

果蔬中残留甲醛消解动态及其甲醛本底值的研究

李俊^{1,2}, 王辉^{1,2}, 陈中爱², 刘辉², 罗东升¹, 刘永翔², 阚建全¹

(1. 西南大学食品科学学院, 重庆 400715) (2. 贵州省生物技术研究, 贵州贵阳 550006)

摘要: 采用五氟苯胍衍生液相色谱法分析果蔬中残留甲醛在不同条件下的消解动态, 同时对部分果蔬中甲醛本底值进行测定。研究表明: 果蔬中残留甲醛的消解速度与贮藏介质有关, 在水中浸泡消解速度明显比在空气中自然消解速度快。在空气中甲醛自然消解的主要影响因素是空气温度和果蔬基质, 温度越高, 消解速度越快。在水中浸泡消解速度与水温、pH和果蔬基质有关, 50℃水中的消解速度要高于25℃水中的消解速度; pH=9时消解速度要高于pH=7和pH=5条件下。甲醛本底含量检测发现32种果蔬中有31种存在一定的甲醛本底, 其中鱼腥草中未检出甲醛本底, 柑橘类中桔子和橙子的甲醛本底含量较高, 可达0.79~2.52 mg/kg, 其他果蔬中甲醛含量均处于0.08~0.61 mg/kg之间, 这为果蔬中甲醛含量的检测提供了参考数据。

关键词: 果蔬; 甲醛; 消解动态; 本底值

文章编号: 1673-9078(2016)12-337-342

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.12.051

Digestion Kinetics and Background Level of Formaldehyde in Fruits and Vegetables

LI Jun^{1,2}, WANG Hui^{1,2}, CHEN Zhong-ai², LIU Hui², LUO Dong-sheng¹, LIU Yong-xiang², KAN Jian-quan¹

(1. College of Food Science, Southwest University, Chongqing 400715, China)

(2. Biological Technology Institute of Guizhou Province, Guiyang 550006, China)

Abstract: Pentafluorophenylhydrazine derivatization liquid chromatography was performed to analyze the residual formaldehyde in fruits and vegetables under different digestion dynamics conditions, as well as to detect the background level of formaldehyde in various fruits and vegetables. Results showed that the digestion rate of formaldehyde in fruits and vegetables was associated with the storage medium. The digestion rate in water was significantly faster than that in air. The main factors affecting formaldehyde digestion in air were air temperature and the matrix of the fruits and vegetables; the higher the temperature, the faster the digestion. Digestion in water was related to water temperature, pH, and the matrix of the fruits and vegetables; the digestion speed in water at 50℃ was higher than that at 25℃; the digestion rate at pH 9 was higher than those at pH 7 and pH 5. Background levels of formaldehyde could be detected in 31 out of 32 types of fruits and vegetables. Among them, only *Houttuynia cordata* showed no detectable background level of formaldehyde. Relatively high background levels of formaldehyde could be detected in citrus fruits, such as mandarin and oranges, which reached 0.79 mg/kg~2.52 mg/kg, while formaldehyde contents in the other 30 kinds of fruits and vegetables were 0.08 mg/kg~0.61 mg/kg. These results provide reference data for the detection of formaldehyde content in fruits and vegetables.

Key words: fruits and vegetables; formaldehyde; digestion kinetics; background level

甲醛 (formaldehyde) 在常温下是一种无色具有强烈刺激性气味的气体, 易溶于水、醇和醚, 35~40%的甲醛水溶液被称为福尔马林^[1]。摄入大量甲醛会引起头痛、乏力、呕吐、失眠以及神经紊乱, 甲醛还有遗传毒性和致癌性^[2,3]。甲醛是我国禁止在食品中添加

收稿日期: 2016-01-10

基金项目: 中华人民共和国农业部公益行业专项项目 (JFP201501201)

作者简介: 李俊 (1990-), 男, 硕士, 研究实习员, 研究方向: 食品质量与安全

通讯作者: 阚建全 (1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品化学与营养学

和使用的物质, 但近年来有关甲醛污染食品的报道越来越多, 对广大消费者身体健康的威胁越来越大, 所以进行食品中残留甲醛消解动态的研究很有必要。

食品中残留甲醛的含量在加工贮藏过程中会不断发生变化, 这些变化受多种因素影响, 主要包括温度、时间、样品基质以及环境因素等^[4]。目前, 国内外对甲醛消解规律的研究主要集中在水产品 and 香菇中^[5], 除此之外尚无其他食品中甲醛消解的试验研究, 对果蔬中残留甲醛消解动态的研究也未见报道。同时有研究表明, 很多食品中都存在一定的甲醛本底, 食品中的甲醛本底是指食品自身代谢产生非外界污染的甲

醛。杜永芳^[6]等对水产品中甲醛本底含量进行了测定,发现鱼类中甲醛含量在 32.18~50.99 mg/kg 之间,鱿鱼丝甲醛含量在 0.01~148 mg/kg 之间。柯乐芹^[7]等对香菇、面粉和腐竹等食品中的甲醛本底含量进行了测定,但目前国内外对果蔬中甲醛本底含量检测的研究鲜有报道。

本文通过模拟甲醛在果蔬中的残留,采用五氟苯胍衍生液相色谱法检测甲醛含量,分别研究了果蔬中残留甲醛在空气中自然消解和水中浸泡消解的情况,得出部分果蔬中残留甲醛的消解动力学方程。同时对一些果蔬的甲醛本底含量进行了研究,为果蔬中甲醛含量的检测和食品中甲醛本底值标准的建立提供实验数据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

苹果(仁果类)、桔子(柑橘类)、白菜(叶菜类)、白萝卜(根菜类)、辣椒(果菜类)、西兰花(花菜类)和姜(茎菜类)购于重庆永辉超市。

甲醛本底值研究样品:为了保证样品的代表性,尽可能地扩大采样数量。采集的样品包括 9 种水果,共计 36 个样品;22 种蔬菜,共计 104 个样品。在采集样品过程中,对采样人员、工具及样品实施全过程控制,确定其甲醛含量为本底含量。样品主要来源于重庆市北碚区歇马镇、水土镇、蔡家岗镇、澄江镇和北温泉街道的蔬菜种植基地。

五氟苯胍标准品(优级纯),SIGMA;乙腈(色谱纯),NewBrunswick;37.0%~40.0%甲醛溶液、乙酸锌、亚铁氰化钾、氢氧化钠和浓硫酸(分析纯),成都市科龙化工试剂厂。

1.2 仪器与设备

Agilent 1290 超高效液相色谱仪和 Eclipse XDB-C18 色谱柱(4.6×250 mm, 5 μm),美国 Agilent 公司;722-P 紫外可见分光光度计,上海现代仪器有

限公司;KQ3200DB 数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;FA 2004 分析天平,上海精密科学仪器有限公司;DK-8D 三孔电热恒温水槽,上海齐欣科学仪器有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品前处理方法和检测方法

准确称取匀浆后的样品 10.00 g,置于 100 mL 具塞离心管中,依次加入 5.0 mL 五氟苯胍衍生剂,35 mL 蒸馏水。在超声波功率 80 W,温度 60 °C 条件下超声提取 30 min,然后依次加入 2.5 mL 乙酸锌溶液,2.5 mL 亚铁氰化钾溶液,在离心机上 8000 r/min 离心 5 min,将上清液移入 50 mL 容量瓶中,再用少量蒸馏水(约 5 mL)清洗残渣 1 次,在离心机上 8000 r/min 离心 5 min,合并上清液并用蒸馏水定容至 50 mL,即为样品待测液。

取少许样品待测液过 0.22 μm 混合相滤膜,按照五氟苯胍衍生液相色谱法^[8]上机检测,重复 3 次。色谱条件为:流速 1.0 mL/min,流动相乙腈:水=70:30,柱温 40 °C,进样量 20 μL,检测波长 258 nm。

1.3.2 果蔬中残留甲醛的模拟消解实验方法

将苹果、桔子、白菜、白萝卜、辣椒、西兰花和姜分别用 12.7 g/L 的甲醛溶液浸泡 20 min,然后放置 3 h,以沥干明水。

1.3.2.1 果蔬中残留甲醛在空气中的自然消解试验

将经甲醛浸泡过的西兰花分成 a 和 b 两组,a 组置于 25 °C 常温下,b 组置于 4 °C 冰箱中,同时用未经甲醛溶液浸泡的西兰花样品做空白对照。样品在两种温度下分别放置 0 h、12 h、24 h、36 h、48 h、60 h、72 h、84 h、96 h、120 h、144 h 和 168 h,用五氟苯胍衍生液相色谱法检测每个时间点时西兰花中的甲醛含量,得出西兰花中残留甲醛在空气中自然消解的情况,然后按此研究其余 6 种果蔬在空气中自然消解的动力学方程。

1.3.2.2 果蔬中残留甲醛在水中的浸泡消解试验

表 1 果蔬中残留甲醛在水中浸泡消解试验条件

Table 1 Immersion digestion test conditions of residual formaldehyde in fruits and vegetables in water

| 试验组 | 溶液温度(溶液 pH=7.0) | | 溶液 pH(溶液温度 50 °C) | | |
|------|-----------------|-------|-------------------|--------|--------|
| | a | b | c1 | c2 | c3 |
| 试验条件 | 25 °C | 50 °C | pH=5.0 | pH=7.0 | pH=9.0 |

参照表 1,配制 pH 为 7.0 的水溶液,将经甲醛浸泡过的西兰花分成 a 和 b 两组,a 组置于 25 °C 水浴中,b 组置于 50 °C 水浴中,同时用未经甲醛溶液浸泡的西兰花样品做空白对照;配制 pH 分别为 5.0、7.0 和 9.0

的水溶液,将经甲醛溶液浸泡过的西兰花分作 c1、c2 和 c3 三组,分别置于 50 °C 的 pH 值为 5.0、7.0 和 9.0 的三种溶液中,同时做空白对照。这五组西兰花样品在水中分别浸泡 20 min、40 min、60 min、80 min、100

min、120 min 和 160 min 后，用五氟苯胍衍生液相色谱法检测每个时间点时西兰花中甲醛含量，得出西兰花中残留甲醛在水中浸泡消解的情况，然后按此研究其余 6 种果蔬在水中浸泡的消解动力学方程。

1.3.3 采样方法

采样方法参照《食品卫生检验技术手册》^[9]。

1.4 数据处理

采用 Origin (Version 8.6) 进行作图，应用 SPSS (Version 17.0) 进行统计学分析， $p < 0.05$ 认为有统计

学显著性差异， $p < 0.01$ 认为有统计学极显著性差异。

2 结果与讨论

2.1 果蔬中残留甲醛在空气中自然消解试验

的结果

2.1.1 西兰花中甲醛残留量在 4 °C 和 25 °C 条件下随时间变化的结果

表 2 不同温度下西兰花中甲醛残留量随时间变化的结果

Table 2 Changes in formaldehyde residues over time in broccoli under different temperatures

| 放置时间/h | 4 °C | | | 25 °C | | |
|--------|-------------------|----------------------|-------------------|-------------------|----------------------|-------------------|
| | 甲醛检出量 /(mg/kg) | 空白组甲醛检出量 /(mg/kg) | 甲醛残留量 /(mg/kg) | 甲醛检出量 /(mg/kg) | 空白组甲醛检出量 /(mg/kg) | 甲醛残留量 /(mg/kg) |
| 0 | 62.52 | 0.65 | 61.87±0.07 | 62.52 | 0.65 | 61.87±0.07 |
| 12 | 52.87 | 0.65 | 52.22±0.58 | 39.27 | 0.64 | 38.63±0.70* |
| 24 | 41.93 | 0.64 | 41.29±0.10 | 25.89 | 0.64 | 25.25±0.44* |
| 36 | 33.26 | 0.64 | 32.62±0.61 | 18.17 | 0.64 | 17.53±0.71* |
| 48 | 26.52 | 0.64 | 25.88±0.44 | 13.46 | 0.63 | 12.83±0.50* |
| 60 | 21.76 | 0.63 | 21.13±0.09 | 9.40 | 0.63 | 8.77±0.28* |
| 72 | 18.12 | 0.63 | 17.49±0.59 | 7.01 | 0.63 | 6.38±0.32* |
| 84 | 15.11 | 0.63 | 14.48±0.68 | 4.79 | 0.63 | 4.17±0.41* |
| 96 | 13.46 | 0.63 | 12.83±0.24 | 3.36 | 0.63 | 2.73±0.12* |
| 120 | 12.28 | 0.63 | 11.65±0.28 | 2.16 | 0.63 | 1.53±0.18* |
| 144 | 10.59 | 0.63 | 9.96±0.23 | 1.57 | 0.63 | 0.94±0.04* |
| 168 | 9.78 | 0.63 | 9.15±0.41 | 1.47 | 0.63 | 0.84±0.05* |

注：同一行中*表示 4 °C 和 25 °C 条件下放置相同时间后西兰花中甲醛残留量有显著差异 ($p < 0.05$)。

由表 2 中可知，放置相同时间后，西兰花中甲醛在 25 °C 条件下残留量明显低于 4 °C 条件下残留量，说明西兰花中残留甲醛在空气中的消解速度与放置时间和空气温度有关。可能是因为较高的温度使果蔬内部的呼吸作用和蒸发作用同时加快，且大部分甲醛可能附着在果蔬表面，温度越高，挥发的速度越快，造成附着在果蔬组织中的甲醛含量迅速降低^[10]。

2.1.2 7 种果蔬中残留甲醛在 25 °C 空气中的自然消解动力学

由表 3 可知，七种果蔬中甲醛消解均符合一级动力学模型，其相关系数 r^2 均显著 ($p < 0.05$)。七种果蔬中残留甲醛在空气中消解半衰期从小到大依次为：姜 < 西兰花 < 萝卜 < 苹果 < 白菜 < 辣椒 < 桔子。桔子中残留甲醛消解的半衰期较长，姜中甲醛消解的半衰期较短，所以果蔬中残留甲醛在空气中的消解与果蔬基质有关。

表 3 7 种果蔬中残留甲醛在 25 °C 条件下的消解动力学方程

Table 3 Digestion kinetics equations of residual formaldehyde in seven kinds of fruits and vegetables 25 °C

| 样品 | 消解动力学方程($C_t=C_0e^{-kt}$) | 相关系数(r^2) | 半衰期/h |
|-----|-----------------------------|---------------|-------|
| 桔子 | $C_t=12.773e^{-0.0223t}$ | 0.9692 | 31.1 |
| 苹果 | $C_t=17.362e^{-0.0262t}$ | 0.9379 | 26.5 |
| 白菜 | $C_t=72.775e^{-0.0260t}$ | 0.9152 | 26.7 |
| 姜 | $C_t=17.554e^{-0.0270t}$ | 0.9898 | 25.7 |
| 萝卜 | $C_t=13.813e^{-0.0264t}$ | 0.9247 | 26.3 |
| 辣椒 | $C_t=19.033e^{-0.0240t}$ | 0.9581 | 28.9 |
| 西兰花 | $C_t=47.230e^{-0.0268t}$ | 0.9383 | 25.9 |

注：七种果蔬的相关系数均显著 ($p < 0.05$)， C_t 为时间 t 时果蔬中甲醛的残留量(mg/kg)； C_0 为果蔬中甲醛初始含量(mg/kg)； k 为消解系数； t 为放置时间(h)。

2.2 果蔬中残留甲醛在水中浸泡消解的试验

2.2.1 不同温度和 pH 值条件下西兰花中甲醛残留量随时间变化的结果

结果

表 4 不同温度下 (pH=7) 西兰花中甲醛的残留量随时间变化结果

Table 4 Changes in formaldehyde residues over time in broccoli under different temperatures (pH 7)

| 浸泡时间 /min | 25 °C | | | 50 °C | | |
|-----------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| | 甲醛检出量 / (mg/kg) | 空白组甲醛检出量 / (mg/kg) | 甲醛残留量 / (mg/kg) | 甲醛检出量 / (mg/kg) | 空白组甲醛检出量 / (mg/kg) | 甲醛残留量 / (mg/kg) |
| 0 | 62.52 | 0.65 | 61.87±0.07 | 62.52 | 0.65 | 61.87±0.07 |
| 20 | 46.20 | 0.64 | 45.55±0.34 | 38.64 | 0.64 | 38.00±0.62* |
| 40 | 32.78 | 0.64 | 32.14±0.06 | 19.90 | 0.64 | 19.25±0.10* |
| 60 | 20.67 | 0.64 | 20.03±0.04 | 9.17 | 0.64 | 8.53±0.09* |
| 80 | 13.13 | 0.63 | 12.50±0.03 | 4.18 | 0.63 | 3.55±0.01* |
| 100 | 7.66 | 0.63 | 7.03±0.11 | 1.53 | 0.63 | 0.90±0.02* |
| 120 | 5.43 | 0.63 | 4.80±0.17 | 1.50 | 0.63 | 0.87±0.02* |
| 160 | 1.70 | 0.63 | 1.07±0.03 | 1.38 | 0.63 | 0.75±0.01* |

注: 同一行中*表示 25 °C 和 50 °C 条件下浸泡相同时间后西兰花中甲醛残留量有显著差异 (p<0.05)。

表 5 不同 pH 条件下 (50 °C) 西兰花中甲醛残留量随时间变化的结果

西兰花中甲醛的残留量依次为 pH=5>pH=7>pH=9, 说明在碱性条件下果蔬中残留甲醛的消解速度高于中性和酸性条件下的消解速度。原因可能是甲醛在碱性条件下有强还原作用, 易被氧化成甲酸, 造成果蔬中残留甲醛含量降低^[11]。

Table 5 Changes in formaldehyde residues over time in broccoli under different pH conditions (50 °C)

| 浸泡时间/min | 甲醛残留量/(mg/kg) | | |
|----------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | pH=5 | pH=7 | pH=9 |
| 0 | 61.9±0.07 | 61.9±0.07 | 61.9±0.07 |
| 20 | 44.4±0.39 ^a | 38.0±0.60 ^b | 34.0±0.22 ^c |
| 40 | 31.2±0.37 ^a | 19.3±0.06 ^b | 15.3±0.20 ^c |
| 60 | 20.3±0.25 ^a | 8.5±0.01 ^b | 6.0±0.17 ^c |
| 80 | 12.7±0.17 ^a | 3.5±0.84 ^b | 2.1±0.48 ^c |
| 100 | 7.0±0.35 ^a | 0.9±0.27 ^b | 0.9±0.10 ^b |
| 120 | 4.6±0.09 ^a | 0.9±0.03 ^b | 0.7±0.01 ^b |
| 160 | 1.5±0.07 ^a | 0.8±0.02 ^b | 0.7±0.01 ^b |

注: 同一行中不同字母表示三种 pH 条件下浸泡相同时间后西兰花中甲醛残留量有显著差异 (p<0.05), 相同字母表示结果没有显著差异 (p>0.05)。

由表 4 可知, 放置相同时间后, 西兰花中甲醛在 50 °C 水中的残留量要低于 25 °C 水中的残留量, 即西兰花中残留甲醛在 50 °C 水中消解的更快, 说明水温是影响果蔬中残留甲醛在水中消解速度的一个重要因素。可能是因为果蔬组织液中的游离甲醛会与水溶液进行自由交换, 而高温条件下果蔬组织液的自由交换速度加快, 导致果蔬组织中残留甲醛含量降低的更快, 且附着在果蔬表面的甲醛更易溶解于较高温度的水中。

由表 5 可知, 放置相同时间后, 三种 pH 条件下

2.2.2 七种果蔬中残留甲醛在水 (pH=9、温度 50 °C) 中的浸泡消解动力学

表 6 七种果蔬中残留甲醛在水 (pH=9、温度 50 °C) 中的消解动力学方程

Table 6 Digestion kinetics equations of residual formaldehyde in seven kinds of fruits and vegetables in water (pH=9, temperature 50 °C)

| 样品 | 消解动力学方程 (Ct=C ₀ e ^{-kt}) | 相关系数 (r ²) | 半衰期 /min |
|-----|---|------------------------|----------|
| 桔子 | C _t =11.659e ^{-0.0189t} | 0.9458 | 36.7 |
| 苹果 | C _t =11.714e ^{-0.0315t} | 0.9564 | 22.0 |
| 白菜 | C _t =121.54e ^{-0.0440t} | 0.9404 | 15.8 |
| 姜 | C _t =17.221e ^{-0.0250t} | 0.9835 | 27.7 |
| 萝卜 | C _t =11.018e ^{-0.0326t} | 0.9756 | 21.3 |
| 辣椒 | C _t =15.604e ^{-0.0294t} | 0.9875 | 23.6 |
| 西兰花 | C _t =46.891e ^{-0.0320t} | 0.9066 | 21.7 |

注: 七种果蔬的相关系数均显著 (p<0.05), C_t 为时间 t 时果蔬中甲醛残留量 (mg/kg); C₀ 为果蔬中甲醛初始含量 (mg/kg); k 为消解系数; t 为放置时间 (min)。

由表 6 可知, 七种果蔬中甲醛的消解均符合一级动力学模型, 其相关系数 r² 均显著 (p<0.05)。各种果蔬中残留甲醛在水中浸泡消解的半衰期从小到大依次

为:白菜<萝卜<西兰花<苹果<辣椒<姜<桔子,桔子中残留甲醛消解的半衰期最长,即消解速度最慢,白菜中残留甲醛消解的半衰期最短,即消解速度最快,说明在果蔬中残留甲醛在水中浸泡消解时不仅与水温

pH有关,与果蔬基质也有一定的关系。

2.3 部分果蔬中甲醛本底含量的研究结果

表7 部分果蔬甲醛本底含量检测结果

Table 7 Background contents of formaldehyde in different fruits and vegetables

| 种类 | 样品名称 | 样品数 | 本底含量/(mg/kg) | 平均含量/(mg/kg) | 取样地 | |
|-----|------|-----|--------------|--------------|------------|--------------|
| 水果 | 仁果类 | 梨 | 4 | 0.08~0.17 | 0.12 | 北碚区歇马镇 |
| | 核果类 | 桃 | 4 | 0.21~0.43 | 0.31 | 北碚区歇马镇 |
| | | 李 | 4 | 0.22~0.37 | 0.29 | 北碚区歇马镇 |
| | 浆果类 | 葡萄 | 4 | 0.31~0.49 | 0.42 | 北碚区水土镇 |
| | | 草莓 | 4 | 0.23~0.39 | 0.34 | 北碚区水土镇 |
| | | 西瓜 | 4 | 0.07~0.13 | 0.11 | 北碚区水土镇 |
| | | 猕猴桃 | 4 | 0.31~0.52 | 0.41 | 北碚区歇马镇 |
| | 柑橘类 | 桔子 | 4 | 1.69~2.52 | 2.05 | 北碚区歇马镇 |
| | | 橙 | 4 | 0.79~1.22 | 0.97 | 北碚区歇马镇 |
| | 叶菜类 | 白菜 | 12 | 0.14~0.42 | 0.24 | 北碚区蔡家岗镇、歇马镇 |
| 芹菜 | | 4 | 0.09~0.16 | 0.12 | 北碚区蔡家岗镇 | |
| 鱼腥草 | | 4 | 0 | 0 | 北碚区歇马镇 | |
| 韭菜 | | 4 | 0.17~0.29 | 0.22 | 北碚区歇马镇 | |
| 香菜 | | 4 | 0.11~0.28 | 0.20 | 北碚区蔡家岗镇 | |
| 蔬菜 | 茎菜类 | 土豆 | 4 | 0.13~0.32 | 0.22 | 北碚区歇马镇 |
| | | 洋葱 | 4 | 0.19~0.32 | 0.25 | 北碚区蔡家岗镇 |
| | | 蒜 | 4 | 0.29~0.56 | 0.39 | 北碚区蔡家岗镇 |
| | | 姜 | 4 | 0.48~0.86 | 0.67 | 北碚区蔡家岗镇 |
| | | 竹笋 | 4 | 0.27~0.58 | 0.41 | 北碚区澄江镇、北温泉街道 |
| | 根菜类 | 大葱 | 4 | 0.19~0.29 | 0.22 | 北碚区蔡家岗镇 |
| | | 莴笋 | 4 | 0.19~0.36 | 0.26 | 北碚区蔡家岗镇 |
| | | 白萝卜 | 4 | 0.09~0.14 | 0.11 | 北碚区歇马镇 |
| | | 胡萝卜 | 4 | 0.34~0.55 | 0.42 | 北碚区歇马镇 |
| | | 甘薯 | 4 | 0.24~0.45 | 0.36 | 北碚区歇马镇 |
| 果菜类 | 鲜魔芋 | 4 | 0.13~0.34 | 0.23 | 北碚区澄江镇 | |
| | 辣椒 | 12 | 0.26~0.61 | 0.46 | 北碚区歇马镇、澄江镇 | |
| | 西红柿 | 4 | 0.11~0.29 | 0.19 | 北碚区澄江镇 | |
| | 茄子 | 4 | 0.17~0.26 | 0.22 | 北碚区澄江镇 | |
| | 苦瓜 | 4 | 0.23~0.51 | 0.33 | 北碚区澄江镇 | |
| | 黄瓜 | 4 | 0.08~0.19 | 0.12 | 北碚区蔡家岗镇 | |
| | 南瓜 | 4 | 0.21~0.39 | 0.28 | 北碚区蔡家岗镇 | |
| | 豌豆荚 | 4 | 0.23~0.35 | 0.29 | 北碚区蔡家岗镇 | |

由表7可以得出,果蔬中甲醛本底值的存在是一个较普遍的现象,32种果蔬中有31种存在一定的甲醛本底,其中柑橘类中桔子和橙子的甲醛本底含量较高,可达0.79~2.52 mg/kg,其他果蔬中甲醛含量均处于0.08~0.61 mg/kg之间,其中叶菜类鱼腥草中未检出甲醛本底,本实验结果为果蔬中甲醛含量的检测提供

了参考数据。部分果蔬中甲醛本底值检测色谱图如图1所示。果蔬中甲醛本底的形成可能有以下两种途径:

(1)呼吸作用:果蔬通过呼吸作用,复杂的有机物质会缓慢分解为简单有机物-醇类、酮类、醛类以及二氧化碳和水等,从而使得细胞在代谢过程中产生微量的甲醛^[12]。无氧呼吸有乙醇发酵和乳酸发酵两种类

型,两者都通过 EMP 途径,产生丙酮酸,都有有机物的降解并释放能量。与有氧呼吸所不同的是糖酵解产生的丙酮酸不再进入三羧酸循环,而是脱羧成乙醛,或继续还原成乙醇和乳酸等(醇类、酯类、醛类和酸类)物质,甲醛在这一过程中也随之变多^[13]。

(2) 光合作用:植物光合作用所产生的有机物主要是碳水化合物,初期以淀粉为主,后期成熟逐渐转化为糖,在这一系列的内部生化变化过程中甲醛也随之产生^[14]。所以果蔬中甲醛的产生是一个复杂的生理过程,其产生机理还需进一步探讨。

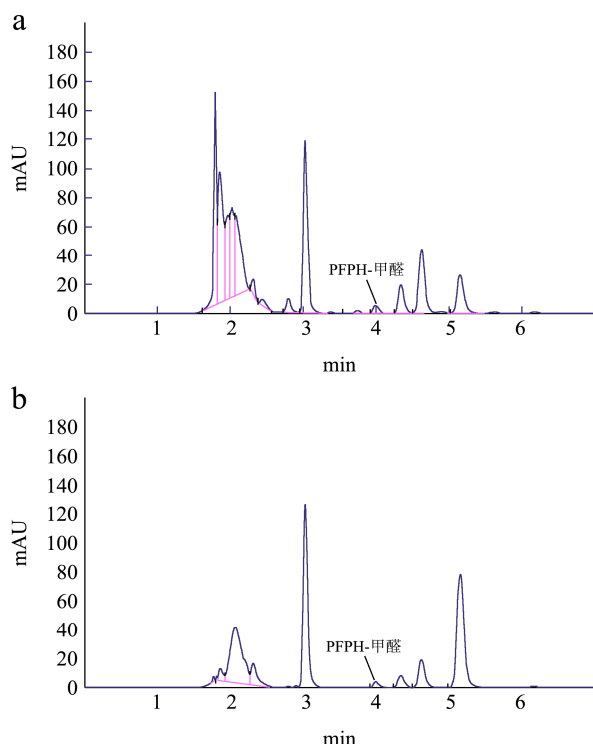


图1 白菜(a)和西兰花(b)样品色谱图

Fig.1 Chromatogram of cabbage (a) and broccoli (b)

3 结论

3.1 果蔬中残留甲醛的消解速度与贮藏介质有关,在水中浸泡消解的半衰期明显比空气中自然消解更短,即在水中浸泡消解速度更快。在空气中自然消解的主要影响因素是空气温度和果蔬基质,温度越高,消解速度越快;不同样品在空气中自然消解的速度从高到低依次为:姜<西兰花<萝卜<苹果<白菜<辣椒<桔子。在水中浸泡消解速度与水温、pH 和果蔬基质有关,50 °C 水中的消解速度要高于 25 °C 水中的消解速度;pH=9 时消解速度要高于 pH=7 和 pH=5 条件下;不同样品在水中浸泡消解的速度从高到低依次为:白菜<萝卜<西兰花<苹果<辣椒<姜<桔子。

3.2 经试验发现,32 种果蔬中有 31 种存在一定的甲醛本底,其中柑橘类中桔子和橙子的甲醛本底含量较

高,可达 0.79~2.52 mg/kg,其他果蔬中甲醛含量均处于 0.08~0.61 mg/kg 之间,其中鱼腥草中未检出甲醛本底,为果蔬中甲醛含量的检测提供了参考数据。果蔬中甲醛本底的形成可能与呼吸作用和光合作用有关。

参考文献

- [1] Xiao jiang T, Bai Y, Duong A, et al. Formaldehyde in China: Production, consumption, exposure levels, and health effects [J]. *Environment International*, 2009, 35(8): 1210-1224
- [2] Zhi-qian T, Chan-shuai H, Jun-ye M, et al. Excess endogenous formaldehyde induces memory decline [J]. *Progress in Biochemistry and Biophysics*, 2011, 38(6): 575-579
- [3] Wei-wei L, Guo H, Guan-wei F, et al. Advance in study on endogenous formaldehyde and pathogenesis of Alzheimer's disease [J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2012, 37(20): 3071-20
- [4] 苗林林,朱军莉,励建荣.梭子蟹贮藏和加工过程中内源性甲醛含量的变化[J]. *食品科学*, 2010, 31(5): 1-4
- [5] MIAO Lin-lin, ZHU Jun-li, LI Jian-rong. Change of endogenous formaldehyde in *Portunus trituberculatus* during storage and processing [J]. *Food Science*, 2010, 31(5): 1-4
- [6] Ying L, Yan Y, Xiaoyu L, et al. Purification and characterisation of two enzymes related to endogenous formaldehyde in *lentinula edodes* [J]. *Food Chemistry*, 2013, 138(4): 2174-2179
- [7] 杜永芳.水产品种甲醛本底含量、产生机理与安全限量[D]. 青岛:中国海洋大学,2006
- [8] DU Yong-fang. The intrinsic content, safety level and formation of formaldehyde in aquatic products [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2006
- [9] 柯乐芹.香菇中甲醛本底含量的研究[D]. 杭州:浙江大学,2007
- [10] KE Le-qin. Research on initial content of formaldehyde in *Lentinus edodes* [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2007
- [11] 阙建全.果蔬中甲醛含量的测定方法:中国,CN104849372A [P]2015-05-25
- [12] KAN Jian-quan. Determination of formaldehyde in fruits: China, CN104849372A [P] 2015-05-25
- [13] 王叔淳.食品卫生检验技术手册(第三版)[M].北京:化学工业出版社,2002
- [14] WANG Shu-chun. Food hygiene inspection technical manuals (third edition) [M]. Beijing: *Chemical Industry Press*, 2002
- [15] Cai Z Q, Jiao D Y, Tang S X, et al. Leaf photosynthesis,

- growth, and seed chemicals of *sacha inchi* plants cultivated along an altitude gradient [J]. *Crope Science*, 2012, 53: 1859-1867
- [11] 林莉莉. 活性炭吸附气相甲醛的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014
- LIN Li-li. Activated carbon for removing formaldehyde from air [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014
- [12] Ei-ichiro F, Tatsuhiko I, Takehiko S, et al. Formate dehydrogenase gene of *Arabidopsis thaliana* is induced by formaldehyde and not by formic acid [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2000, 90(6): 691-693
- [13] Eunsook L, HongTao C, Chadwick H, et al. Excessive S-adenosyl-L-methionine-dependent methylation increases levels of methanol, formaldehyde and formic acid in rat brain striatal homogenates: Possible role in S-adenosyl-L-methionine-induced Parkinson's disease-like disorders [J]. *Life Sciences*, 2008, 83(25-26): 821-827
- [14] 王淼, 吕晓玲. 食品生物化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009
- WANG Miao, LV Xiao-ling. Food biochemistry [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2009