

食品中甲醛的来源与控制

俞其林, 励建荣

(浙江工商大学食品与生物工程学院, 浙江省食品安全重点实验室, 浙江 杭州 310035)

摘要: 为了正确认识和解决食品甲醛问题, 本文通过收集国内外资料, 结合实验室研究工作, 对甲醛的危害、食品中甲醛的含量、来源以及国内外对食品中甲醛控制技术的研究作了综述, 重点阐述了食品内源性甲醛的产生及控制。

关键词: 食品; 甲醛; 来源; 控制

中图分类号: TS201.6; 文献标识码: A; 文章编号: 1673-9078(2007)09-0076-03

Origin and Control of Formaldehyde in Foods

YU Qi-lin, LI Jian-rong

(College of Food Science and Bioengineering, Zhejiang Gongshang University, Food Safety Key Lab of Zhejiang Province, Hangzhou 310035, China)

Abstract: To correctly realize and solve the problem of formaldehyde in foods, the harm, content, origin and control of formaldehyde in foods were discussed. And the emphasis was paid to the origin and control of the internal formaldehyde in foods.

Keywords: food; formaldehyde; origin; control

食品中违禁使用吊白块和水发品用甲醛浸泡等案件的发生, 甲醛问题成为全球公共卫生关注的焦点, 并被列入国家食品安全战略研究的重点^[1]。目前, 关于食品甲醛问题, 国家没有统一的卫生标准, 甲醛的来源也比较复杂, 食用安全性更引起大众的困惑。因此, 本文对食品甲醛的含量、来源、控制等作一综述。

1 甲醛的性质及危害

甲醛(分子式: HCOH)是一种无色、有强烈刺激气味的气体, 熔点-92℃, 沸点-19.5℃, 易溶于水和甲醇。水溶液的最高浓度可达55%, 通常是40%, 称作甲醛水, 俗称福尔马林, 是有刺激气味的无色液体。甲醛有凝固蛋白质的作用, 因而有杀菌和防腐的能力, 常用作农药和消毒剂, 也是一种重要的工业原料, 用于塑料、合成树脂、造纸、印染、照相胶片的消毒防腐和玻璃腐蚀。

甲醛为较高毒性物质, 已经被世界卫生组织确定为致癌和致畸物质, 也是潜在的强致突变物之一^[2]。大量文献记载^[3-5], 甲醛对人体健康可造成嗅觉、刺激过敏、肺功能、肝功能异常和免疫功能异常等方面。

收稿日期: 2007-06-10

基金项目: 2005年浙江省重大科技攻关项目(2005C12030)

作者简介: 俞其林(1981-), 男, 研究生, 研究方向: 食品科学

通讯作者: 励建荣(1964-), 男, 博士、教授、博导, 主要研究方向食品加工与安全

甲醛可直接损伤人的口腔、咽喉、食道和胃黏膜, 同时产生中毒反应, 轻者头晕、咳嗽、呕吐、上腹疼痛, 重者出现昏迷、休克、肺水肿、肝肾功能障碍, 导致出血、肾衰竭和呼吸衰竭而死亡。长期接触低浓度甲醛, 可引起神经系统、免疫系统、呼吸系统和肝脏的损害, 出现头昏(痛)、乏力、嗜睡、食欲减退、视力下降等中毒症状^[6]。因此, 国家明令禁止在食品中使用甲醛。

2 食品中甲醛的含量

大量调查发现, 许多食品中含有甲醛, 可能对人体健康造成危害。荷兰食品检测部门曾对162种产品, 包括软饮料、含酒精饮料、肉及肉制品等所含有的甲醛含量进行测定。结果发现, 53%的产品其甲醛含量超过1 mg/kg, 20%的产品超过2 mg/kg, 有15种肉及肉制品中的甲醛含量超过10 mg/kg, 有的甚至达到20 mg/kg。另外, 对86种肉及肉制品中的甲醛含量分析表明, 其中62种产品的甲醛含量超过1 mg/kg, 50%的产品甲醛含量在1~2 mg/kg之间, 22%的产品甲醛含量超过2 mg/kg, 有的产品甲醛含量甚至高达14~20 mg/kg^[7-8]。国内一些学者调查发现, 在水产品中甲醛含量高达2854 mg/kg, 水发产品高达4250 mg/kg, 其中, 鲜活水产品中最高浓度达到1227 mg/kg, 海水鱼中甲醛最大含量在10~20 mg/kg^[9]。根据日本国立药品食品卫生研究所最近调查显示, 日本

的农产品中干香菇甲醛含量高达 244 mg/kg, 鲜香菇为 54 mg/kg, 黄瓜、南瓜、大葱、茄子、等蔬菜中含量较低; 在烟熏汉堡包中, 甲醛含量高达 267 mg/kg^[10]; 果汁饮料中的甲醛含量为 1.42~3.39 mg/L, 白酒中的甲醛含量为 0.40~2.37 mg/L^[11], 国产品牌的啤酒甲醛含量为 0.19~0.55 mg/L, 平均含量为 0.31 mg/L; 国外品牌则为 0.19~0.33 mg/L, 平均含量为 0.25 mg/L^[12]。

由此可见, 大多数食品中都含有甲醛, 且含量有一定的差异, 有些食品中甲醛含量对人体健康是存在潜在危害的。

3 食品中甲醛的来源

食品中甲醛的来源主要有以下几个方面:

(1) 违法或违规人为添加甲醛。部分生产企业和不法商贩为牟取暴利将甲醛或甲醛次硫酸氢钠非法添加到食品中, 用于食品消毒、防腐、改变食品外观品质等, 广西南宁在 2000 年 12 月对市售红薯粉丝进行了吊白块的检测, 结果阳性率达 70%, 其含量最高达 521.86 mg/kg^[13]。经过甲醛处理的食物不仅营养价值降低, 而且大大增加了毒性, 直接危害到消费者的食用安全, 严重侵害了消费者的利益。

(2) 食品原、辅料的污染。研究表明, 用含有甲醛的饲料喂养的奶牛产的牛奶, 其甲醛含量比不用甲醛饲料喂养的高 10 倍^[14]。笔者对鱿鱼丝加工过程中用到的几种调味品进行了甲醛含量的测定, 结果发现, 醋酸辅料中的甲醛含量较高, 并且不同厂家生产的辅料甲醛含量有明显差别。

表 1 几种主要辅料的甲醛含量

Table 1 The content of formaldehyde of several major adjuncts

辅料	白砂糖	味精	乳酸	醋酸(江西)	醋酸(上海)
含量/(mg/kg)	0.087	0	0	8.219	1.862

(3) 食品容器受到污染。加工过程中某些容器、管道、包装材料等含有微量甲醛, 其中劣质的包装材料, 释放出较大的甲醛, 污染了食品。张文德等^[15]报道国产的三聚氰胺树脂(MF)成型品检出的甲醛含量高达 1199 mg/L, 超过国标允许限量(≤ 30 mg/L)的 40 倍; 罐头盒及易拉罐中甲醛溶出量为 0.26~1.85 mg/L, 超过国标允许量(≤ 0.1 mg/L)的 1.6~17.5 倍。这些材料如果长期与食品接触, 受酸、碱、盐等物质的腐蚀, 导致甲醛溶出。

(4) 环境污染。甲醛用于设施、工具消毒(1%的福尔马林), 环境改良剂和消毒剂(3%~4%的福尔马林)或立体空间熏蒸消毒剂, 造成环境不同程度的污染^[16]。环境中甲醛污染最终造成食品中甲醛的残

留。

(5) 动植物“内生”甲醛。研究表明甲醛是某些氨基酸生物合成所必须的前体物质, 可在动植物体内自然产生, 是一种自身的代谢产物。

目前, 对食物内生甲醛研究最多的是真菌类中的香菇。Yasumoto 等^[17]认为: 香菇中的甲醛是经酸解香菇菌酸形成。香菇菌酸又是香菇精的前体物质, 是香菇干品的主要芳香物质, 此化合物是一种硫代 γ -谷氨酰半胱氨酸缩氨酸, 在 157~158 °C 下分解。Fujimoto 等^[18]进一步研究指出: 香菇子实体采收后其甲醛含量会逐渐增加, 甲醛含量与香菇中的某一类酶的活性有关, 酶的最适 pH 值是 9~10 之间, 在中性条件下也能反应, 此酶在 60 °C 下仍相当稳定, 在 60 °C 下 20 min、80 °C 下 5 min、90 °C 下 1 min 使其失活。林树钱等^[19]研究指出: 香菇中甲醛是香菇生长发育过程中逐步产生的, 是香菇特有正常生理代谢产物; 香菇发育阶段不同, 其菇体内甲醛含量亦不同; 香菇成熟阶段其甲醛为最高, 贮存 5 d 后的鲜菇甲醛含量明显下降; 干菇贮存一年后甲醛含量比刚采的鲜菇烘干低 2.7 倍。

另一个研究较多的是水产品中的内生甲醛。Amano 等在新鲜的鳕鱼中发现有甲醛的存在^[20]。Harada 报道在几种贝类和硬骨鱼类中发现甲醛的量为 0.11~31.18 mg/kg^[21]。Rodriguez^[1]报道在冷冻过程中一些水产品如沙丁鱼、鳕鱼、鱿鱼中含有甲醛等挥发性物质, 而甲醛最大含量可达 41 mg/kg^[22]。研究表明, 水产品中内源性甲醛主要前体物质是氧化三甲胺(TMAO)。TMAO 是鱼鲜美味道的主要来源, 同时也是一种蛋白质稳定剂和有机渗透剂, 它广泛分布于海产硬骨鱼类的肌肉中, 但其在体内的分布并不均匀。

4 食品中甲醛的控制

4.1 加强执法力度, 加强食品卫生监督管理。通过各种方法对食品生产经营者进行法制宣传教育, 使他们自觉树立法律意识和食品卫生观念。卫生监督部门应将有可能掺伪的食品生产经营场所纳入食品卫生监督管理范围, 及时发现和解决问题, 确保广大消费者的身体健康。

4.2 减少环境污染。采用其他环境消毒剂代替甲醛溶液, 减少加工过程中的污染; 印染厂应尽量采用不含甲醛的助剂, 减少甲醛对周围环境和水的污染, 减少对食品原料的污染; 同时可以采用不含甲醛或含甲醛少的原辅料加工食品, 使最终的产品甲醛含量降低。

4.3 使用低甲醛或无甲醛的器具材料, 减少甲醛的污染。

4.4 利用甲醛的物理特征,减少食品中的游离甲醛。例如有研究发现经甲醛或甲醛次硫酸氢钠处理过的食品,通过不同时间的水煮或不同时间的油锅煎炒的烹饪加工可以去除大部分甲醛。或者将干菇浸泡,吸透水分 1 h,煮熟 5 min,菇体甲醛含量明显降低。

4.5 使用食品甲醛捕获剂。有研究认为,干香菇在蒸煮过程中,产生的甲醛和半胱氨酸结合产生四氢噻唑-4-羧酸,这不仅减少了甲醛,且此物质能够与人体内的亚硝酸盐结合,预防和控制癌症的产生。同时有研究认为白藜芦醇是一种良好的甲醛捕获剂,此物不仅能够减少甲醛,而且它们的反应产物还可能是癌症的预防因子。

4.6 控制甲醛的生成途径。根据内源性甲醛产生的机制,对影响甲醛产生的因素进行改变,从而控制食品中的内源性甲醛。国内外对此方面的研究虽然不多,但也取得了一定成果。笔者研究发现鱿鱼丝在加工过程中,体内氧化三甲胺在高温条件下迅速分解成二甲胺和甲醛,通过对秘鲁鱿鱼丝加工工艺中甲醛含量变化的测定,确定了甲醛升高最快的蒸煮和焙烤工序为关键控制点。对解冻及工序进行了条件的优化实验,最终确定为流水解冻,蒸煮条件为 90 °C、4 min,焙烤条件为 125 °C、5 min。改进后的工艺能有效地控制鱿鱼丝甲醛含量,成品中甲醛含量为 8.7 mg/kg,达到了国家标准。

参考文献

- [1] 陈锡文,邓楠.中国食品安全战略研究[M].北京:化学工业出版社,2004,951
- [2] 庚晋,周洁.甲醛污染的危害[J].建材产品,2002,(5):49-51.
- [3] 于立群,何凤生.甲醛的健康效应[J].国外医学卫生学分册,2004,31(2):84-87.
- [4] 李纯颖,吴成秋.装修居室空气中甲醛污染状况及其对健康的危害[J].美国中华临床医学志,2006,8(2):186-188
- [5] 杨玉花,裘著革,晁福寰.甲醛污染与人体健康研究进展[J].解放军预防医学杂志,2005,23(1):68-71
- [6] 孙续利.重点登记管理化学物介绍之十八—甲醛[J].化工劳动保护:工业卫生与职业病分册,1990,11(6):279-281.
- [7] Environmental Health Criteria 89. World Health Organization Geneva,1989.
- [8] 王树庆,苏蕾.食品中甲醛的含量与控制[J].食品工业科技,2004,25(11):137-138.
- [9] 蔡一新,郑加武.市售浸泡水发产品及水产品中甲醛含量的调查[J].海峡预防医学杂志,2000,6(5):32
- [10] 胡国栋.国家食品监督检验中心报告[R].2002.3.
- [11] 孙宇霞.白酒质量调查分析[J].轻工标准与质量,2004(2):53.
- [12] 张光仲,周庆龙,张文德.啤酒中甲醛含量的调查分析[J].卫生研究,2004,33(3):342.
- [13] 李建忠,钟平华,周杰锋.从红薯粉丝中检出甲醛合次硫酸氢钠的调查报告[J].中国食品卫生,2001,13(6): 39
- [14] Buckley KE, et al. Levels of formaldehyde in milk, blood, and tissues of dairy cows and calves consuming foamalin-treated whey [J]. Journal of agricultural and food chemistry, 1988, 36:1146-1150.
- [15] 张文德,王绍杰,李信荣.食品包装材料与容器涂料中甲醛的示波极谱测定方法的研究[J].分析科学学报,2000, 16(2):149.152
- [16] 励建荣,孙群.水产品中甲醛产生机理及检测方法研究进展(一)[J].中国水产,2005,(8):64-65
- [17] K.Yasumoto, et al. A new Sulfur-containing Peptide from *Lentinus edodes* Acting as a Precursor for Lenthionine[J]. Agr. Biol. Chem.,1971,35(13):2059-2069
- [18] Fujimoto, et al. The mechanism of formaldehyde formation in shiitake mushroom[J].Mushroom Science,1976,9(1):385-390
- [19] 林树钱,王赛贞,林志杉.香菇生产发育和加工贮存中甲醛含量变化的初步研究[J].中国食用菌,2002,21,(3):26-28
- [20] Amano K, Yamada K, Bio M. Detection and identification of formaldehyde in gadoid fish[J].Bull. Jpn. Sor. Sci. Fish. 1963, 29:695-701
- [21] Harada K. Studies on enzyme catalyzing the formaldehyde and dimethylamine in tissues of fish and shells[J]. SHimonoseki Univ. Fish. 1975,23:163-241
- [22] Rodriguea. Studies on the principal degradation products of trimethylamine oxide in four species of refrigerated fish [J]. Food and Feed Chemistry, 1997, 288: 131-135

如何去除淡水鱼的土腥味

鲤鱼、鲫鱼、鲢鱼等淡水鱼常有一股土腥味,这是因为淡水鱼的生活环境,如鱼塘、湖泊中的腐殖质较多,很适合于微生物的生长,这些细菌会分泌出一种具有土腥味的褐色物质它是通过鱼鳃进入血液中,故食之有土腥味。怎样除去土腥味?可把鱼去鳞除鳃,剖肚洗净后,放在冷水中浸泡,并倒入少量的醋和胡椒粉由于冷水把鱼体中的血液置换出来,并加入了除腥的调料,故可除去腥味。当然,若再加上姜、葱、大蒜等佐调,更佳。