

鲜香菇在不同处理方式下的甲醛含量分析研究

李冰茹, 平 华, 马智宏*, 何昭颖, 李 杨

(北京农业质量标准与检测技术研究中心, 农业部农产品质量安全风险评估实验室(北京), 北京 100097)

摘 要: **目的** 检测分析经匀浆、干燥等方式处理鲜香菇中的甲醛含量, 反映处理后鲜香菇的生物活性随时间的变化情况, 为香菇的储存提供数据支持。**方法** 利用液相色谱法测定香菇甲醛含量。**结果** 匀浆后的鲜香菇中甲醛含量随时间增长而降低, 至腐烂后消失。真空包装经高燥处理的香菇中甲醛含量随时间增长呈上升趋势, 而真空包装未经干燥处理的香菇, 其甲醛含量呈下降趋势。**结论** 通过连续检测鲜香菇中的甲醛含量, 验证了香菇中的甲醛来源于其生理活动这一科学论断。基于此, 通过检测香菇的甲醛含量判断香菇得生物活性, 以观察香菇在贮藏及运输过程中的保质效果。

关键词: 香菇; 甲醛; 贮藏

Determination and analysis on the formaldehyde content in *Lentinula edodes* disposed with different methods

LI Bing-Ru, PING Hua, MA Zhi-Hong*, HE Zhao-Ying, LI Yang

(Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Risk Assessment Lab for Agro-products (Beijing), Ministry of Agriculture, Beijing 100097, China)

ABSTRACT: Objective To determine the content of the formaldehyde in the fresh *Lentinula edodes* disposed with different methods of grinding and drying, to reflect the change of biological activity of the *Lentinula edodes* over the time, which can provide theory support for the storage and transportation of *Lentinula edodes*.

Methods The content of formaldehyde in *Lentinula edodes* was detected by liquid chromatography. **Results** The content of formaldehyde of crashed *Lentinula edodes* reduced over time until they decayed, and the content of formaldehyde in the *Lentinula edodes* increased over time, which was vacuum packed and dried. Conversely, the content of formaldehyde reduced over time because the fresh *Lentinula edodes* was vacuum packed and not dried. **Conclusion** The change of formaldehyde content in the crashed *Lentinula edodes* verifies the judgment that the formaldehyde in the *Lentinula edodes* is produced from its physiological activity. According to this judgment, the formaldehyde content can be used to reflect the quality of *Lentinula edodes* during the storage and transportation.

KEY WORDS: *Lentinula edodes*; formaldehyde; storage

基金项目: 北京市农林科学院创新建设项目(KJ CX20140422)、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 (KJ CX20140422) and National Major Projects of Agriculture Product Quality Security and Risk Assessment (GJFP2015006)

*通讯作者: 马智宏, 研究员, 主要研究方向为农田环境有害物质预警、农产品质量以及植物生理生化。E-mail: mazh@nrcita.org.cn

*Corresponding author: MA Zhi-Hong, Research Fellow, Beijing Research Center for Agricultural Standards and Testing, Beijing 100097, China. E-mail: mazh@nrcita.org.cn

1 引言

香菇在生长及存储过程中不断释放出甲醛, 并在不同的生长阶段呈现一定的变化规律, 而且在存储过程中其含量也会发生变化^[1-4]。即使是在 100%浓度的 CO₂ 条件下贮藏的香菇也会产生甲醛等挥发物^[5], 由此可以通过检测香菇中甲醛含量监测其品质变化情况, 为香菇的存储和运输提供科学数据支持。比色法、液相色谱法、高效液相色谱法等被用于香菇中甲醛含量的检测^[6-8]。本实验利用液相色谱法通过对取样于北京地区某生产基地, 经过不同方式处理的鲜香菇进行检测, 分析经过处理后的香菇中甲醛含量随时间的变化, 为香菇的贮藏、运输管理提供科学数据支撑。

2 材料与方法

2.1 材料与试剂

香菇: 于 2015 年 7 月从北京市某生产基地采集。

冰乙酸、2,4-二硝基苯肼(分析纯, 北京化学试剂厂); 乙腈(色谱纯, 北京化学试剂厂); 甲醛标样(北京市环保局标物中心)。

2.2 仪器与设备

2690 液相色谱仪(沃特世科技有限公司); 9246A 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); 3k30 离心机(美国 Sigma 公司)。

2.3 实验方法

在同一批次的鲜香菇中, 首先测定该批次香菇的甲醛含量。然后将经过前处理的样本分别置于 23~29 °C 实验室温度下以及 2~4 °C 冷藏条件下储备待检。检测匀浆后的香菇, 其甲醛含量的变化。然后, 将未经前处理的香菇分成 3 部分, 一部分经过干燥缩水 90%后真空包装 6 个小袋; 一部分直接真空包装 6 个小袋, 于 2~4 °C 冷藏; 另一部分未经任何处理直接存放在实验室环境中。每隔 5 d 检测 3 种状态下的香菇中甲醛含量。

利用进出口食品中甲醛的测定液相色谱法(SN/T 1547-2011)检测香菇中的甲醛含量^[9]。

缓冲溶液(pH5): 称取 2.64 g 乙酸钠, 以适量水溶解, 加入 1.0 mL 冰乙酸, 用水定容至 500 mL。

二硝基苯肼溶液(0.6 g/L): 称取 2,4-二硝基苯肼(纯度 90%)300 mg, 用乙腈溶解定容至 500 mL。

衍生液: 量取 100 mL 缓冲溶液和 100 mL 2,4-二硝基苯肼溶液, 混匀。

称取不少于 500 g 鲜香菇样品, 去除杂物, 切碎并充分混匀后匀浆, 制成待测样备用。干样经样品研磨机粉碎, 过 60 目筛。称取干样 1.00 g 或鲜样 2.00 g 于 50 mL 离心管中, 加 20 mL 衍生液, 涡旋混匀后置于 60 °C 恒温振荡器中, 150 r/min 振荡, 间隔 20 min 取出混匀 1 次, 1 h 后取出冷却室温。以 10 °C 5000 r/min 离心 5 min, 过 0.45 μm 有机滤膜, 待上液相色谱。

液相色谱条件: 色谱柱: C₁₈, 250 mm×4.6 mm(内径), 5 μm 或相当者; 流动相: 甲醇-水(70+30, V₁+V₂); 流速: 1.0 mL/min; 柱温: 40 °C; 检测波长: 365 nm; 进样量: 20 μL。外标法, 保留时间定性, 峰面积定量。

3 结果与分析

3.1 匀浆后香菇中的甲醛变化

本研究对鲜香菇进行匀浆, 分别置于室温和冷藏环境, 分析其甲醛含量随时间因素的变化规律。检测结果如表 1 所示。

表 1 匀浆后香菇中甲醛含量变化(n=12)
Table 1 The formaldehyde content in the crashed *Lentinula edodes* (n=12)

常温贮存 天数	甲醛含量 (mg/kg)	冷藏贮存 天数	甲醛含量 (mg/kg)
0	218.2±1	0	218.2±1
1	166.2±2	1	206.4±1
2	108.1±1	2	178.1±2
3	67.4±1	3	144.2±1
4	36.8±1	4	116.7±1
5	23.5±1	5	85.3±1
		6	45.9±1

从表 1 看出, 0~2 d 内, 常温贮存下, 香菇中甲醛含量快速下降, 由 218.2 mg/kg 降至 108.1 mg/kg, 下降了 50.4%; 冷藏贮存下, 香菇中甲醛含量下降较缓慢, 由 218.2 mg/kg 降至 178.1 mg/kg, 下降了 18.4%。5 d 后, 常温贮存的香菇已开始变质, 甲醛含量下降了 89.2%; 冷藏贮存的香菇保存基本完好, 甲醛含量下降了 60.9%, 第 6 d, 下降了 80.0%。常温贮存的香

表2 不同处理方式的香菇甲醛含量($n=18$)
Table 2 The form aldehyde content in the *Lentinula edodes* using different preparation methods ($n=18$)

天数	0	5	10	15	20	25	30
未干燥处理的香菇甲醛含量(mg/kg)	218.2±1	198.5±2	159.3±1	113.7±1	68.4±1	47.5±1	28.8±1
经干燥处理的香菇甲醛含量(mg/kg)	218.2±1	233.8±2	257.1±1	279.2±1	298.5±1	306.7±1	312.8±1
未经处理的香菇甲醛含量(mg/kg)	218.2±1	168.6±1	108.4±1	23.4±1			

菇中甲醛含量下降程度明显大于冷藏贮存组。

对比常温下保存的香菇及冷藏条件保存的香菇匀浆液发现,香菇匀浆后其保质期显著降低,即使是在有效抑制生物活性的冷藏环境下也均易于腐烂。检测结果也表明香菇中的甲醛含量也随着香菇的腐烂而显著降低。结果验证了香菇中的甲醛是由香菇的自身生理活动产生的^[10-12],随着香菇被匀浆后,其生物组织被破坏,生物活性降低,香菇中的甲醛含量也就随之降低。通过实验,可以建立反向思维,即通过检测香菇中甲醛含量,监测香菇的质量变化,为长期存储提供数据支持。

3.2 不同处理方式的香菇中甲醛含量

鲜香菇处理方式显著影响其甲醛含量^[13],经过干燥处理、未经过干燥处理以及未经任何处理的两组香菇检测数据如表2所示。未经干燥处理的样品,含水量在90%以上,随着贮藏时间的延长,甲醛含量呈下降趋势,而且样本表面发粘,呈现快速腐败现象。经干燥处理的香菇,含水量在10%以下,甲醛含量随时间呈上升趋势,香菇表面品相完好,品质显著高于高含水量的对比组。未经任何处理,放置在实验室自然环境中的香菇,其甲醛含量显著下降,并随着香菇的腐败而消失。由此可见,鲜香菇的含水量对甲醛的贮藏至为关键,李绮等^[14]研究发现,经排湿等前处理的样品(含水率在80%左右)随着保鲜时间延长,甲醛含量也随着增加;未经排湿等前处理的样品(含水率在95%左右)随着保鲜时间延长,甲醛含量是降低的,这是与样品中水分含量较高有关。主要由于在样品中含水较高的情况下,香菇中甲醛的挥发分解速度大于自身代谢产生甲醛的速度^[13]。

4 结论与讨论

甲醛是香菇的新陈代谢的产物,也可以将其作为反映香菇生物活性的理化指标之一。据此,实验通过匀浆这一极端的物理方式降低香菇生物活性,并

通过检测甲醛含量予以验证。以此认为,通过检测香菇中甲醛含量可以反演香菇生物活性。

香菇的含水量决定着自身的生物活性。低含水量情况下,香菇中生物酶活性降低,虽然降低了单位时间内甲醛释放量,但是有效延长了香菇的生物活性时间,使甲醛含量随保鲜时间延长而递增。高含水量情况下,香菇中生物酶活性较高,增加了单位时间内甲醛释放量,但香菇腐败进程加快,使甲醛含量随保鲜时间延长而降低。鲜香菇的保存应维持其完整性,降低其含水量,同时采用各种措施抑制甲醛的产生^[15-17],即降低香菇生物活性,从而有效延长鲜香菇的存贮时间。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 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 formaldehydemetabolization in *Lentinusedodes* [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2008, 8(3): 50-56.
- [3] 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.
Ke LQ. Research on initial content of formaldehyde in *Lentinusedodes* [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007.
- [4] 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 formaldehydecontent of *Lentinula edodes* [J]. Acta Agric Shanghai, 2009, 25(4): 78-81
- [5] Minamide T, Nishikawa T, Ogata K. The effects of CO₂ and O₂ on the shelf life of shiitake (*Lentinusedodes*) after harvest [J]. J Jap Soc Food Sci Technol, 1980, 27(10): 505-510.
- [6] 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.
- [7] 彭锦峰, 刘景富, 吕爱华, 等. HPLC 法测定食用香菇中的甲醛[J]. *分析实验室*, 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.
- [8] 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.
- [9] SN/T 1547-2011 进出口食品中甲醛的测定 液相色谱法[S]. SN/T 1547-2011 Determination of formaldehyde in food for import and export—Liquid chromatographic method[S].
- [10] 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 (*Lentinusedodes*) [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2013, 13(8): 213–218.
- [11] 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.
- [12] 张焯. 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.
- [13] 李冰茹, 王纪华, 马智宏, 等. 影响香菇中甲醛含量的因素分析[J]. *农产品质量与安全*, 2014, 6: 52–54.
- Li BR, Wang JH, Ma ZH, *et al.* Analysis on the factors of the formaldehyde content in *Lentinulac edodes* [J]. *Qual Saf Agro-prod*, 2014, 6: 52–54.
- [14] 李绮, 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 determination of formaldehyde in black mushroom of keeping fresh [J]. *J Liaoning Univ (Nat Sci Ed)*, 2004, 31(2): 105–107.
- [15] 林树钱, 王赛贞, 林志杉. 香菇生长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.
- Lin SQ, Wang SZ, Lin ZS. Preliminary study on the change of formaldehyde content during the growth and storage of *Lentinulacedodes* [J]. *Edible Fungi China*, 2002, 21(3): 26–28.
- [16] 张锋, 张旭光, 刘春芬, 等. 香菇加工过程中甲醛含量控制研究[J]. *食用菌*, 2012, 1:55–56, 58.
- Zhang F, Zhang XG, Liu CF, *et al.* Control of formaldehyde content during processing of *Lentinulac edodes* [J]. *Edible Fungi*, 2012, 1: 55–56, 58.
- [17] 刁恩杰, 丁晓雯, 章道明. 干燥方式对香菇中甲醛含量的影响[J]. *食品科学*, 2010, 31(2): 70–73.
- Diao EJ, Ding XW, Zhang DM. Effects of drying methods on formaldehyde content and quality of edible mushroom *Lentinula edodes* [J]. *Food Sci*, 2010, 31(2): 70–73.

(责任编辑: 杨翠娜)

作者简介



李冰茹, 硕士研究生, 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



马智宏, 研究员, 主要从事农田环境有害物质预警、农产品质量以及植物生理生化等方面的研究工作。
E-mail: mazh@nrcita.org.cn