

中等水产学校交流讲义

水产品检验分析

大连水产专科学校主编

加工专业用

农业出版社

目 录

緒論	1
第一章 原料的檢驗分析	5
第一节 原料的物理檢驗	5
一、采样	5
二、原料感官檢驗和物理檢驗	6
第二节 原料新鮮度的化学檢驗	8
一、魚肉的石蕊試紙反应	8
二、氮的測定	8
三、过氧化酶的試驗——联苯胺試驗	11
四、硫化氫的測定	11
五、吲哚的測定	11
第三节 原料化学組成成分的測定	14
一、水分的測定	14
二、灰分的測定	18
三、蛋白質的測定	19
四、粗脂肪的測定	27
第二章 盐漬品的檢驗分析	30
第一节 卤水的檢驗分析	30
一、卤水的物理檢驗	30
二、卤水的化学檢驗	31
第二节 盐漬成品的檢驗	36
一、硫化氫試驗	36
二、溫斯拉价(氮价)的測定	37

三、凝固沉淀試驗	37
四、对碘液的沉淀反应	38
五、吲哚的測定	38
六、食盐含量的測定	38
第三节 化学防腐剂的檢驗	39
一、硼酸和硼砂的檢驗	39
二、苯甲酸(安息香酸)的檢驗	43
三、水楊酸的檢驗	43
第三章 魚类罐头的檢驗分析	47
第一节 馬口鉄皮的檢驗	47
一、試样的切制	47
二、机械性能的檢查	47
第二节 涂料馬口鉄的物理檢驗	53
一、涂料馬口鉄的物理檢驗	53
二、化学性能的測定	53
第三节 罐頭成品的檢驗分析	55
一、罐头的物理檢驗	55
二、罐头的化学檢驗	56
第四章 水产油脂的檢驗分析	80
第一节 采样	80
第二节 水产油脂的物理檢驗	81
一、气味的檢驗	81
二、透明度的測定	81
三、顏色和色度的測定	82
四、比重的測定	84
五、折射率的測定	90
六、脂肪酸凝固点的測定	93
第三节 水产油脂的化学檢驗	94
一、酸价	94

二、皂化价的测定	95
三、不皂化物的测定	96
四、碘价	97
五、油脂酸败的检验	100
第四节 维生素A的测定	105
一、视式比色法——比色架	107
二、光电比色法	108
第五章 鱼粉的检验分析	109
第一节 鱼粉的物理检验	109
一、采样	109
二、鱼粉的物理检验	110
第二节 鱼粉化学成分的测定	111
一、水分测定	111
二、脂肪测定	112
三、蛋白质的测定	112
四、磷酸的测定	112
五、铁的测定	116
六、砂分的测定	119
七、盐分的测定	120
第六章 鱼胶的检验	121
一、感官检验	122
二、物理检验	122
三、化学测定	125
第七章 海藻及其制品的检验	130
第一节 海藻干制品的检验分析	130
一、感官检验	130
二、水分的测定	130
三、夹杂物含量的测定	130
第二节 甘露醇的测定	131

第三节 藻类中碘含量的测定	132
一、用碱浸出法	133
二、灰化法	133
第四节 褐藻酸和粗纤维的测定	134
一、粗纤维含量	135
二、褐藻酸含量	135
第五节 褐藻酸钠的品质检验	136
一、水分的测定	136
二、灰分的测定	137
三、沸水不溶物量的测定	137
四、褐藻酸钠溶液粘度的测定	137
五、碱度的测定	138
六、褐藻酸含量的测定	138
附录	141
一、常用标准溶液的配制与标定	141
二、常用指示剂的变色范围与配制	145
三、水的折射率	146
四、国际原子量表	147
参考文献	148

緒 言

水产品檢驗分析是食品分析的一部分，是分析化学的一个分支。它以定性分析和定量分析为基础，它所要研究的问题是水产品中可能存在的成分是什么？各种成分含量有多少？它不仅需要說明水产品的品质优劣，而且需要說明优劣的程度。在水产加工中占主要地位的是鱼类，故水产品檢驗分析的主要对象是魚及魚制品。

水产品是水产原料及其加工品的总称。水产原料是极其丰富的，加工的品种也极其繁多。随着水产事业的发展，水产加工品的数量和品种，日益增多，故檢驗分析的内容愈来愈丰富，任务也愈来愈重大。对出厂的水产成品进行檢驗分析是一项很重要的工作，如果产品的质量不合规格，将会造成廢品，甚至危害人体的健康。所謂产品的质量，是指卫生机关或商业部門对各种食品所制定的一些标准规格或要求条件。在卫生方面來說，它包括：

1. 物理方面的，如比重，渾浊度，色澤和温度……；
2. 化学方面的，如营养成分，重要成分的标准含量，重金属的最大含量以及防腐剂和腐敗产物的測定……；
3. 生物学方面的，如不允許有致病菌存在，控制单位产品中細菌的数目……。

随着社会主义建設的飞跃发展，人民生活水平的不断提高，对水产品的数量和质量，也愈来愈提出更高的要求。水产品是富有营养价值的一种食品，对于人体健康有着密切的关系。关于水产

品的檢驗，在加工过程中，不但有严格的操作規程，而且每种产品都有一定的标准規格，保証出厂产品的质量要求。对水产品的檢驗，保証产品的质量、規格，不断地提高产品的质量，是水产加工企业的重要职责。

解放前，在反动政府的統治下，我国的水产資源虽然很丰富，但水产事业很不发达，水产加工更是落后，水产品的质量无从保証。解放后，在党和政府的正确领导下，水产事业与其他事业一样迅速地发展了起来，水产加工亦相应的得到发展。水产品的数量不但与日俱增，质量亦不断提高，水产品已成为广大劳动人民的主要副食品之一。

近年来，我国为了提高水产品的质量，对生产技术、加工的原料、半成品和成品等，都加强了檢驗工作，以保証产品的质量和規格。为了达到这个目的，在水产品加工的各个部門应設立檢驗分析机构。它的任务除了对水产原料和加工成品进行檢驗分析，提出有关数据，判断原料是否滿足要求，成品是否符合規格之外，还应担負着扩大产品的种类，提高产品的质量，提高原料的利用率，减少次品，消灭廢品。因此，檢驗工作是研究新产品，保証和提高产品质量的一个重要方面。

水产品檢驗分析的主要研究內容与其工作范围，有如下几个方面：

1. 确定水产品貯藏期所产生的正常或反常的变化。
2. 分析水产品的組成及其成分的百分比。
3. 鉴定水产品的品质优劣，防止因为誤食敗坏的水产品而中毒。
4. 研究改进水产加工品的质量，鉴定水产品加工产品是否营养丰富和品质优良。

水产品檢驗分析的內容既然是如此广泛，那么对水产品进行

檢驗分析,要得到正确的結果,就必須有广泛的基础知識,水产品檢驗分析是以分析化学、有机化学、生物化学和微生物学等各种科学为基础的,特别是分析化学尤为重要。这門課程要求在学完了这些課程的基础上进行学习,特别是要求系統地学习了分析化学。因此,本书中有关分析化学的基本知識、操作及简单的仪器设备等,尽量不予叙述,以免重复。

水产品檢驗分析的方法,包括了物理法、化学法和微生物学法。物理法包括感官檢驗,当感官檢驗不能确定产品的质量时,或为了驗證感官檢驗的正确性,或对产品認識提出更高的要求时,則需进行化学法檢驗。至于微生物法的檢驗,在微生物学中有詳細地研究,这里不再贅述。

食品檢驗分析的历史很悠久,最早,前人是以感官的檢驗来判断食物的可吃与不可吃,那就是感官檢驗法。在我国古典医学书籍中,就有了对食物檢驗法的記載,例如:养生类纂引食禁方中,有这样的叙述:“肉中有米点……不可食”。这是我国劳动人民在长期生活中經驗的科学总结,是食品檢驗分析的一种方法。虽然食品檢驗分析起源如此久远,但由于在长期的反动統治下,食品的檢驗分析与其他科学一样,处在极其落后的状态。自中华人民共和国成立以来,在党的正确领导下,并且学习苏联先进的經驗,水产品檢驗分析迅速地发展了起来,并逐漸地形成了一門独立的科学。

由于我国水产事业迅速地发展,特别是1958年以来,在总路綫、大跃进和人民公社三面紅旗的光輝照耀下,水产品的数量和质量都不断地增长和提高,新产品不断地增多,产品的周期不断地縮短,对檢驗分析的方法便要求紧密的跟上,因而快速的分析檢驗法就更显得重要了。就目前国内外檢驗分析发展的趨勢来看,利用仪器分析已經占到了重要的地位,利用仪器分析可以大大地縮短

了分析的时间。因此,水产品的檢驗分析方法,逐漸的向仪器分析方面发展。

第一章 原料的檢驗分析

第一节 原料的物理檢驗

一、采样 采样是从一批貨物中采取供檢驗分析用的試样的整个过程。采样工作十分重要，它是保証分析結果正确与否的重要一环。所采的样品，要求能够完全代表整批貨物的质量，对液体或粉状物质較易采样，固体物质則較难，只能做到一定的正确度。水产品檢驗分析的样品，既有液体样品，也有固体样品，同时还有液固混合的样品。因此，要做到准确的取样，滿足分析結果的正确度，是一件十分細致的工作，决不能視為无足輕重的事。下面仅叙述对水产加工原料——魚的采样原則和調处方法。

采样的原則：采样前，要詳細地驗證这批原料的所有記錄，包括捕魚的时间、地点、工具、運輸的日期和運輸的条件等。其次对于原料进行外觀檢查，然后进行采样。样品的采取，一般分为原始样品和实验室样品两种，后者称为試样。

原始样品的采取：对小量原料，采取其大部分，对于大量原料，則按比例采取。根据原料的多少，首先按5—10%或5%采取。然后将这些已采的大量样品再进行有代表性的采样，混匀之，即为原始样品。但感到困难的是在魚类品质不均一的容器內采样，对于这种情况，要按三个阶段进行原始样品的采取：第一，是开始卸魚时；第二，是卸了一半之后；第三，是最后剩下四分之一时。为了使样品能更正确地代表整批魚的实际情况，每一阶段又可分成几

个部分，最后将各个部分合并在一起，就构成了一批原料的原始样品。

实验室样品的采取：有二种方法，一种是鱼体体重在0.5公斤以下时，将其从背脊纵切开，取其整个鱼体的一半。鱼体重量超过0.5公斤以上者，取其纵切的一半，再横切成2—3厘米宽的肉片，取其偶数或奇数，切碎，混匀，作为实验室试样。另一种是，鱼体长在6寸以上的取三条，6寸以下的取10条，然后每条鱼取其宽度大致相同的三段（胸鳍后一段，臀鳍和胸鳍中间的一段，尾鳍前一段）切碎，混匀，作为实验室样品。

样品的调处：将采取的原始样品进行外部洗涤，然后沥去水分，并除去头和鳞，沿背脊骨剖开，仔细地除去大小骨骼、内脏、精卵、皮鳞，留下全部筋肉供作试验，并将各部称量求出其各占鱼体的百分比。

筋肉	$a\%$
卵或精	$b\%$
可食部分百分比	$A\%$
头、尾、鳍、骨、鳞	$c\%$
内脏	$d\%$
不可食部分百分比	$B\%$

在水产品的检验分析中，一般只用筋肉作试样。因此，把筋肉适当的保存起来。如果需要对鱼的精、卵或其他部分进行分析时，也要分别的保存起来，以备测定之用。

二、原料的感官检验和物理检验

（一）原料的感官检验 鱼类原料的感官检验，是以人的感官来判别鱼鳃、鱼眼的状态，鱼肉的松紧状态，鱼皮上和鳃中所分泌的粘液的量，粘液的色泽和气味，以及鱼肉横断面上的色泽等。

鱼鳃的状态：完全新鲜的鱼，鳃的颜色是鲜红或粉红，没有粘

液或是复盖着濃厚的透明的粘液，沒有臭味。鮮度較差的魚，即处于初步分解阶段的魚，其魚鰓由于血紅素起了化学变化，而变为发暗或蒼白，粘液发暗，但尚透明，有时稍有酸味。鮮度非常低劣的魚，其鰓附有渾浊的粘液，鰓色灰白而发暗紅，嗅之有酸味、臭味和陈腐味。

魚眼的状态：鮮魚的眼睛是透明、洁淨而突出。鮮度較差的魚眼睛多少有塌陷，眼睛退色，有时由于内部溢血而发紅。不新鮮的魚，眼睛塌陷，色暗，有时稍带淺紅。

魚表皮和肌肉組織的状态：新鮮的魚表皮上的粘液透明而沒有臭味，表皮沒有改变其活时的状态，新鮮而有光澤，魚鱗貼伏坚固，魚背坚实，有彈性，用手压之，陷凹处随之平复，肛門周圍稍凹陷，成圓坑状，硬突而发白，腹部不膨脹而正常。当魚开始腐敗时，其体表的粘液蛋白，因細菌和酶的分解作用，呈不透明的混浊状态；表皮的結締組織分解，由坚硬而变为松软，用手指压之，其陷凹处不能复平，失去了彈性；魚鱗部分的脱落，肛門稍突出。新鮮度很差的魚，由于細菌在腹內的腐敗分解作用而产生的气体，使腹部膨脹，并发出較大的腐敗臭味。

魚肉的橫断面，新鮮魚肉的橫断面紧密而有彈性，肋骨与脊骨处的魚肉組織很结实，无异味，魚肉的状态与色澤为該种魚应有的状态与色澤。新鮮度較差的魚，其肉质发軟，有时稍有酸味，魚肉的橫断面色澤无光彩，由于内部的溢血，脊骨处的魚肉出現紅色。质量很劣的魚，其肉质柔軟，用手拉之較易脱离脊骨和肋骨，肌肉有霉味和酸味，有的地方并有腐敗現象。

（二）原料的物理檢驗

魚体平均重量的測定：取 10 条原始試料的魚，称重，将称得的重量被魚数目除之，即得魚的平均重量。

魚长度的測定：表示魚长度的方法有两种，一种是工艺的度

量法，即从魚眼睛中央到臀鰭末端之間的最短距离；另一种是生物学的度量法，即从魚的嘴尖端到臀鰭基部之間的距离。

魚体温度的測定：用力將魚体厚的部位刺破，插入嵌在金属框中的溫度計，經過 2—3 分钟記下溫度。

第二节 原料新鮮度的化学檢驗

魚在活着的时候，其体内的各种酶可以促进新陈代谢。魚死后，酶并不能馬上失去它的功能，而开始分解破坏魚肉組織。所以魚死后，由于受到酶的分解作用而使蛋白质、脂肪和糖类发生分解（如蛋白质分解成氨基酸、盐基……）。由于魚体肌肉組織的分解破坏，其抵抗細菌腐敗的能力就愈来愈弱了，而且分解的产物（如氨基酸）为細菌准备了良好的培养基。因而魚在酶的分解作用，細菌（主要是外界感染的）的腐敗作用和氧化作用下，就使魚体随着时间的增长而加剧了敗坏。腐敗分解的产物，由蛋白胨、蛋白胨、氨基酸和进一步分解成更简单的有机物和无机物。如：吲哚、胺类、氨、硫化氢、氮、氢、二氧化碳等。这些物质具有臭味或毒性，根据腐敗分解的輕重，由新鮮变成不新鮮，直至不堪食用。

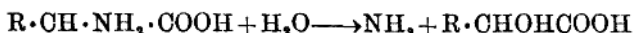
为了进一步确定魚的新鮮度，或証实感官檢驗的正确性，或对魚的品质檢驗有特殊需要时，可用化学的方法进行檢驗之。

一、魚肉的石蕊試紙反应 新鮮的魚肉是呈弱酸性反应的，但魚体腐敗后，产生的氨等，使魚肉显微弱的硷性。因此，将用蒸餾水潤湿过的兰色石蕊試紙貼到新切开的魚肉的横断面上，若石蕊試紙出現微紅色，即說明魚新鮮；如果將紅色的石蕊試紙貼到魚肉的横断面上，出現兰色，則說明魚肉已經腐敗了。

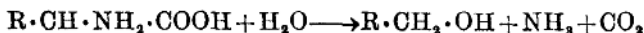
二、氨的測定 鉴别魚肉腐敗与否，重要而有效的方法之一，就是測定魚体的氨含量。魚肉腐敗过程的中間产物氨基酸，进一

步的分解,可以由不同的分解形式得到相同的氨。以 $R \cdot CH \cdot NH_2 \cdot COOH$ 代表氨基酸的一般形式,其分解反应的形式表示如下:

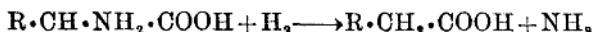
(1) 由于氨基酸的水解作用生成羧酸和氨。



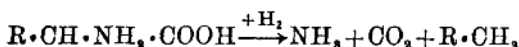
(2) 由于酵母作用使氨基酸发酵,而放出氨。



(3) 由于脱氨基后,经还原作用,生成饱和脂肪酸和释出氨。



(4) 由于还原性脱氨基,脱羧基作用生成氨。



(5) 由于氧化分解而生成氨。



因此鱼死后,随着时间的增长,其腐败的程度增高,其生成的氨也就增多。所以鉴别鱼的新鲜度,可以用测定其氨含量的多少来表示。根据苏联海洋渔业和海洋科学研究所(BHNPO)的考查,各种击毙的淡水鱼,如枪、鲤、鳊鱼等。一等品,氨的含量为10—13毫克%,二等品,氨含量为14—16毫克%。鱼肉中氨含量达17—25毫克%尚可食用,如高达44—82毫克%,则一般认为不适于食用,就不进行加工。但是对于某些海水鱼,如鲨鱼的肉,在新鲜状态时即含有多量的尿素,稍有腐败即易生成氨,可视为例外。

(一) 氨的检出——埃拜尔(Эбей)法 鱼肉腐败时,产生的氨和氯化氢蒸汽相遇时,即生成氯化铵的白色烟雾。但是要注意,有时新鲜的鱼肉也可能产生白色烟雾状,这是由于鱼肉放出的水分在酒精和酸的蒸汽作用下所生成的雾。不过氯化铵所生成的雾,生成得快,消失也快,故可区别。

测定步骤:在大试管中注入2毫升盐酸、酒精和乙醚的混合

液(1份25%的盐酸, 1份乙醚和三份90%的酒精), 然后将試样肉片挂在玻璃鈎上放进試管内, 使肉片距液面約2厘米(如图1—1), 观察有无白色烟雾出現, 証明有否氨的存在。

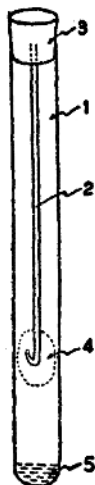


图 1—1

- 1—試管; 2—玻璃棒;
3—橡皮塞; 4—肉块;
5—药液。

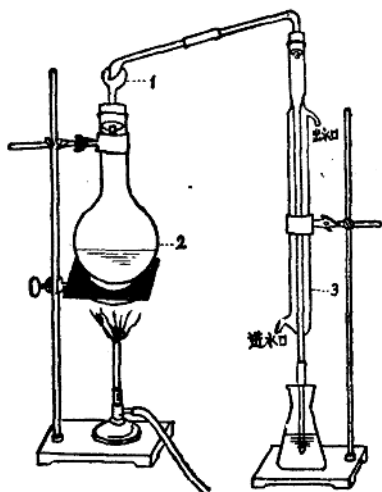


图 1—2 蒸餾氨的仪器装置

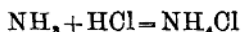
- 1—氮球; 2—蒸餾燒瓶; 3—冷凝管。

(二) 氨的定量測定

測定步驟: 精確称取試料2克左右, 置于1000毫升蒸餾瓶內, 加水350毫升及過量的NaOH溶液(約80毫升飽和溶液), 接氮球于直裝的冷凝器而蒸餾之(图1—2)。將餾出液收集于50毫升的0.1N HCl溶液內(冷凝器下端接滴頭, 滴頭要浸入受液器的盐酸溶液內), 待餾出液達100毫升后, 則停止蒸餾, 用0.1N NaOH滴定受液器內過多的盐酸(用甲基橙為指示劑), 測知盐酸的用量以計算出氨量及百分數。

計算: NaOH 為不揮發的強鹼, 使試样中的氨游離而中和

鹽酸。



0.1N HCl 1 毫升可以吸收 0.0017 克氨，所以被測氨的重量
= 消耗鹽酸的毫升數 $\times$ 0.0017

$$\text{氨}\% = \frac{\text{消耗鹽酸的毫升數} \times 0.0017}{\text{試樣重}} \times 100$$

三、過氧化酶的試驗——聯苯胺試驗 新鮮的魚肉內含有過氧化酶，而腐敗的魚肉內的過氧化酶被破壞。過氧化酶與過氧化氫作用生出原子氧 $[\text{O}]$ ，原子氧能使聯苯胺氧化產生藍色。因此新鮮魚肉的浸出液能產生藍色，腐敗魚無藍色生成。

測定步驟：在試管中加入 2 毫升剛浸出的魚肉浸出液，加入 5 滴 0.2% 聯苯胺溶液，再加入 2 滴 1% 的過氧化氫，在 1 分鐘內觀察溶液的顏色有無變化（但要注意，時間不能過長，否則可能因空氣的氧化作用而產生藍色）。

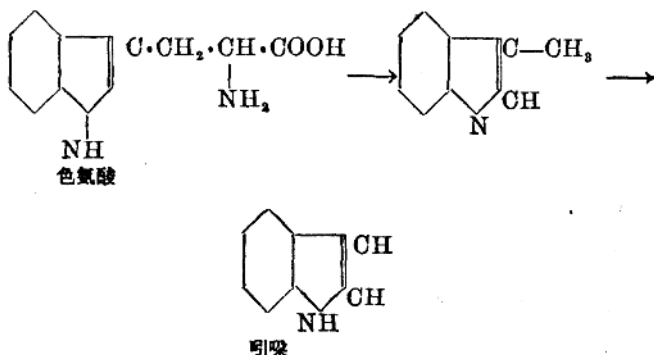
四、硫化氫的測定 新鮮的魚肉內是沒有硫化氫的，魚肉發生腐敗時，則有硫化氫生成。這是因為魚肉內含硫的氨基酸，如胱氨酸、半胱氨酸等，腐敗時就產生了硫化氫。而硫化氫與醋酸鉛作用即生成硫化鉛的暗桂皮色沉淀。



測定步驟：稱取 20 克左右的魚肉試樣於小燒杯內，加入 40 毫升 10% 的 H_2SO_4 溶液，用濾紙將小燒杯復蓋，并用橡皮圈扎好，在濾紙上滴一滴醋酸鉛的鹼性溶液。15 分鐘後，觀察濾紙上顏色的變化，其原料的新鮮度可表示如下：在醋酸鉛點滴的邊緣呈褐色，可用“+”標記，表示魚肉的鮮度可疑；點滴邊緣呈顯著的褐色用“++”標記，表示魚肉不新鮮；點滴邊緣呈暗桂皮色用“+++”標記，表示魚肉已腐敗；點滴的邊緣不呈色，用“-”標記，表示魚肉新鮮。

五、吲哚的測定 新鮮的魚肉不含有游离的吲哚或者含量甚

微,用定量分析的方法几乎不能测出。但是当魚肉腐敗时,由某些氨基酸的进一步分解而生成吲哚。例如,色氨酸首先生成甲基吲哚,进一步分解成吲哚:



吲哚与对二甲基氨基苯甲醛作用,呈紅色反应。这种呈色的强度和試样中吲哚含量成比例的关系。

据苏联研究的结果指出,新鮮的魚肉完全不含吲哚,每公斤魚如果含有 0.02 毫克,还可食用。如果每公斤含有 0.03 毫克以上,即应断定处于腐敗状态。

(一) 吲哚的定性檢出

測定过程:称取 20 克左右試样置研钵中,加 10 毫升 95%酒精研磨至均匀状态。然后移至 250 毫升的三角烧瓶內,加 30 毫升 95%酒精,在三角烧瓶的頸部插一玻璃漏斗,在沸騰的高温鍋上加热 5 分钟,以浸出試样中的吲哚。用薄綢絹将酒精浸出液过滤到烧杯中,并在水浴鍋上蒸发濃縮至 5—7 毫升。把这已濃縮的浸出液移入量筒中,加酒精使成 10 毫升,用滤紙过滤到試管中,加 0.5 毫升 4% 的对二甲基氨基苯甲醛的酒精溶液和 1 毫升的濃盐酸振荡混合,放至沸騰的水浴鍋上 20 分钟,有吲哚存在,即显玫瑰紅色。

(二) 吲哚的定量測定 对二甲基氨基苯甲醛酒精溶液的配