

食用菌甲醛含量测定的柱前衍生条件 优化及其应用

王瑞清¹, 何世行¹, 姚 森¹, 陈炳智^{1,2}, 江玉姬^{1,2}, 谢宝贵^{1*}

(1. 福建农林大学菌物研究中心, 福州 350002; 2. 福建农林大学食品科学学院, 福州 350002)

摘 要: **目的** 对食用菌甲醛含量测定中的衍生条件进行优化, 并检测6种常见食用菌的甲醛含量。**方法** 样品匀浆后, 4 °C 超声 30 min, 滤液加一定量的缓冲液及 2,4-二硝基苯肼, 一定温度下衍生一定时间, 冷却后用二氯甲烷萃取 3 次, 氮吹至干, 乙腈定容, 然后采用液相色谱法检测, 外标法定量。**结果** 甲醛与 2,4-二硝基苯肼在 pH 为 5.0 时反应趋向稳定, 温度在 80 °C、时间为 100 min 时衍生效果最好。该方法回收率在 90.59%~97.80%之间, 相对标准偏差 1.95%~4.61%, 稳定性和重现性的相对标准偏差分别为 0.90%、2.72%。进一步将该方法应用于海鲜菇、金针菇、茶树菇、黑木耳、毛木耳、杏鲍菇等食用菌的甲醛含量测定, 结果显示, 以上食用菌的甲醛含量在 0.52~0.81 μg/g, 均未超标; 加标回收率均在 85%以上。**结论** 该方法稳定, 准确度和精密度好, 适用于食用菌甲醛的检测。

关键词: 食用菌; 甲醛; 衍生条件; 优化

Determination of formaldehyde in edible fungi by optimizing the pre-column derivatization and its application

WANG Rui-Qing¹, HE Shi-Hang¹, YAO Sen¹, CHEN Bing-Zhi^{1,2}, JIANG Yu-Ji^{1,2}, XIE Bao-Gui^{1*}

(1. *Mycological Research Center, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China;*
2. *College of Food Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China*)

ABSTRACT: Objective To optimize the derivatization condition for the determination of formaldehyde content in edible fungi, and determine the formaldehyde content of 6 kinds of common edible fungi. **Methods** The samples were treated with ultrasonic for 30 min at 4 °C after homogenizing. A certain amount of buffer solution and 2, 4-dinitrophenylhydrazine were added to the filtrate, which were derived for a certain time at a certain temperature. After cooling, the sample was extracted with dichloromethane for 3 times, blew dry with nitrogen and diluted with acetonitrile, then it was determined by liquid chromatography, and quantified by external standard method. **Results** The reaction of formaldehyde and 2,4-dinitrophenylhydrazine was stable at pH 5.0, the derivative effect was best at 80 °C for 100 min. The average recoveries were 90.59%~97.80%, and the relative standard deviations were 1.95%~4.61%. The relative standard deviation of stability and reproducibility were 0.90% and 2.72%, respectively. The method was further applied to the determination of formaldehyde content in *Hypsizygus marmoreus*, *Flammulina*

基金项目: 国家重点研发计划专项(2019YFC1710500)

Fund: Supported by the National Key R&D Program (2019YFC1710500)

*通讯作者: 谢宝贵, 教授, 主要研究方向为食用菌遗传育种。E-mail: mrcfafu@163.com

*Corresponding author: XIE Bao-Gui, Professor, Mycological Research Center, Fujian Agriculture and Forestry University, No.15 Shangxiadian Road, Cangshan District, Fuzhou 350002, China. E-mail: mrcfafu@163.com

velutipes, *Agrocybe aegerita*, *Auricularia auricular*, *Auricularia polytricha*, *Pleurotus eryngii* and other edible fungi. The results showed that the formaldehyde content in the above edible fungi was within 0.52–0.81 $\mu\text{g/g}$, which did not exceed the standard. The recovery rates were above 85%. **Conclusion** This method is stable, accurate, precise and suitable for detecting formaldehyde in edible fungus.

KEY WORDS: edible fungi; formaldehyde; derivatization condition; optimization

1 引言

甲醛(formaldehyde)是一种重要的工业原料,被广泛用于纺织、医药、建材等产业。由于甲醛对人体危害极大,有毒性,可致敏、致突变、致癌^[1-4],近年来,食品中的甲醛残留问题引起了人们越来越广泛的关注。21世纪初,日本、欧盟先后对我国出口的香菇甲醛检出量做了严格的限制,2012年出现的平菇“甲醛事件”对食用菌行业造成了较大影响^[5,6]。因此,对食用菌内源性甲醛含量的检测显得尤为重要。

目前食用菌中的甲醛检测方法主要有乙酰丙酮法和柱前衍生化-高效液相色谱法^[7,8]。其中,乙酰丙酮法操作简便、检测周期短、更经济节约,但相对来说灵敏度不高,抗干扰性不强,易产生假阳性;柱前衍生化-高效液相色谱法具备灵敏度高、抗干扰性强等优点,适合用于食用菌中微量甲醛的精准检测^[5,9,10]。前处理方法的选择和条件控制直接影响样品中甲醛含量检测的准确性。华红慧等^[11]的研究表明降低样品的处理温度有利于提高甲醛的回收率;励建荣等^[12]的研究显示样品经抑制(低温)或灭酶处理后再进行甲醛检测有利于准确反映鲜香菇中甲醛的真实含量。周松英等^[13]用超声处理取代传统的蒸馏法,再用二氯甲烷萃取衍生产物,有效地节约了时间、减少了样品基质的影响、降低了检出限。吕春华等^[14]对比了检验检疫行业标准(SN/T 1547-2005)^[15]、农业部行业标准(NY/T 1283-2007)^[7]、浙江省地方标准(DB33/T 555-2005)^[16]、冷水均质法以及衍生液提取法,实验结果表明衍生液提取法方法简便,检测结果最低且重现性好,能有效反映香菇中游离甲醛的含量。

目前,对于食用菌甲醛衍生条件的方法学研究较少且不够系统,江穗宁等^[17]仅对衍生液用量、衍生时间上做了初步的探究。因此,本研究采用低温超声处理方法对香菇中甲醛进行初步提取,系统优化了衍生 pH、温度和时间 3 个因素,提高香菇甲醛含量检测的精确性,并以优化的方法对海鲜菇、金针菇、茶树菇、黑木耳、毛木耳、杏鲍菇等食用菌做加标回收率测定,以期建立一个能够准确定量食用菌甲醛的方法。

2 材料与方 法

2.1 仪器、试剂与材料

LC-20A 超快速液相色谱仪(日本岛津公司);明澈-D

24UV 超纯水仪(美国 Millipore 公司);FE28 pH 计[梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司];CP313 精密电子天平[奥豪斯仪器(上海)有限公司];HWS26 恒温水浴锅(上海一恒科技有限公司)。

甲醛标准品(100 $\mu\text{g/mL}$, 国家标准物质中心);二甲醇、乙腈(色谱级,德国 MERCK 公司);2,4-二硝基苯肼、氯甲烷、磷酸二氢钠、柠檬酸钠(分析纯,国药集团化学试剂公司);乙酸锌、亚铁氰化钾(分析纯,国药集团化学试剂公司沪试),水为超纯水。

香菇、海鲜菇、金针菇、茶树菇、黑木耳、毛木耳、杏鲍菇等市售新鲜食用菌。

2.2 实验方法

2.2.1 标准曲线绘制

以甲醛标准品 100 $\mu\text{g/mL}$ 为母液,用超纯水将母液稀释成浓度分别为 0.01、0.5、2、10、20 $\mu\text{g/mL}$ 的标准工作液。分别吸取 2 mL 标准工作液加入到 50 mL 锥形瓶,加入 pH 5.0 的磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲液 10 mL,1 $\mu\text{g/mL}$ 的 2,4-二硝基苯肼溶液 1 mL,摇匀。80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 100 min,冷却,5 mL 二氯甲烷萃取 3 次,50 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹至干,2 mL 乙腈(色谱级)定容,过 0.22 μm 滤膜后供检测。

2.2.2 衍生 pH 值优化

新鲜香菇经食品捣碎机研磨匀浆,准确称取 5 g 样品(精确至 0.01 g)于 250 mL 具塞锥形瓶中,加入 50 mL 去离子水及 0.220 kg/L 乙酸锌、0.106 kg/L 亚铁氰化钾各 500 μL ,摇匀后 4 $^{\circ}\text{C}$ 下超声提取 30 min,中速滤纸过滤,取 2 mL 滤液于 50 mL 锥形瓶,分别加入 10 mL pH 为 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0 的磷酸氢二钠-柠檬酸缓冲液,再加 1 mL 浓度为 1 $\mu\text{g/mL}$ 的 2,4-二硝基苯肼溶液。每个处理 3 次重复,后续步骤同 2.2.1。

2.2.3 衍生温度优化

样品处理按 2.2.2 步骤进行,衍生 pH 值按 2.2.2 所筛选的结果,衍生温度设置 30、40、50、60、70、80、90 $^{\circ}\text{C}$,衍生时间为 100 min,每个处理 3 次重复。

2.2.4 衍生时间优化

样品处理按 2.2.2 步骤进行,衍生 pH 值按 2.2.2 所筛选的结果,衍生温度按 2.2.3 所筛选的结果,衍生时间设置为 20、40、60、80、100、120 min,每个处理 3 次重复。

2.2.5 液相色谱测定条件

色谱条件参考龚玲凤等^[18],色谱柱: Inert Sustain C₁₈

色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm, 日本岛津公司); 流动相: 乙腈-水, 体积比为 65:35; 检测波长: 352 nm; 进样量 5 μL; 柱温: 30 °C。

2.2.6 加标回收率、精密度、稳定性及重现性实验

取香菇样品, 添加低、中、高(分别为 5、10、20 μg/g) 3 个水平的标准溶液, 每个水平做 3 个平行重复, 按上述优化的方法测定香菇内源性甲醛的含量及加标后的浓度, 计算方法的回收率并进行精密度分析。

配制 20 μg/mL 甲醛标准溶液, 按照所建方法提取测定, 分别在 0、2、4、8、12、24 h 采用所建方法进行测定, 进行稳定性实验分析。

取同一批鲜香菇样品, 按所建方法平行制备 5 份 20 μg/g 基质加标试液, 进行重现性实验分析。

2.2.7 实际样品测定

分别取海鲜菇、杏鲍菇、金针菇、茶树菇、黑木耳、毛木耳等样品, 分成 2 份, 其中 1 份直接测定, 1 份添加甲醛标准品, 加标量为 5 μg/g, 每个处理 3 次重复。测定各食用菌本底含量及回收率。

3 结果与分析

3.1 不同衍生 pH 对衍生效果的影响

甲醛与 2,4-二硝基苯肼的反应属于羰基亲核加成反应, pH 对反应影响较大^[19]。图 1 为不同 pH 对衍生效果的影响, 随着 pH 的升高, 衍生物的峰面积越小, 但 pH 在 4.0~6.0 时衍生物的峰面积受其影响较小, 在 2.0~4.0 和 6.0~7.0 之间, 衍生物的峰面积受 pH 影响波动大。因此为了选择一个比较稳定的衍生环境, 后续实验选择衍生的 pH 为 5.0。

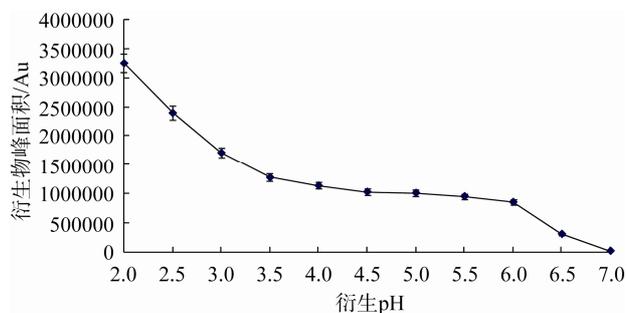


图 1 不同 pH 对衍生化的影响(n=3)

Fig.1 Effect of different pH on derivatization (n=3)

3.2 不同衍生温度对衍生效果的影响

随着衍生温度的增高衍生产物 2,4 二硝基苯肼的峰面积也逐渐增大, 见图 2。当衍生温度达到 80 °C 时, 衍生物峰面积达到最大, 而当衍生温度设定 90 °C 时, 衍生物峰面积反而略微下降。因此, 从提高目标物的响应值及检出限的角度考虑, 最终选择 80 °C 的衍生温度。

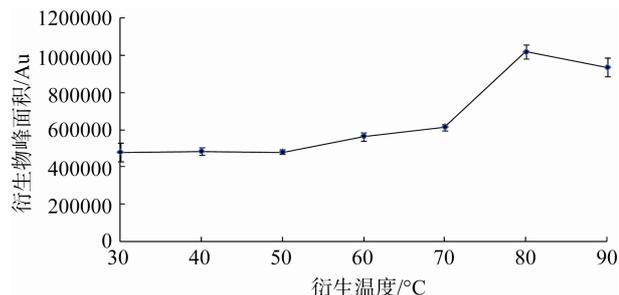


图 2 不同温度对衍生化的影响(n=3)

Fig.2 Effect of different temperature on derivatization (n=3)

3.3 不同衍生时间对衍生效果的影响

衍生时间也会对衍生效果产生较大影响。由图 3 可知, 随着衍生时间的延长衍生产物峰面积呈先升后降趋势, 当达到 100 min 时衍生效果最好。同样, 从提高目标物的响应值及检出限的角度考虑, 确定衍生时间为 100 min。

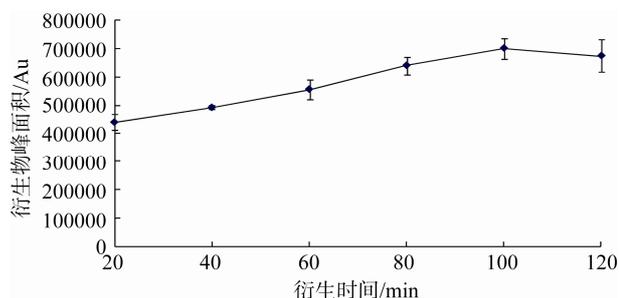


图 3 不同时间对衍生化的影响(n=3)

Fig.3 Effect of different time on derivatization (n=3)

3.4 方法学考察

3.4.1 线性关系分析

以甲醛浓度为横坐标, 衍生物峰面积为纵坐标绘制标准曲线, 所得线性回归方程为: $Y=180248X-1616$, $r^2=0.9994$, 表明甲醛的质量浓度与对应的峰面积具有良好的线性关系。

3.4.2 加标回收率及精密度

甲醛在 5、10、20 μg/g 3 个加标水平的回收率在 90.59%~97.80% 之间(见表 1), 相对标准偏差为 1.95%~4.61%, 表明本方法具有较高的回收率及精密度。

3.4.3 稳定性和重现性

在稳定性和重现性实验中, 所测样品的 RSD 分别为 0.90%、2.72%, 表明所建立的方法具有良好的稳定性、重现性。

3.5 实际样品检测

对海鲜菇、杏鲍菇、金针菇、茶树菇、黑木耳、毛木耳样品进行本底含量测定和加标回收率测定。如表 2 所示,

以上食用菌内源性本底含量在 0.52~0.81 $\mu\text{g/g}$, 平均加标回收率为 85.72%~95.71%, 相对标准偏差为 3.26%~6.01%, 方法的回收率和精密度较高, 适用于食用菌内源性甲醛的检测。

表 1 香菇中添加甲醛的回收率及相对标准偏差($n=3$)
Table 1 Recovery and relative standard deviation (RSD) of formaldehyde spiked in *Letinous edodes* ($n=3$)

目标物	加标浓度/ ($\mu\text{g/g}$)	样品本底含 量/($\mu\text{g/g}$)	实际检出量/ ($\mu\text{g/g}$)	平均回 收率/%	RSD/ %
甲醛	5.00	7.01	11.59	97.80	3.73
			12.24		
			11.41		
			15.95		
			15.36		
			15.53		
	20.00	7.01	23.21	91.76	1.95
			25.39		
			25.39		
			25.39		
			24.81		
			24.81		

表 2 不同食用菌内源性本底含量抽查及加标回收率测定($n=3$)
Table 2 Determination of endogenous formaldehyde content and standard addition recoveries in different edible fungi ($n=3$)

食用菌	本底值/($\mu\text{g/g}$)	平均回收率/%	回收率 RSD/%
海鲜菇	0.52	85.72	3.26
杏鲍菇	0.81	90.60	4.43
金针菇	0.62	94.77	6.01
茶树菇	0.71	87.12	3.52
黑木耳	0.68	95.71	4.28
毛木耳	0.73	94.12	5.59

4 结论与讨论

香菇等食用菌在产生风味物质的同时, 会产生甲醛等副产物, 杨娟等^[4]在前人的研究基础上总结出香菇中甲醛的生成途径, 即香菇菌酸在 γ -谷氨酰基转氨酶(GGT)和半胱氨酸亚砷断裂酶(C-S lyase)的催化作用下形成芳香物质香菇精, 同时释放甲醛。Liu 等^[20]研究了香菇中的 GGT 和 C-S lyase 酶, 当 pH 低于 5 时, 可以有效抑制这 2 种酶的活性; 但 2 种酶耐热性强, GGT 酶在 50 $^{\circ}\text{C}$ 孵育 1 h, 活性还可保持 82%, C-S lyase 酶在 60 $^{\circ}\text{C}$ 孵育 1 h, 活性还可保持 92%。黄菊等^[21]的研究也表明, C-S lyase 能够在 30~60 $^{\circ}\text{C}$ 范围内保持较高的催化能力。此外, 金属离子 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 等对 GGT、C-S lyase 酶有显著的抑制作用^[20-22]。目前采用衍生化法提取甲醛的标准有 2 个, 分别是出入境检验检疫标准(SNT 1547-2011)^[23]和天津地标(DB12/T 883-2019)^[8], 这 2 套方法的衍生温度均为 60 $^{\circ}\text{C}$ 衍生 1 h, 从理论上, 不利于抑制 GGT、C-S lyase 酶的活性。

为了更加真实、准确地检测食用菌甲醛含量, 需要最大限度抑制提取和衍生化过程内源性甲醛的新合成、防止甲醛提取检测过程中的损失并提高检测的灵敏度。本研究在提取过程保持低温操作并加入乙酸锌、亚铁氰化钾以抑制 GGT、C-S lyase 酶活力; 通过衍生方法的优化, 明确样品在 pH 5.0、80 $^{\circ}\text{C}$ 衍生 100 min, 甲醛检测的响应值最高, 衍生效果最好, 且可以最大限度抑制或灭活 GGT、C-S lyase 酶, 避免衍生过程中内源性甲醛的合成。方法学考察的结果显示: 3 个浓度的回收率测定值在 90.59%~97.80%之间, 相对标准偏差 1.95%~4.61%, 稳定性和重现性实验所测得的 RSD 分别为 0.90%和 2.72%, 表明所建方法具有较高的回收率、精密度、稳定性和重现性。利用该方法检测 6 种食用菌的甲醛含量, 结果也显示出较小的偏差和较高的回收率, 说明所建方法适用于食用菌的甲醛含量检测。

参考文献

- [1] Fasth IM, Ulrich NH, Johansen JD. Ten-year trends in contact allergy to formaldehyde and formaldehyde-releasers [J]. *Cont Derm*, 2018, 79(5): 263-269.
- [2] 安洁然. 甲醛的 Hormesis 效应及其分子机制的探究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2019.
An JR. Research on the Hormesis effect of FA and the underlying molecular mechanisms [D]. Wuhan: Central China Normal University, 2019.
- [3] 王慧, 袁洪梅, 杨琳, 等. 甲醛污染降解技术研究进展[J]. *中国职业医学*, 2020, 47(2): 219-222.
Wang H, Qiu HM, Yang L, et al. Research progress on formaldehyde pollution degrading technology [J]. *Chin Occup Med*, 2020, 47(2): 219-222.
- [4] 杨娟, 秦樱瑞, 曾艺涛, 等. 内源性甲醛, 甲醛毒性及甲醛抑制物的研究进展[J]. *食品科学*, 2014, 35(1): 294-297.
Yang J, Qin YR, Zeng YT, et al. Progress in endogenous formaldehyde, formaldehyde toxicity and formaldehyde inhibitors [J]. *Food Sci*, 2014, 35(1): 294-297.
- [5] 邢增涛, 赵晓燕, 谭琦, 等. 2012 年食用菌“平菇甲醛”事件浅析[J]. *菌物研究*, 2012, 10(3): 210-212.
Xing ZT, Zhao XY, Tan Q, et al. Discussion on the case of formaldehyde in mushroom in 2012 [J]. *J Fungal Res*, 2012, 10(3): 210-212.
- [6] 黄菊, 吴宁, 宋君, 等. γ -谷氨酰转氨酶和半胱氨酸亚砷断裂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 γ -glutamyl-transpeptidase and cysteine sulfoxide lyase on endogenous formaldehyde production in shiitake mushroom [J]. *J Chin Inst Food Sci Technol*, 2013, 13(3): 55-58.
- [7] NY/T 1283-2007 中华人民共和国农业行业标准 香菇中甲醛含量的测定[S].
NY/T 1283-2007 Agricultural industry standards of the People's Republic of China-Determination of formaldehyde content in *letinula edodes* [S].
- [8] DB12/T 883-2019 天津市地方标准 食用菌中甲醛的测定高效液相色谱

- 法[S].
DB12/T 883-2019 Local standards of Tianjin-Determination of formaldehyde content in mushroom-high performance liquid chromatography [S].
- [9] 鲁燕骅, 杨丽仙, 牛华, 等. 高效液相色谱法测定食用菌中甲醛的方法研究[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(2): 65-67.
Lu YH, Yang LX, Niu H, *et al.* Study on determination of formaldehyde by high performance liquid chromatography in edible fungi [J]. Food Res Dev, 2013, 34(2): 65-67.
- [10] 刘晓庚, 鲍雯钰, 吴俞蓉, 等. 甲醛测定方法的研究进展[J]. 理化检验-化学分册, 2019, 55(5): 577-583.
Liu XG, Bao WY, Wu YR, *et al.* Research of determination methods of formaldehyde [J]. Phys Test Chem Anal (Part B: Chem Anal), 2019, 55(5): 577-583.
- [11] 华红慧, 岳振峰, 郑卫平, 等. 乙酰丙酮分光光度法检测菌菇类及水产品中甲醛含量的研究[J]. 食品科学, 2007, 28(4): 273-276.
Hua HH, Yue ZF, Zheng WP, *et al.* Study on determination of formaldehyde in mushroom and aquatic products by acetyl-acetone spectrophotometric method [J]. Food Sci, 2007, 28(4): 273-276.
- [12] 励建荣, 胡子豪, 蒋跃明. 鲜香菇中甲醛含量检测的样品前处理方法改进[J]. 农业工程学报, 2008, 24(10): 252-254.
Li JR, Hu ZH, Jiang YM. Improvement of the sampling preparation method for determining formaldehyde content in raw *Lentinus edodes* [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2008, 24(10): 252-254.
- [13] 周松英, 万军伟, 朱铭立, 等. 超高速液相色谱法测定白菜中的甲醛[J]. 广东农业科学, 2012, 19: 102-103.
Zhou SY, Wan JW, Zhu ML, *et al.* Determination of formaldehyde in cabbage by ultrahigh performance liquid chromatography [J]. Guangdong Agric Sci, 2012, 19: 102-103.
- [14] 吕春华, 陈笑梅, 史颖珠, 等. 衍生液提取-高效液相色谱法快速测定香菇中的游离甲醛[J]. 色谱, 2010, 28(10): 940-944.
Lv CH, Chen XM, Shi YZ, *et al.* Determination of free formaldehyde in mushrooms by derivative solution extraction and high performance liquid chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2010, 28(10): 940-944.
- [15] SN/T 1547-2005 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准 进出口食品中甲醛含量测定液相色谱法[S].
SN/T 1547-2005 Industry standard of entry-exit inspection and quarantine of the People's Republic of China-Determination of formaldehyde in food for import and export-Liquid chromatographic method [S].
- [16] DB33/T 555-2005 浙江省地方标准 植物源食品中甲醛残留量的测定高效液相色谱法[S].
DB33/T 555-2005 Local standards of Zhejiang province-Determination of formaldehyde in vegetable food-high-performance liquid chromatography [S].
- [17] 江穗宁, 姚开薇. 高效液相色谱法测香菇中的甲醛[J]. 中国卫生检验杂志, 2013, 23(1): 49-51.
Jiang SN, Yao KW. HPLC determination of formaldehyde in mushroom [J]. Chin J Health Lab Technol, 2013, 23(1): 49-51.
- [18] 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.
- [19] Katsura M, Shigeru K. Isolation and synthesis of *Lenthionine*, an odorous substance of shiitake, an edible mushroom [J]. Tetrahedron Lett, 1966, 6: 573-577.
- [20] Liu Y, Yuan Y, Lei XY, *et al.* Purification and characterization of two enzymes related to endogenous formaldehyde in *Lentinula edodes* [J]. Food Chem. 2013, 138(4): 2174-2179.
- [21] 黄菊. 基于香菇风味形成途径的内源性甲醛生成关键酶研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2013.
Huang J. Study of key enzymes related to formaldehyde production in odor-forming pathway of shiitake mushroom (*Lentinus Edodes*) [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2013.
- [22] 吴宁. 香菇中半胱氨酸亚砷裂解酶分离纯化及其酶学性质研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2013.
Wu N. Purification and characteristics of s-alk(en)yl-l-cysteine sulfoxidelyase from *Lentinus edodes* [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2013.
- [23] SN/T 1547-2011 中华人民共和国出入境检验检疫行业标准 进出口食品中甲醛含量测定 液相色谱法[S].
SN/T 1547-2011 Industry standard of entry exit inspection and quarantine of the People's Republic of China-Determination of formaldehyde in food for import and export-Liquid chromatographic method [S].

(责任编辑: 张晓寒)

作者简介

王瑞清, 硕士, 助理实验师, 主要研究方向为食用菌安全生产。
E-mail: 361289383@qq.com

谢宝贵, 教授, 主要研究方向为食用菌遗传育种。
E-mail: mrcfafu@163.com