

Balladen om formaldehyd i fisk

Erfaringer fra et arbejdsliv. Denne gang med formaldehyd som omdrejningspunkt. Og om hvordan nedbrydningen af TMAO i frossen fisk spillede italienerne et puds.



Af Lars Herborg (K61)

Den første oplevelse jeg havde med dette fænomen, stammer fra min ansættelse i 1962 ved Fiskeriministeriets Forsøgslaboratorium.

Formalin er jo et kendt konserveringsmiddel, så det var ikke underligt, at ideen opstod om at behandle fersk fisk med en opløsning af formaldehyd, evt. gennem isen, som efter vel godt et hundrede års erfaringer ellers er det eneste konserveringsmiddel, der dur, når man skal have fersk fisk til at holde sig.

Jeg mener at huske et desinfektionsmiddel, der hed Frilong, som angiveligt fandt anvendelse. Denne anvendelse var, og er, imidlertid ikke tilladt, idet det eneste konserveringsmiddel, som var, og fortsat er, tilladt anvendt til fersk fisk er is.

Brugen af formaldehyd

Vi lavede imidlertid en række holdbarhedsforsøg, der viste, at der ikke var nogen sensorisk forskel at bemærke inden for holdbarhedstiden, som dengang var godt to uger, efter smagsholdets bedømmelse.

En anden anvendelse, der byggede på formaldehyds desinficerende virkning, og som ad den vej havde sigte mod holdbarhedsforbedring, var tilsætning af hexamethyltetramin til visse

fiskeprodukter, især populært ved konservering af kaviarerstatning eller til helkonserver af rejer, hvor ideen for sidstnævnte var at gøre det muligt at sænke varmebehandlingen, og i tilgift få en reduktion af den ubehagelige lugt af kål, som kunne følge med rejer som helkonserver.

Ideen er jo her som før, at man kunne få nytte af det formaldehyd, der dannes ved spaltning af den tilsatte hexa.

Også denne behandling er af tvivlsom værdi.

Jeg skiftede imidlertid arbejdsplads og var i 1978 ansat på Statens Levnedsmiddelinstitut, hvor jeg bl.a. havde at gøre med administrationen af Positivlisten.

Hexa blev fjernet fra Positivlisten i 1981 for så vidt anvendelsen til fisk. Så vidt jeg ved, er hexa for øjeblikket kun tilladt anvendt til fremstilling af Provoloneost. Man kommer ikke så let udenom italienske specialiteter.

Interessen for formaldehyds mulige skadesvirkninger var nemlig blevet skærpet, efter det havde vist sig, at vistnok hanrotter kunne udvikle kræft i næsen ved inhalation af formaldehyd.

Et særligt problem for stokfisk?

Jeg husker, at vore toksikologer skulle til en kongres i USA med formaldehyd på dagsordenen. Der var bl.a. tale om at fastsætte grænseværdier i forskellige levnedsmidler, og de grænseværdi-

er, der var på tale lå ganske lavt. Jeg nåede lige at minde om, at vi måske har et særligt problem, når det gælder fisk af torskefamilien, navnlig for stokfisk, altså tørret torsk.

I tilfældet stokfisk har vi jo haft en grundig afprøvning på mennesker i hundredevis af år i vort geografiske område, uden der har været registreret en uheldig virkning på mennesker.

Jeg havde i mit tidligere virke på Fiskeriministeriets Forsøgslaboratorium fået lavet nogle analyser af formaldehyd i netop stokfisk, og der fandtes betydelige mængder, bestemt ved den analysemetode, som man brugte der i 70'erne [1]. Nogle hundrede mg/kg var ikke usædvanligt. Tænk også på, at fisken faktisk har lugt i den retning.

Så hvis man ikke ville bortdømme tørret torsk som levnedsmiddel, skønt netop denne vare har været essentiel for overlevelsen i det barske Norden, siden vi begyndte at fiske, bør dette tages i betragtning.

Torskefamiliens fisk indeholder sædvanligvis trimethylaminoxid, TMAO, $\text{O:N(CH}_3)_3$ i en mængde på omkring 700-800 mg/kg. Jo friskere fisken er, jo højere er indholdet [2].

Under mine undersøgelser af lagringsforløbet af tromletørret torskekød i 1978 fandt vi, at jo friskere fisken var, jo mere formaldehyd kunne påvises efter godt et halvt års lagring af det tørrede produkt. Således fandt vi omkring 500 mg formaldehyd/kg tørstof ved tørret torsk fra en fire dage gammel råvare, mens indholdet lå på omkring det halve ved tørret torsk fra en 11 dage gammel råvare.

Enkelt forklaret kunne en del af udgangsmængden af trimethylaminoxid være forsvundet som resultat af lagringen i fersk tilstand, formodentlig gå op i den blå luft som trimethylamin og andre forbindelser, "flygtige baser" ved spaltningen forårsaget af bakterievækst.

Denne spaltning følger imidlertid et andet spor ved tørring af torsk eller opbevaring af frossen torsk, så nedbrydningsforløbet følger en anden vej.

Altså:

Udgangstilstand trimethylaminoxid:
 $\text{O:N(CH}_3)_3$

Foreslået nedbrydning i den ferske fisk:
 $2\text{O:N(CH}_3)_3 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{N(CH}_3)_3$

Foreslået nedbrydning i frossen eller tørret fisk:
 $\text{O:N(CH}_3)_3 \rightarrow \text{OCH}_2 + \text{HN(CH}_3)_2$

Hvor kom formaldehydet fra?

Vi løb faktisk ind i et problem med frossen torsk, som blev eksporteret til Italien. Vi er nu i slutningen af 1980'erne, og problemet med anvendelse af formalin i isen, som anvendes til køling af den ferske fisk dukkede op på ny, efter en omtale i et tysk fagblad af en sådan anvendelse.

Det fik vore italienske venner i Sundhedsministeriet til at foretage analyser på de importerede fisk, og så fandt man altså formaldehyd i de frosne torskefileter.

Sagen var klar.

Danskerne var begyndt at bruge formalin i isen, for hvor skulle formaldehydet ellers komme fra?

Det gjorde vi bare ikke – så vor fiskeriråd med ansvar for Italien, Holger Bak Andersen, fik sat et møde i stand med de italienske sundhedsmyndigheder, for at vi sammen kunne udrede denne sag.

Mødet blev berammet til en lørdag formiddag, hvilket indlagde Holger stor berømmelse i nordiske fiskekredse. Det var ikke lykkedes før at få det italienske Sundhedsministerium til at indkalde til møde på en lørdag.

Vi redegjorde som nævnt ovenfor, om hvordan vi så tingenes sammenhæng, og for hvad der gælder under frostlagring af torskefileter, og for den sags skyld også for tørret torsk.

Hvis torsken f.eks. indfryses hurtigt efter slagtning og øjen-synligt også ved tørring, sker det andet viste forløb for spaltningen af TMAO. Så spaltes molekylet, formodentlig katalyseret af en aldolase [3], så der dannes formaldehyd og dimethylamin, begge komponenter der hver for sig er omgærdet af en vis bekymring.

Det blev imidlertid et forholdsvist fredeligt møde, for nu havde italienerne dels læst vor redegørelse om forholdene om udviklingen af formaldehyd under frostlagring af torsk, dels fået støtte af grænsedyrlægen i Brenner, dr. Origo, der internt havde gjort opmærksom på sagens sammenhæng. Så herefter var der atter stille om formaldehyd i frossen torsk, så længe det varer.

E-mail:

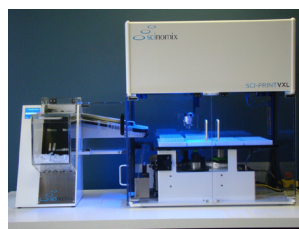
Lars Herborg: larsherborg@mailone.dk

Kilder

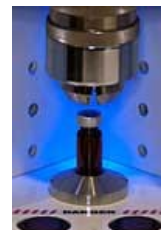
1. Ad modum Nordisk Metodik Komité for levnedsmidler (nr. 54, 1964) "Påvisning og bestemmelse af formaldehyd i levnedsmidler" Afsnit B. Chromatopsymetoden.
2. Steinar Eilertsen. Figur 10 i Islagring af torsk (*Gadus morhua*) og brosme (*Brosme brosme*). Norges Fiskerihøgskole. Universitetet i Tromsø. Juni 2008.
3. Bo Munk Jørgensen, Michael Krogsgaard, Lis Berner, Marit Espe, Marita Poulsen and Sigurdur Einarsson. TMAO aldolase in fish products. A key to reduction of the quality problems connected with formaldehyde. DTU-AQUA.(1998?) DTU Orbit.

Automatisering og instrumentering.

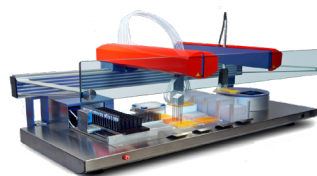
Automatisk påsætning af etiketter og fremføring af rør, evt. dispense og låg af/på.



Automatisk påsætning/aftagning af kapsel- og skruelåg.



Automatisk prøveforberedelse til kromatografi, SPE, ICP, MS, ELISA, PCR oma.



ELISA vaskere, ELISA læsere, PCR-udstyr, Realtids-PCR, kromatografertilbehør, pipetteringsudstyr oma.



Yderligere oplysninger:

info@lat-int.com eller 70237740, www.lat-int.com

Se os på LabDays 2015 stand 20