的呈味物质,也是产生三甲胺、二甲胺和甲醛的主要前体物质,其自身代谢所产生的甲醛为内源性甲醛的主要来源<sup>[11,12]</sup>。并且在水产品贮藏及热加工过程中,氧化三甲胺分解产生甲醛的途径不同,分别为生物途径和非酶途径,水产品一般采用低温贮藏如冰鲜、冷藏和冻藏等方式,而低温能够抑制互生单胞菌、腐败极毛杆菌等微生物将TMAO分解为带有腥臭味的三甲胺的腐败作用,而一些深海鱼类氧化三甲胺酶在低温条件下仍有一定的活性,氧化三甲胺在其自溶作用下分解产生甲醛和二甲胺<sup>[13]</sup>,这是水产品贮藏过程中甲醛产生的主要来源。另有研究表明水产品体内脂质的氧化和过氧化、丝氨酸、甘氨酸、精氨酸、组氨酸、甲硫氨酸、胆碱等物质的代谢及脱甲基反应也可产生甲醛;并且甲醛还是嘌呤及胸腺嘧啶生物合成的中间产物<sup>[14]</sup>。

非酶途径一般发生在水产品进行热加工过程中, Spinelli<sup>[15]</sup>报道除酶途径之外,也有一些非酶途径可生成甲醛,特别是在高温条件下; Lin等<sup>[16]</sup>发现鲑鱼在热加工过程中TMAO发生分解产生甲醛、二甲胺及三甲胺; Kimura等<sup>[17-18]</sup>也发现绿鳍肌肉在加热过程中,在酶和非酶共同作

用下TMAO分解产生了二甲胺,低于40℃大部分二甲胺在酶作用下产生,高于40℃时酶作用会受到干扰;肖勤<sup>[19]</sup>建立了鲑鱼丝TMAO体外模拟体系,并研究了TMAO热分解反应,结果表明,铁(II)能够明显促进氧化三甲胺的热分解作用,并且随着温度的升高,热分解反应越剧烈。可见非酶途径是指在高温条件下,TMAOase已经失活而不能使TMAO分解产生甲醛,TMAO在一些辅助因子的作用下自身分解产生甲醛的过程。

## 3 水产品中甲醛的检测技术

### 3.1 水产品中甲醛的快速检测技术

目前甲醛的快速检测技术能够简单、方便、快速、准确地对甲醛进行定量测定,因而在水产品市场检验中有了十分广泛的应用前景。张丽萍<sup>[20]</sup>等研究了适用于干、鲜水产品中甲醛的现场快速检测方法,即将粉碎好的样品置于有一定量水的离心管中超声、离心,加入乙酰丙酮后沸水浴3 min,测定上清液吸光值即可获得样品中甲醛含量;林朝朋<sup>[21]</sup>则利用甲醛与间苯三酚在碱性条件下生成红色过渡物质的原理,利用X-Rate SP60便携式色差仪测定反应液颜色的明度和色度并计算色差值,从而测得样品中微量甲醛的浓度;目前某生物科技公司研发出一种有效期为6个月的甲醛试剂盒,王志城<sup>[22]</sup>则通过531批次的甲醛速测盒定性测定水产品及水发水产品中的甲醛与乙酰丙酮法的定量分析比较,大于5 mg/kg的批次中,阳性符合率为99.2%,证实此甲醛速测盒适合现场检测与大批样品的筛选检测。

目前已有许多甲醛速测产品流通于市场,诸如甲醛速测仪、甲醛速测卡及速测盒、甲醛速测剂等,也在水产品、水质、空气等方面得到广泛应用,但更加精确有效、快速方便的甲醛检测技术仍须进一步开发研究。

### 3.2 水产品中甲醛的传统测定方法

目前已经建立了多种检测水产品中甲醛的方法,如分光光度法、色谱法、电化学法等。这些方法在精确度、操作简易程度及成本等方面各有优劣,应用广泛程度也有所不同。

分光光度法是最为传统的一种检测方法,检测成本较低,应用广泛,因而成为基层机构使用最为普遍的一种方法,主要有间苯三酚法、亚硝基亚铁氰化钠法、品红硫酸法、乙酰丙酮法等,其中前三种为定性检测法,SC/T 3025-2006中规定可采用乙酰丙酮法定量测定水产品中甲醛含量,并且此法目前得到了广泛应用。目前科研工作者对分光光度法测定甲醛有一些改进和创新,王淑志等<sup>[23]</sup>建立了考马斯亮蓝催化分光光度法测定微量甲醛的方法,该方法选择性好,检出限为0.091 μg/mL;孔继川等<sup>[24]</sup>建立了动力学光度法测定食品中痕量甲醛的方法。

色谱法有液相色谱、气相色谱、薄层色谱法, 还有液质联用及气质联用等方法。其中薄层色谱法因其操作步骤较为复杂, 现很少应用; 而液相、气相色谱是近些年测定水产品中甲醛含量发展起来的高新技术, 因其具有高效、灵敏、精确等优点, 应用广泛, 逐渐成为测定水产品乃至食品中甲醛的主要应用技术, 国外则早有研究。SC/T 3025-2006 和 SN/T 1547-2011 中均规定了采用 2,4-二硝基苯肼柱前衍生高效液相色谱法来测定甲醛, 在此基础上, 又有学者建立了反相高效液相色谱<sup>[25]</sup>、偏二甲肼衍生-高效液相色谱法<sup>[26]</sup>、衍生液提取-高效液相色谱法<sup>[27]</sup>等, 有了进一步的创新研究。气相色谱法操作较简便、灵敏度高、测定精确、检出限低, 对低分子量的甲醛的分离非常有效, 姚丽君<sup>[28]</sup>采用了 HP-INNOWax 弹性石英玻璃毛细管柱气相色谱法测定了水产品中甲醛含量, 赵庆喜<sup>[29]</sup>通过固相微萃取方法提取, 利用五氟苄基羟胺(PFBHA)衍生, 采用了气质联用(GC/MS)检测水产品中甲醛, 结果表明该法线性相关性及其精密度良好, 适用性强。

电化学法目前主要有示波极谱法及电位法。张瑞斌<sup>[30]</sup>利用甲醛与盐酸苯肼生成盐酸苯腙衍生物的反应, 用二阶导数单扫描示波极谱法测定生成物来定量样品中甲醛含量。吴博<sup>[31]</sup>利用甲醛在 0.2 g/L 盐酸苯肼-1.0 g/L 氯化钠底液于 730 mV 处产生一个明晰的极谱峰并且峰电流与甲醛含量成正比, 根据样品峰电流与甲醛标准峰电流比较定量测定了水发水产品中甲醛含量。但此法易受到酚、醛、糖等物质的干扰, 并且分析时间较长, 因而应用上受到一定的限制。邓受<sup>[32]</sup>依据甲醛与亚硫酸钠反应生成甲醛化的亚硫酸钠和氢氧化钠碱性物质, 利用 pH 复合电极测定反应液 pH 值来定量甲醛, 结果表明, 甲醛含量范围为 1.5 ~ 500.0  $\mu\text{g/mL}$  时, 该方法线性关系良好, 检出限为 0.4  $\mu\text{g/mL}$ 。

此外, 流动注射催化光度法测定甲醛的研究越来越多。陈婷<sup>[33]</sup>利用甲醛在磷酸介质中能够催化溴酸钾氧化结晶紫的反应, 结合流动注射技术测定了多种水产品中甲醛的含量。梁艳等<sup>[34]</sup>采用甲醛在硫酸介质中可催化溴酸钾氧化乙基橙使其褪色, 结合顺序注射进样技术, 建立了顺序注射分光光度法来测定环境水中甲醛。

#### 4 水产品中内源性甲醛的控制

水产品中内源性甲醛是其自身机体代谢或受外部环境的影响而产生的, 本为一种正常自然的代谢途径, 若要控制内源性甲醛的含量, 则要通过一定的技术措施阻遏其代谢途径即阻碍甲醛的产生, 或利用甲醛捕获剂来去除它, 直接减少甲醛的含量。也有学者提出设法激活促使甲醛分解途径的酶, 使代谢产生的甲醛能够分解消耗掉, 但是关于促使甲醛分解在化工和建筑方面有很多研究, 而促使生物体内代谢产生的甲醛发生分解在食品中尚未有研究成果,

也具有一定的难度。

##### 4.1 甲醛代谢途径的控制

目前关于甲醛代谢途径的控制主要为贮藏过程中抑制氧化三甲胺酶的活性及热加工过程中改进工艺来减少甲醛的产生。Fu<sup>[35]</sup>等对氧化三甲胺酶进行了研究, 发现乙酸、 $\text{Mg}^{2+}$ 和  $\text{Ca}^{2+}$ 可以使酶的活性提高, 而茶多酚和柠檬酸能抑制氧化三甲胺酶活性, Leelapongwattana<sup>[36]</sup>等发现在有氧环境下该酶活性降低, 产生甲醛的趋势减弱。Gou<sup>[37]</sup>等将鱿鱼置于 300 MPa 压力环境中, 发现高压能够降低氧化三甲胺酶活性, 甲醛生成量明显降低。此前国外许多学者发现并证实了氧气能够抑制氧化三甲胺酶的活性, 因此可考虑将水产品贮藏于适宜浓度的氧气环境下或高压环境下, 并可结合利用酶活抑制剂茶多酚和柠檬酸溶液浸泡后再贮藏。另外在热加工过程中, 励建荣<sup>[38]</sup>发现用冷却的流水解冻鱿鱼可使部分甲醛溶解流走, 并确定了加工鱿鱼丝过程中控制甲醛产生的关键工序为 90  $^{\circ}\text{C}$  下蒸煮 4 min, 125  $^{\circ}\text{C}$  下焙烤 5 min, 朱军莉<sup>[39]</sup>研究了控制秘鲁鱿鱼在热加工过程中甲醛产生的最佳复合抑制剂为 0.04% 茶多酚、10 mmol/L  $\text{CaCl}_2$ 。

##### 4.2 甲醛捕获剂

理想的甲醛捕获剂即在水产品组织环境中能够与甲醛发生结合反应生成其他无毒无害物质的一些健康安全的有机物质。氨基酸中的  $-\text{NH}_2$  能与甲醛作用形成  $-\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  等羟甲基衍生物及西佛碱等<sup>[40]</sup>, 可以捕获甲醛; 另外笔者在研究过程中发现半胱氨酸和茶多酚能够与甲醛结合, 使甲醛显色液的吸光值降低, 励建荣教授也证明茶多酚能够有效捕获甲醛; GarroGalvez<sup>[41]</sup>发现甲醛与没食子酸以摩尔比为 2 可发生反应, 能够捕获甲醛; 蒋圆圆<sup>[42]</sup>发现在鱿鱼丝加工过程中, 苹果多酚对甲醛具有良好的捕获效果。有研究者发现白藜芦醇不仅是一种十分良好的甲醛捕获剂, 而且其与甲醛反应产物还可能是预防癌症的有效因子<sup>[43]</sup>。更多的甲醛捕获剂仍需要科研人员的发现和研究。

#### 5 水产品中内源性甲醛的安全风险评估与限量标准

甲醛对人体具有致癌致畸等严重危害已经很明显, 但是水产品中内源性甲醛或天然甲醛是否具有安全风险及风险有多大仍有待于进一步评估确定。郑斌<sup>[44]</sup>曾分析了水产品中天然甲醛含量风险, 结果表明除龙头鱼和鱿鱼丝外, 其他常见水产品和水产加工品的天然甲醛含量较低, 并且天然甲醛并不会对人体健康造成目前科学水平能检测到的损害, 丁鱼及其鱼丸制品也如此<sup>[45]</sup>。陈雪昌<sup>[46]</sup>对龙头鱼、海捕虾和鱿鱼中天然甲醛进行了风险评估, 结果表明这些水产品中内源性甲醛对人体造成急性毒性可能性较小, 其每天的慢性膳食暴露量也低于美国环境保护局建议的甲醛

每日允许摄入量(ADI)为 0.2 mg/kg(体重)。

农业标准 NY 5073-2001 中曾规定所有水产品中不得检出甲醛,此标准明显不符合实际,缺乏一定的科学性,很容易引起一些贸易争端,影响水产品的正常流通;NY 5172-2002 中规定水产品中甲醛检出量 $\leq 10$  mg/kg,根据众多学者对多种水产品中甲醛本底含量的调查,有许多正常流通水产品中检测出甲醛含量高于 10 mg/kg,此标准在 2014 年初废止;2006 年颁发了 SC/T 3025-2006《水产品中甲醛的测定》,其中仅规定了水产品中甲醛的测定方法,至今尚未出台明确的限量标准。段文佳<sup>[47]</sup>和刘淑玲<sup>[48]</sup>曾对我国水产品消费人群的甲醛膳食风险进行定量评估,建议我国鲜活水产品中甲醛的安全限量暂定为 30 mg/kg。

目前仅有一些基层机构对少数几种水产品中内源性甲醛安全风险进行评估,那么我国需要对更多种流通于与市场的水产品中天然甲醛的安全风险进行大量基础性的评估工作,希望能够给出更加权威、科学、可靠的评估报告,并制定出更为合理有效的限量标准,才能使执法部门、科研工作者及广大群众科学、合理、严谨的对待这个问题,从而我们可以更加健康安全的享受丰富的水产品及其制品,更能使水产品市场规范、安全、繁荣。

## 6 问题与展望

目前关于水产品在贮藏和加工过程中内源性甲醛的产生机制及控制技术已有许多研究,这为水产品在市场上安全流通和健康食用提供了一定的理论依据和技术支持,然而在实际生产中其应用性并不广泛,多数经营者对甲醛含量较高的水产品并未给予足够的重视及实施一些有效措施,这可能是由于我国现在尚未制定出明确的限量标准,虽然我国严禁使用甲醛处理水产品或将其作为食品添加剂应用于食品中,但是明确的限量标准的缺失则会使水产品经营者放松警惕,不引起重视。这使得水产品经销商有了很大的自由度,同时给监管部门及广大群众带来很多困惑。因此政府应当对此给予重视,用权威科学的评估报告和限量标准安定人心,规范市场。

我国水产品种类繁多,产量较大,消费人群较多,特别是沿海城市居民已成为水产品高膳食摄入人群,严控甲醛安全问题,明确限量标准,避免引起突发性甲醛毒性危害,规范稳定水产市场,规避一些贸易损失,不但能够拉动水产品内需,还可增加出口创汇,同时为食品安全问题做出了很大的贡献。

### 参考文献

- [1] Noda T, Takahashi A, Kondo N, *et al*. Repair path-ways independent of the Fanconi anemia nuclear core complex play a predominant role in mitigating formaldehyde-induced DNA damage [J]. *Biochem Bioph Res Co*, 2011, 404(1): 206-210.
- [2] 励建荣, 朱军莉. 食品中内源性甲醛的研究进展[J]. *中国食品学报*, 2011, 11(9): 247-257.
- [3] Li JR, Zhu JL. The research progress of endogenous formaldehyde in foods [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2011, 11(9): 247-257.
- [3] 马敬军, 周德庆, 张双灵. 水产品中甲醛本底含量与产生机制的研究进展[J]. *海洋水产研究*, 2004, 25(4): 85-89.
- [4] Ma JJ, Zhou Dq, Zhang Sl. Research progress on the intrinsic amount of formaldehyde and mechanisms of formaldehyde-producing in aquatic products [J]. *Marine Fisheries Res*, 2004, 25(4): 85-89.
- [4] 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(03): 383-390.
- [4] Duan WJ, Zhou DQ, Zhang RL. Investigation of background concentration of formaldehyde in fresh fishery products [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2011, 27(3): 383-390.
- [5] Rodrigue Z. Studies on the principal degradation products of trimethylamine oxide in four species of refrigerated fish [J]. *Food Feed Chem*, 1997, 288: 131-135.
- [6] Jung SH. Formaldehyde residues in formalin-treated olive flounder, black rockfish and seawater [J]. *Aquaculture*, 2001, 194: 253-262.
- [7] 叶丽芳. 鲑鱼及制品中甲醛测定方法、本底含量和甲醛生成控制的初步研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2007.
- [7] Ye LF. Studies on methods of determination and intrinsic content and control of formaldehyde in squid products [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2007.
- [8] Gill TA, VPaulson AT. Localization characterization and partial purification of TMAOase [J]. *Comp Biochem Physiol*, 1982, 71: 444-448.
- [9] Parkin KL, Hultin HO. Characterization of trimethylamine-N-oxide(TMAO) demethylase activity from fish muscle microsomes [J]. *J Biochem*, 1986, 100: 77-86.
- [10] 朱军莉, 励建荣. 秘鲁鲑鱼 TMAOase 性质及其与甲醛生成相关性研究 [J]. *中国食品学报*, 2010, 2(10): 97-103.
- [10] Zhu JL, Li JR. Study on the characterization of trimethylamine-N-oxide demethylase and relevance about producing formaldehyde [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2010, 2(10): 97-103.
- [11] 励建荣, 孙群. 水产品中甲醛产生机制及检测方法研究进展(二)[J]. *中国水产*, 2005, (9): 65-66.
- [11] Li JR, Sun Q. The producing mechanisms and detecting technology of formaldehyde in aquatic products (II) [J]. *China Fisheries*, 2005, (9): 65-66.
- [12] 俞其林, 励建荣. 食品中甲醛的来源与控制[J]. *现代食品科技*, 2007, 23(10): 76-78.
- [12] Yu QL, Li JR. Origin and Control of Formaldehyde in Foods [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2007, 23(10): 76-78.
- [13] 李颖畅, 励建荣. 水产品内源性甲醛的研究进展[J]. *食品与发酵科技*, 2014, 50(1): 14-18.
- [13] Li YC, Li JR. Research progress on endogenous formaldehyde in aquatic products [J]. *Food Ferment Technol*, 2014, 50(1): 14-18.
- [14] 张志虎, 邵华. 甲醛及其检测方法的研究进展[J]. *中国职业医学*, 2005, 32(1): 55-57.
- [14] Zhang ZH, Shao H. The research progress of formaldehyde and its detection methods [J]. *China Occup Med*, 2005, 32(1): 55-57.
- [15] Spinelli J, Bathara J. Nonenzymic formation of dimethylamine in dried fishery products [J]. *J Agric Food Chem*, 1979, 27(5): 1104-1108.
- [16] Lin JK, Hurng DC. Thermal conversion of trimethylamine-N-oxide to

- trimethylamine and dimethylamine in squids [J]. *Food Chem Toxic*, 1985, 23: 579–583.
- [17] Kimura M, Seki N, Kimura I. Occurrence and some properties of trimethylamine-N-oxide demethylase in myofibrillar fraction from walleye pollack muscle [J]. *J Fish Sci*, 2000, 66: 725–729.
- [18] Kimura M, Seki N, Kimura I. Purification and characterization of TMAOase from walleye Pollackmuscle [J]. *J Fish Sci*, 2000, 66: 967–973.
- [19] 靳肖, 周德庆, 孙永. 鱿鱼丝氧化三甲胺热分解模拟体系的研究[J]. *食品工业科技*, 2011, (3): 106–108.  
Jin X, Zhou DQ, Sun Y. Study on thermal decomposition of trimethylamine-N-oxide model systems of shredded squid [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2011, (3): 106–108.
- [20] 张丽萍, 陈丽霞. 水产品中甲醛的速测方法研究[J]. *中国调味品*, 2006, (5): 27–28.  
Zhang LP, Chen LX. Study on rapid determination of formaldehyde in fishery products [J]. *China Condiment*, 2006, (5): 27–28.
- [21] 林朝朋, 许晓春, 钟瑞敏, 等. 水产品中微量甲醛的色差法快速检测[J]. *食品与生物技术学报*, 2009, (6): 795–798.  
Lin CP, Xu XC, Zhong RM, *et al.* Rapid determination of trace amounts of formaldehyde based on chromatic aberration in aquatic product logistics [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2009, (6): 795–798.
- [22] 王志城, 温振岳. 甲醛速测盒与乙酰丙酮法在检测水产品和水发产品中甲醛的对比试验[J]. *职业与健康*, 2005, 21(7): 1019–1020.  
Wang ZC, Wen ZY. Contrast on rapid determination box and acetyl acetone method in determining formaldehyde in aquatic products and livivium [J]. *Occupation Health*, 2005, 21(7): 1019–1020.
- [23] 王淑志, 刘长增, 徐文军. 考马斯亮蓝催化分光光度法测定微量甲醛[J]. *光谱实验室*, 2011, 28(5): 2515–2519.  
Wang SZ, Liu CZ, Xu WJ. Coomassie brilliant blue catalyzing spectrophotometric for determination of trace formaldehyde [J]. *Chin J Spectrosc Lab*, 2011, 28(5): 2515–2519.
- [24] 孔继川, 缪娟, 张会菊, 等. 动力学光度法测定食品中痕量甲醛[J]. *分析科学学报*, 2009, 25(2): 205–207.  
Kong JC, Miu J, Zhang HJ, *et al.* Kinetic spectrophotometric determination of trace formaldehyde in foods [J]. *J Anal Sci*, 2009, 25(2): 205–207.
- [25] 吴泽玉. 反相高效液相色谱法检测水产品中甲醛含量的应用[J]. *安徽预防医学杂志*, 2013, (4): 313–314.  
Wu ZY. Reversed-phase high performance liquid chromatography (HPLC) method to detect the contents of formaldehyde in aquatic products [J]. *Anhui J Prevent Med*, 2013, (4): 313–314.
- [26] 张彦凤, 郭治安, 赵景婵, 等. 偏二甲胍衍生-高效液相色谱法测定水产品中甲醛[J]. *理化检验: 化学分册*, 2009, 45(1): 55–57.  
Zhang YF, Guo ZA, Zhao JC, *et al.* HPLC Determination of Formaldehyde in Aquatic Products by Pre-derivatization with hunsym-Dimethyl Hydrazine [J]. *Phys Chem Examin (Chem)*, 2009, 45(1): 55–57.
- [27] 吕春华, 陈梅, 陈笑梅, 等. 衍生液提取-高效液相色谱法测定食品中甲醛[J]. *理化检验: 化学分册*, 2011, 47(9): 1005–1008.  
Lu CH, Chen M, Chen XM, *et al.* HPLC determination of formaldehyde in foodstuffs by extraction with derivative solution [J]. *Phy Chem Examin (Chem)*, 2011, 47(9): 1005–1008.
- [28] 姚丽君. 毛细柱色谱法检测水产品中的甲醛[J]. *化学分析计量*, 2009, 18(4): 60–61.  
Yao LJ. Capillary column chromatography detection of formaldehyde in aquatic products [J]. *Chem Anal Meterage*, 2009, 18(4): 60–61.
- [29] 赵庆喜. 海洋食品中生物胺和甲醛测定方法的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2007.  
Zhao QX. Study on the determination of biogenic amines and formaldehyde in sea food [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2007.
- [30] 张瑞斌, 郝俊, 何莉萍, 等. 二阶导数扫描指示波极谱法测定食品中甲醛的含量[J]. *口岸卫生控制*, 2004, 9(3): 7–8.  
Zhang RB, Hao J, He LP, *et al.* Second derivative single scan oscillographic polarographic determination of formaldehyde content in the food [J]. *Port Health Control*, 2004, 9(3): 7–8.
- [31] 吴博. 用极谱法测定水发食品中的甲醛[J]. *中国卫生检验杂志*, 2002, 12(6): 676.  
Wu B. Determining formaldehyde by polarographic method in water-soaked food [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2002, 12(6): 676.
- [32] 邓受. 酸度计法快速测定冰冻水产品中甲醛含量的研究[J]. *福建轻纺*, 2009, 12: 47–50.  
Deng S. Research on acidity meter method of rapid determination of formaldehyde content in frozen aquatic products [J]. *Light Textile Ind Fujian*, 2009, 12: 47–50.
- [33] 陈婷, 黄志勇, 戴玉雷, 等. 流动注射催化光度法测定水产品中的甲醛含量[J]. *中国食品学报*, 2008, 8(6): 149–154.  
Chen T, Huang ZY, Dai YL, *et al.* Flow injection catalytic spectrophotometric determination for formaldehyde content in aquatic products [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2008, 8(6): 149–154.
- [34] 梁艳, 赵艳伟, 李立华, 等. 顺序注射动力学分光光度法测定环境中甲醛含量[J]. *河北师范大学学报*, 2009, 33(5): 634–637.  
Liang Y, Zhao YW, Li LH, *et al.* Method of sequential injection kinetic spectrophotometric to determine formaldehyde content in water environment [J]. *J Hebei Normal Univ (Nat Sci Ed)*, 2009, 33(5): 634–637.
- [35] Fu XY, Xue CH, Miao BC, *et al.* Purification and characterization of Trimethylamine -N-Oxide demethylase from Jumbo Squid (*Dosidicus gigas*) [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, (54): 968–972.
- [36] Leelapongwattana K, Benjakul S, Visessanguan W, *et al.* Physicochemical and biochemical changes during frozen storage of minced flesh of lizardfish (*Saurida micropectoralis*) [J]. *Food Chem*, 2005, (90): 141–150.
- [37] Gou JY, Lee HY, Ahn J. Effect of high pressure processing on the quality of squid (*Todarodes pacificus*) during refrigerated storage [J]. *Food Chem*, 2010, 119(2): 471–476.
- [38] 励建荣, 朱军莉. 秘鲁鱿鱼丝加工过程甲醛产生控制的研究[J]. *中国食品学报*, 2006, 6(1): 202–203.  
Li JR, Zhu JL. Study on controlling formaldehyde in the process of processing peru squid silk [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2006, 6(1): 202–203.
- [39] 朱军莉, 励建荣, 苗林林, 等. 基于高温非酶途径的秘鲁鱿鱼内源性甲醛的控制[J]. *水产学报*, 2010, 34(3): 375–381.  
Zhu JL, Li JR, Miao LL, *et al.* controlling endogenous formaldehyde producing in Peru squid treated with high temperature nor in enzyme way [J]. *J Fisheries China*, 2010, 34(3): 375–381.
- [40] 王镜岩, 朱圣庚, 徐长法. *生物化学*[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.  
Wang JY, Zhu SG, Xu CF. *Biological chemistry* [M]. Beijing: Higher

- education press, 2002.
- [41] GarroGalvez JM, Fechtal M, Riedl B. Gallic acid as a model of tannins in condensation with formaldehyde [J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 274: 149–163.
- [42] 蒋圆圆, 李学鹏, 邹朝阳, 等. 苹果多酚与甲醛的反应特性及在鱿鱼丝加工中的应用效果研究[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(6): 90–93 .  
Jiang YY, Li XP, Zou ZY, *et al.* Study on reaction characteristics of apple polyphenols and formaldehyde and its application in dried-seasoned squid processing [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2014, 35(6): 90–93.
- [43] Takano T, Murakami T, Kamitakahara H, *et al.* Mechanism of formaldehyde adsorption of (+)-catechin [J]. *J Wood Sci*, 2008, (54): 329–331.
- [44] 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.  
Zheng B, Chen WB, Xu XL, *et al.* Natural contents of formaldehyde in common aquatic products and their risk assessment [J]. *J Zhejiang Ocean Univ (Nat Sci)*, 2007, 26(1): 6–11.
- [45] 魏建华, 林隆强, 陈燕勤. 丁鱼及其鱼丸制品中甲醛的天然含量及风险评估[J]. *食品工业*, 2014, 6: 55.  
Wei JH, Lin LQ, Chen YQ. Natural contents of form aldehyde in lizard fish and products made of it and theirs risk assessment [J]. *Food Ind*, 2014, 6: 55.
- [46] 陈雪昌. 几种水产品中游离态甲醛检测方法及风险评估研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008 .  
Chen XC. Studies on methods of determination and risk assessment of free formaldehyde in several aquatic products [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008.
- [47] 段文佳. 水产品中甲醛的暴露评估与风险管理研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011 .  
Duan WJ. Primary study on exposure assessment and risk management of formaldehyde in aquatic products [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.
- [48] 刘淑玲, 周德庆. 水产品中甲醛的风险评估与限量标准研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009 .  
Liu SL, Zhou DQ. Study on risk assessment and limit standard of formaldehyde in fishery products [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009.

(责任编辑: 白洪健)

### 作者简介



韩冬娇, 硕士研究生, 主要研究方向为水产品加工与贮藏。

E-mail: handongjiaohdj@sina.com



刘红英, 教授, 主要研究方向为食品安全、水产品加工与贮藏。

E-mail: liu066000@sina.com