

# 京畿地区香菇中甲醛含量检测及分析

李冰茹\*, 王纪华, 马智宏

(北京农业质量标准与检测技术研究中心, 北京 100097)

**摘要:** **目的** 通过分析京畿地区产地香菇和市场香菇中的甲醛含量, 揭示不同种类、干湿形态、生长阶段、培育方式的香菇中甲醛含量变化, 为香菇中的甲醛本底含量研究提供数据支持。**方法** 利用乙酰丙酮分光光度法测定香菇甲醛含量。**结果** (1)鲜香菇中甲醛含量差异较大, 部分高达 200 倍左右; (2)鲜香菇中中菇含量最高, 总体呈中菇>大菇>小菇趋势; (3)不同生长阶段的香菇中 3 潮或 4 潮的甲醛含量较高, 与香菇发育完全、代谢旺盛有关; (4)地栽方式培育的香菇其甲醛含量一般是架栽的 2 倍左右; (5)参照出口香菇中甲醛限量标准, 部分鲜香菇中的甲醛含量会对出口造成一定影响。**结论** 栽培工艺、菌种类型对香菇中内生甲醛含量有着决定性影响, 应加强对比, 进行交叉试验, 优化培育方式, 遴选香菇菌种, 降低香菇内生甲醛的含量。

**关键词:** 香菇; 甲醛; 京畿地区

## Determination and analyzation on the formaldehyde content in *Lentinula edodes* from the capital region and its environs

LI Bing-Ru\*, WANG Ji-Hua, MA Zhi-Hong

(Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing 100097, China)

**ABSTRACT: Objective** To lay the foundation of basement content of the formaldehyde in the *Lentinula edodes* by studying their kinds, dried and fresh status, different growth phases and methods of cultivation, which were collected from the production bases and the markets around the capital city and its environs. **Methods** The acetylacetone spectrophotometry was used to detect the formaldehyde content in *Lentinula edodes*. **Results** It showed that the content of formaldehyde could be 200 times different in the fresh *Lentinula edodes*; the effects order of the content of formaldehyde in the fresh *Lentinula edodes* was middle mushroom> big mushroom>small mushroom; the content of formaldehyde in the fresh *Lentinula edodes* at 3-phase or 4-phase were the most greatest compared to that of other growth-phase, which could be relevant to the degree of maturity and metabolism; the content of formaldehyde which cultivating in the field was 2 times more than that on the frames; according to the limit standard for export, the content in *Lentinula edodes* from the capital region could had some effect to exportation. **Conclusion** The methods of cultivation and the kinds of *Lentinula edodes* play a decisive role in its content of formaldehyde. Some actions should be done to enhance the comparative trial, to optimize the cultivating methods and select mushroom strains to reduce the content of formaldehyde in *Lentinula edodes*.

基金项目: 北京市农林科学院创新建设项目(KJCX20140422)、国家农产品质量安全风险评估重大专项(GJFP2015006)

**Fund:** Supported by Innovation Foundation of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Science (KJCX20140422) and National Major Projects of Agriculture Product Quality Security and Risk Assessment (GJFP2015006)

\*通讯作者: 李冰茹, 工程师, 主要研究方向为农产品质量检测及污染评价。E-mail: libingru80@163.com

\*Corresponding author: LI Bing-Ru, Engineer, Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing 100097, China. E-mail: libingru80@163.com

**KEY WORDS:** *entinula edodes*; formaldehyde; the capital city and its environs

1 引 言

香菇中的甲醛是其在生长发育过程中, 由于新陈代谢而自然产生的化学物质<sup>[1-3]</sup>。但是甲醛是对人体健康伤害非常大的化学物质<sup>[4,5]</sup>。利用乙酰丙酮分光光度计法<sup>[6-9]</sup>对香菇中甲醛进行检测, 探明其甲醛含量的风险水平, 为规范香菇菌种选育、优化生产工艺等提供科学数据支撑。本实验对京畿地区来源于市场和生产基地的香菇中甲醛进行检测研究, 分析因不同基地、潮次、品种、栽培方式的差异而造成的香菇中甲醛含量的变化, 进而为研究分析香菇中甲醛本底值含量打好基础。

2 材料与amp;方法

2.1 材料与试剂

香菇: 从北京和河北两地市场和生产基地采集。  
乙酰丙酮(北京化学试剂厂) 为分析纯; 甲醛标样(北京市环保局标物中心)。

2.2 仪器与设备

UVA1105192450 紫外可见分光光度计(美国 Thermo 公司); JC-0095 真空干燥箱(上海博讯实业有限公司医疗设备厂); DHG-9246A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)。

2.3 实验方法

香菇中甲醛含量的测定采用乙酰丙酮分光光度法。  
称取不少于 500 g 香菇样品, 取可食部分, 去除杂物, 切碎并充分混匀后粉碎, 制成待测样备用。干样经样品粉碎机粉碎, 过 20 目筛。称取干样 2 g 或鲜样 10 g, 加水 50 mL, 用凯氏定氮仪蒸馏。蒸馏过程

中蒸馏液收集瓶应置于冰水中, 防止蒸馏出的甲醛挥发, 收集 200 mL 蒸馏液, 并定容至 250 mL。

样品测定: 吸取适量样品蒸馏液(1~10 mL)于 25 mL 具塞比色管中, 补充蒸馏水至 10 mL, 加入 1 mL 乙酰丙酮溶液, 混匀, 置沸水浴 3 min, 取出冷却至室温, 立即以空白为参比, 于波长 412 nm 处, 以 1 cm 比色皿进行比色, 记录吸光值, 查标准曲线计算结果。

3 结果与分析

3.1 基本情况

本次试验在北京和河北两地的市场以及生产基地共采集鲜品香菇样本 56 个, 干品香菇 22 个。其中, 鲜品香菇中 7 个样本未检出甲醛。检测结果如表 1 所示。所有鲜品香菇中甲醛最小含量为 1.28 mg/kg, 最大含量为 190.30 mg/kg, 平均含量为 27.58 mg/kg。对比大、中、小香菇, 发现中菇的甲醛含量无论是最小值、最大值还是平均值, 均高于小菇和大菇的相应甲醛含量。干品的香菇甲醛含量相对平均, 主要集中在 20~50 mg/kg 范围内。

3.2 不同生产基地香菇甲醛含量

对比分析不同生产基地的香菇样本发现, 除了河北省某基地生产的两种香菇未检出甲醛外, 其他均检出甲醛。其中, 北京市通州区某公司的香菇甲醛含量最高, 平均含量达到 93.9 mg/kg, 其中中菇最高达到 190.3 mg/kg; 其次是河北省平泉县某公司, 其香菇甲醛平均含量达到 83.17 mg/kg; 北京房山某基地的香菇甲醛含量相对较低, 均值达到 8.52 mg/kg, 如表 2 所示。

表 1 香菇中甲醛含量  
Table 1 The formaldehyde content in the *Lentinula edodes*

	鲜品				干品
	整体情况	小菇	中菇	大菇	
最小值/(mg/kg)	1.28	1.28	22.04	1.64	15.46
最大值/(mg/kg)	190.30	112.54	190.30	82.63	118.40
均值/(mg/kg)	27.58	49.60	85.13	18.76	47.63

表 2 各生产基地香菇中甲醛含量  
Table 2 The formaldehyde content in the *Lentinula edodes* from different production base

生产基地	不同香菇类型的甲醛含量(mg/kg)			平均含量(mg/kg)
	大菇	中菇	小菇	
北京房山区某基地	2.25±0.75	22.04±1.03	1.28±0.34	8.52
北京市通州区某公司	51.73±18.69	136.40±21.35	83.78±0.53	93.90
北京某公司	1.64±0.49	53.12±16.37	2.04±0.26	14.84
河北省涞水县某农户	14.42±1.62	41.13±11.84	16.08±3.45	23.88
河北省平泉县某公司	82.63±23.56	69.45±16.36	97.43±26.96	83.17
河北省平泉县某园区	19.58±6.18	140.01±26.95	39.83±15.53	50.74

从表 2 看出,各生产基地(园区)的中菇的甲醛含量相对较高,部分含量较大菇和小菇的甲醛含量高 10~100 个数量级。如:北京房山区某基地的中菇,其甲醛含量达到 22.04 mg/kg,较大菇的甲醛含量 2.25 mg/kg 和小菇的甲醛含量 1.28 mg/kg 高出 10 倍左右;北京某公司的中菇甲醛含量 53.12 mg/kg,较大菇甲醛含量 2.55 mg/kg 和小菇甲醛含量 2.04 mg/kg 高出 26 倍左右;河北省平泉县某园区的中菇甲醛含量 140.01 mg/kg,较大菇甲醛含量 1.81 mg/kg 高出 100 倍左右。由此可见,中菇中的甲醛含量一般较高,而且这一结果已经多次试验验证。中菇中甲醛含量较高主要在于中菇正处于香菇生长旺盛阶段,新陈代谢加速,从而产生大量甲醛。

3.3 不同品种及栽培方式的香菇中甲醛含量

不同品种的香菇其甲醛含量差异较大。实验发现,地栽 00 号品种(实验编号)香菇的甲醛含量较高,平均值达到了 83.17 mg/kg,而 11 号品种的香菇,其甲醛的平均含量较低为 8.52 mg/kg,而且其小菇的甲醛含量最低,仅为 1.28 mg/kg,如表 3 所示。这说明不同品种的香菇甲醛的内生机制不同,检测数值上反应出较大差异。因此,在香菇品种的选择和培育上应该有所侧重,尽量选择甲醛含量小的品种,以提高香菇产出质量。

表 3 不同品种的香菇中甲醛含量  
Table 3 The formaldehyde content in the different varieties of *Lentinula edodes*

香菇品种	甲醛含量平均值(mg/kg)
11 号	8.52
22 号	18.71
00 号	83.17
33 号	36.48

栽培方式的不同,其香菇中甲醛含量也差异较大,如表 4 所示。地栽香菇的甲醛平均含量相对较高,几乎是架栽香菇中甲醛含量的 2 倍。因此,在经济许可条件下,建议香菇培育尽可能地选择架栽方式<sup>[10]</sup>。

表 4 不同栽培方式的香菇甲醛含量  
Table 4 The formaldehyde content in the *Lentinula edodes* using different cultivation methods

栽培方式	甲醛含量平均值 (mg/kg)
架栽	73.60
地栽	114.30

3.4 不同培育阶段的香菇中甲醛含量

不同栽培阶段的香菇,其甲醛含量呈现显著差异,如表 5 所示。其中,香菇生命周期的两端,其甲醛含量较低,在生长旺盛期甲醛含量较高。头潮香菇的甲醛含量均值为 1.72 mg/kg,在 2 潮时达到 11.99 mg/kg,在 3 潮或者 4 潮的时候达到最高为 83.17 mg/kg,而后降低在 5 潮时达到 3.88 mg/kg。这一趋势揭示出香菇在不同生长阶段的甲醛含量。究其原因,3 潮或 4 潮期香菇发育完全,代谢旺盛,内生的甲醛相对较多。这说明香菇内源性甲醛随着香菇逐渐成熟而显著增加,到达子实体阶段基本稳定<sup>[11-14]</sup>。

表 5 不同栽培阶段香菇甲醛含量  
Table 5 The formaldehyde content in the *Lentinula edodes* at different cultivation stages

栽培阶段	甲醛含量平均值(mg/kg)
头潮	1.72
2 潮	11.99
3 潮	83.17
4 潮	54.63
4 潮	39.83
5 潮	3.88

### 3.5 香菇中甲醛含量对比分析

日本最早开始对香菇中的甲醛含量本底值进行研究,并在其“肯定列表”制度中提出了对进口香菇中甲醛的限量标准,其中干品香菇甲醛限量标准为300 mg/kg,鲜品香菇甲醛含量限量标准为63 mg/kg<sup>[15,16]</sup>。对照这一出口限量标准,本次实验样本中,干品香菇的甲醛含量均不超标,而鲜品香菇中有9个样本超标,占鲜品香菇总检测样本数的16%。而且,超标样本主要集中在2个生产基地,说明在培育管理方式、品种选择等方面容易造成鲜品香菇中甲醛含量超标,从而影响到产品的出口。

## 4 结 论

香菇由于自身生长机制而不断产生并释放甲醛,且在子实体阶段达到稳定状态。通过对比实验研究,对香菇中甲醛含量的影响因素主要包括培育方式、菌种、香菇生长阶段等。为了有效降低香菇内生甲醛含量,宜加强对香菇菌种的筛选,优化香菇培育方式,从多层面控制其内生甲醛含量。因此,还需要加强对不同的香菇菌种、培育方式以及基质等对比实验,研究建立科学的香菇菌种遴选方法和栽培方式,从根本上降低香菇内生甲醛含量,从而提高香菇品质。

### 参考文献

- [1] 李贵节,陈晓麟,张腾辉.香菇内源性甲醛研究进展[J].重庆第二师范学院学报,2013,26(3):13-15,23.  
Li G, Chen XL, Zhang TH. Endogenous formaldehyde of fragrant mushroom: a research review [J]. J Chongqing Univ Educ, 2013, 26(3): 13-15, 23.
- [2] 柯乐芹.香菇中甲醛本底含量的研究[D].杭州:浙江大学,2007.  
Ke LQ. Research on initial content of formaldehyde in *Lentinus edodes* [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.
- [3] 胡子豪,励建荣.影响香菇甲醛代谢的物质研究[J].中国食品学报,2008,8(3):50-56.  
Hu ZH, Li JR. Studies on the substances effecting on formaldehyde metabolism in *Lentinus edodes* [J]. J Chin I Food Sci Technol, 2008, 8(3): 50-56.
- [4] 李琦,邢志强,李莹,等.保鲜香菇中甲醛含量的分析研究[J].辽宁大学学报(自然科学版),2004,31(2):105-107.  
Li Q, Xing ZQ, Li Y, et al. Analysis on fetermination of formaldehyde in black mushroom of keeping fresh [J]. J Liaoning Univ (Nat Sci Edit), 2004, 31(2): 105-107.
- [5] 张烨.香菇中甲醛的影响因素及其存在状态研究[D].重庆:西南大学,2007.  
Zhang Y. Studies on influence factor and existing form of formaldehyde in *Lentinulac edodes* [D]. Chongqing: Southwest University, 2007.
- [6] 彭锦峰,刘景富,吕爱华,等.HPLC法测定食用香菇中的甲醛[J].分析试验室,2005,24(4):57-59.  
Peng JF, Liu JF, Lu AH, et al. Determination of formaldehyde in edible shiitake mushroom by high performance liquid chromatography [J]. Chin J Anal Lab, 2005, 24(4): 57-59.
- [7] 王宝仁,董彩霞.香菇中甲醛的提取与测定[J].光谱实验室,2010,27(3):1223-1225.  
Wang BR, Dong CX. Extraction and determination of formaldehyde in dry mushroom [J]. Chin J Spectrosc Lab, 2010, 27(3): 1223-1225.
- [8] 邵仕萍,相大鹏,李华斌,等.乙酰丙酮衍生化高效液相色谱-荧光检测法测定食品中的甲醛[J].食品科学,2015,36(16):241-245.  
Shao SP, Xiang DP, Li HB, et al. Determination of formaldehyde in foods by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection through derivatization with acetylacetone [J]. Food Sci, 2015, 36(16): 241-245.
- [9] 吴清盛,茅小燕.香菇中甲醛的提取及其乙酰丙酮分光光度法测定[J].食品与发酵科技,2015,51(1):84-86.  
Wu QS, Mao XY. Extraction of formaldehyde in mushrooms and determination with acetylacetone spectrophotometric method [J]. Food Ferment Technol, 2015, 51(1): 84-86.
- [10] 柯乐芹,陈景荣,王秋霜.不同栽培条件对香菇甲醛含量的影响[J].上海农业学报,2009,25(4):78-81.  
Ke LQ, Chen JR, Wang QS. Effects of cultural practices on formaldehyde content of *Lentinula edodes* [J]. Acta Agric Shanghai, 2009, 25(4): 78-81.
- [11] 黄菊,吴宁,宋君,等. $\gamma$ -谷氨酰转肽酶和半胱氨酰亚砷裂解酶对香菇内源性甲醛形成的作用[J].中国食品学报,2013,13(3):55-58.  
Huang J, Wu N, Song J, et al. Effects of  $\gamma$ -glutamyl-transpeptidase and cysteine sulfoxide lyase on endogenous formaldehyde production in shiitake mushroom [J]. J Chin I Food Sci Technol, 2013, 13(3): 55-58.
- [12] 夏苗.香菇内源性甲醛含量的消长规律及采后调控研究[D].杭州:浙江工商大学,2011.  
Xia M. The growth and decline of endogenous formaldehyde in shiitake mushroom (*Lentinus edodes*) as well as its control research [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2011.
- [13] 龚玲凤,任晶,何长松,等.不同浓度L-半胱氨酸对香菇中甲醛含量的影响[J].吉林农业大学学报,2014,36(3):289-293.  
Gong LF, Ren J, He CS, et al. Effects of different concentrations of L-cysteine on formaldehyde content of *Lentinus edodes* [J]. J

- Jilin Agric Univ, 2014, 36( 3): 289–293.
- [14] 励建荣, 宋君, 黄菊, 等. 香菇甲醛代谢关键酶活性与甲醛含量的变化[J]. 中国食品学报, 2013, 13(8): 213–218.
- Li JR, Song J, Huang J, *et al.* Study on key enzymes of endogenous formaldehyde metabolism and its content in shiitake mushrooms (*Lentinus edodes*) [J]. J Chin I Food Sci Technol, 2013, 13(8): 213–218.
- [15] 徐宝根. 出口蔬菜农药残留控制实用手册[M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 2007.
- Xu BG. Practical book for control of residues of pesticides on the vegetable for exportation [M]. Hangzhou: Zhejiang Science and Technology Press, 2007.
- [16] 中国食品土畜进出口商会. 香菇出口标准化手册[S]. China Chamber of Commerce of Foodstuffs and Native Produce. Standardization directory for mushroom exportation [S].
- (责任编辑: 李振飞)

#### 作者简介



李冰茹, 工程师, 主要研究方向为农产品质量检测及污染评价。  
E-mail: libingru80@163.com