

食品中甲醛及其检测方法

靳红果¹, 刘华琳^{1,*}, 张 瑞¹, 郑志明¹, 彭增起², 张新玲¹, 李 乐¹

(1. 中华人民共和国商务部流通产业促进中心, 北京 100070;

2. 南京农业大学食品科技学院, 江苏南京 210095)

摘 要: 甲醛是我国禁止在食品中添加和使用的物质。本文对食品中甲醛的来源, 存在形态及测定方法等进行了概述, 并对我国 7 个标准中有关食品中甲醛检测方法进行了对比和分析。目前有必要重新修订或制定有关食品中甲醛定性、定量检测的新标准, 这对于打击违法添加、保障人民身体健康具有积极的社会意义。

关键词: 甲醛, 食品, 检测方法, 检测标准

Review of analytical methods for the determination of formaldehyde in food

JIN Hong-guo¹, LIU Hua-lin^{1,*}, ZHANG Rui¹, ZHENG Zhi-ming¹, PENG Zeng-qi², ZHANG Xin-ling¹, LI Le¹

(1. Circulation Industry Promotion Center of the Ministry of Commerce, Beijing 100070, China;

2. Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: Formaldehyde has been prohibited to use as an additive to foodstuffs in China. This article provided an overview of formaldehyde in food, focusing on sources, the different types of its present, and determination methods. Formaldehyde detection methods in seven standards of China were compared with each other. Currently, it is necessary to revise or develop a new method for accurate qualitative and quantitative determination of formaldehyde in food. It has a positive impact on fight against illegal addition of formaldehyde and protecting public health.

Key words: formaldehyde; food; analytical methods; analytical standards

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2013)19-0373-05

甲醛作为一种正常的机体代谢产物, 存在于许多动物和植物中^[1]。人摄入少量的甲醛不会对身体造成严重影响, 但摄入大量的甲醛通常会引致严重腹痛, 呕吐, 昏迷, 肾功能损伤, 甚至死亡。甲醛对于人体的健康危害主要在于其致癌性。世界卫生组织 (WHO) 指出: 一般情况下, 人摄入甲醛主要是通过吸入^[2]。对于空气中甲醛的测定方法, 国内外都相对健全和成熟^[3-4]。而对于食品中甲醛的测定, 国外研究相对较少, 这可能与国情有关。近年来我国食品中频繁发生违禁使用甲醛或吊白块等案件, 国内关于食品中甲醛测定的研究越来越多^[5-11], 总共制定了 7 个相关标准^[12-18], 涉及多种食品样品。本文对食品中甲醛的来源、背景值、检测方法的研究现状及有关甲醛的检测标准等做一综述。

1 甲醛的性质和危害

甲醛 (化学式: HCHO) 是一种无色、有强烈刺激气味的气体, 易溶于水和甲醇。它是具有较高毒性的物质, 人类生活中它来源广泛。其一、来自室外空

气污染如: 如工业废气、汽车尾气; 其二、室内污染如建筑材料、装修物品、服装面料及其生活用品等, 同时也包括燃烧和烟叶的燃烧等因素^[19]。目前, 已经被美国环境保护署 (EPA) 确认为可能性致癌物^[1], 被世界卫生组织下属的国际癌症研究机构 (IARC) 确定为 1 类致癌物质^[20], 且 IARC 研究报告指出, 目前已有足够证据证明甲醛能导致人类的鼻咽癌。长期与甲醛接触也会导致白血病, 但目前还没有充足的证据^[3]。

从甲醛的毒性考虑, 《中华人民共和国食品卫生法》明确规定甲醛和含甲醛的化合物禁止作为食品添加剂使用。

2 食品中甲醛的来源

国内外调查报告指出甲醛是许多食物中一种正常代谢成分^[2,21], 包括水果、蔬菜、畜禽肉、鱼、甲壳类等^[22]。但大多数食物中甲醛含量较低, 不至于对健康带来危害。而人为添加和容器污染等途径引入的甲醛却有剧毒性, 直接危害到消费者的食用安全。

2.1 食品中甲醛背景值

研究表明蔬菜和水果中甲醛含量在 3~60mg/kg, 奶和奶制品在 1~3.3mg/kg, 肉和鱼类在 6~20mg/kg, 贝壳类 1~100mg/kg。目前食品中甲醛的日均摄入量难以准确评估, 初步计算每个成年人在 1.5~14mg/天, 大部分是以结合和不易被利用的形式存在^[20]。常见食

收稿日期: 2013-03-11 * 通讯联系人

作者简介: 靳红果 (1983-), 女, 博士, 工程师, 研究方向: 屠宰技术和肉品质量安全。

基金项目: 国家食品安全标准的修订项 (spaq-2012-65)。

表1 食品中的甲醛含量
Table 1 Formaldehyde content of foodstuffs

食品分类	甲醛含量(mg/kg)	食品分类	甲醛含量(mg/kg)
水果和蔬菜	梨 60	猪	20
	苹果 17.3	畜禽肉	8
	卷心菜 4.7	禽肉	5.7
	胡萝卜 6.7	真鳕(冻)	20
	大葱 13.3	活虾	1
	菠菜 3.3	鱼虾	甲壳类(地中海) 1~60
	番茄 5.7		甲壳类(海洋) 3~98
	大白萝卜 3.7		龙头鱼(新鲜的) ≤140
	香蕉 16.3		山羊奶 1
	菜花 26.9	奶和奶制品	牛奶 3.3
	香菇(干/鲜) 100~406/6~54.4		奶酪 3.3

品中甲醛含量见表1^[2,20]。

2.2 食品中甲醛的存在形式

食品中的甲醛存在形式有三种:游离状态、可逆结合态甲醛、不可逆结合态甲醛^[23]。1998年,Bechmann 研究发现水产品中可逆结合甲醛含量较大^[24]。游离态可通过酸溶液提取后可利用 Nash 比色检验或者由甲醛脱氢酶催化的酶反应测定,可逆结合态和游离态甲醛总量可通过水蒸汽蒸馏提取后用 Nash 比色检验和变色酸法进行测定,而不可逆结合的甲醛含量无法测定,可通过计算二甲胺(DMA)和水蒸气蒸馏法测定值的差而得到^[24~26]。

2.3 食品中甲醛的来源

食品中甲醛的来源主要有三个途径:人为添加、加工中引入或污染、动植物“内源”产生。

2.3.1 人为合理使用和非法添加 国外甲醛作为一种抑菌剂,被应用到食品中,如奶酪^[27]。同时,澳洲、美国允许少量甲醛作为饲料添加剂在饲料中使用,研究发现甲醛对饲料中沙门氏菌和大肠杆菌有抑制作用,最终不会影响禽蛋、肉制品的食用安全性^[28]。国内外在啤酒生产过程中为了加速絮状物的沉淀,均使用甲醛作为食品加工助剂,使啤酒加快澄清^[29]。

我国规定禁止在食品加工中添加和使用甲醛,而部分生产企业和商贩为牟取暴利仍把甲醛或甲醛次硫酸氢钠非法添加到食品中,如面粉、水产品等。在水产品中加入甲醛,可以延长保质期,增加持水性^[30];在面粉、米粉等食品中加入甲醛或甲醛次硫酸氢钠,起到增白效果。2008年在华东某农副产品批发市场抽取的21份腐竹样品中,吊白块检出率为42.9%。最高含量1380mg/kg,最低含量228mg/kg^[31]。2012年期间,白菜主产地山东省一些地方蔬菜商贩使用甲醛溶液喷洒确保白菜保鲜^[32]。

2.3.2 食品原辅料、容器和环境的污染 甲醛及六亚甲基四甲铵都是化工材料,可用于制造与食品接触的材料和制品。甲醛单体、六亚甲基四甲铵及各种甲醛低聚物可能残留在制成的产品中,随着制品与食品接触而迁移到食品中^[33~34]。

甲醛水溶液用于设施、工具消毒,环境消毒剂或立体空间熏蒸消毒剂,造成环境不同程度的污染。

环境中甲醛污染最终造成食品中甲醛的残留。

2.3.3 动植物“内源”甲醛 对食物内源甲醛研究最多的是真菌类中的香菇和水产品。研究发现,香菇中香菇菌酸在酶的催化作用下形成芳香物质香菇精,同时释放甲醛^[35]。水产品中含有甲醛的前体物—氧化三甲胺,它在氧化三甲胺酶作用下可分解成氧化二甲胺和甲醛^[36]。除酶的作用外,高温作用下也会迅速分解成二甲胺和甲醛^[37],所以水产品储存和加工过程甲醛含量会有不同程度的增加。

3 甲醛的检测方法

甲醛检测的方法有分光光度法、色谱法和电化学法等。这些测定方法各有优劣,目前多采用分光光度法和色谱法。分光光度法包括:乙酰丙酮法、间苯三酚法、盐酸苯肼法、铬变酸法、品红-亚硫酸法等,色谱法分为气相色谱质谱法或气质联用、高效液相色谱法、离子色谱法、薄层色谱等。

3.1 分光光度法

分光光度法测定原理是通过甲醛与某种化合物反应,进而产生某种带有颜色的物质,在特定波长下进行测定,其中以乙酰丙酮法最为普遍。Noordiana等^[38]利用此方法测定了马来西亚市场上鱼和海产品中甲醛的含量;Zhu等^[39]利用乙酰丙酮法,研究了熏肉制品中甲醛的最佳测定条件,并对实验中使用的蒸馏装置进行了改进。辛小青等^[40]采用乙酰丙酮定量检测法,研究了乙酸浓度、浸泡时间、浸泡温度、显色剂用量和显色反应五个因素,对食品中甲醛含量测定的影响。赵巧玲通过乙酰丙酮法,比较并建立了水发产品浸泡液中甲醛含量测定时样品前处理方法^[41]。张慧娟建立了衍生-固相萃取联用分光光度法检测复杂样品中甲醛的方法,已成功应用于啤酒,食用菌类样品中甲醛的测定^[42]。

SC/T 3025-2006《水产品中甲醛的测定》^[13]、GB/T 5009.49-2008《发酵酒及其配制酒卫生标准的分析方法》^[15]、NY/T 1283-2007《香菇中甲醛含量的测定》^[17]、NY 5172-2002《无公害食品 水发水产品》^[18]中乙酰丙酮法均为甲醛定量方法。

间苯三酚法和盐酸苯肼法在 SC/T 3025-2006中均为定性分析方法,且不适用于水发鱿鱼和水分

表2 标准中甲醛的测定方法比较
Table 2 Comparison of various methods of the determination of formaldehyde

标准号	标准名称	前处理方法	测定方法	检出限
卫监发〔2001〕159号附件2	食品-甲醛次硫酸钠的测定方法	蒸馏提取+乙酰丙酮显色	紫外435nm	无
GB/T 5009.49-2008	发酵酒及其配制酒卫生标准的分析方法	蒸馏提取+乙酰丙酮显色	紫外415nm	无
NY/T 1283-2007	香菇中甲醛含量的测定	蒸馏提取+乙酰丙酮显色	紫外412nm	0.1mg/kg
NY 5172-2002	无公害食品 水发水产品	蒸馏提取+乙酰丙酮显色	紫外435nm	5mg/kg
		蒸馏提取+乙酰丙酮显色	紫外413nm	0.50mg/kg
SC/T 3025-2006	水产品中甲醛的测定	蒸馏提取+苯肼衍生	衍生温度60℃ 衍生时间15min 液相338nm	0.20mg/kg
GB/T 21126-2007	小麦粉、大米粉及其制品中甲醛次硫酸氢钠含量的测定	震荡提取+苯肼衍生	衍生温度50℃ 衍生时间40min 液相355nm	0.08ug/g
SN/T 1547-2011	进出口食品中甲醛的测定液相色谱法	样品与苯肼一起直接震荡衍生、后期净化	衍生温度60℃ 衍生时间60min 液相365nm	液体2.0mg/L 固体5.0mg/kg

虾仁^[13]。其中间苯三酚法生成物的颜色不稳定,测定结果偏差较大。盐酸苯肼是剧毒且显示生成物不稳定,因此现在很少采用。

3.2 色谱法

色谱法主要是甲醛通过衍生转化为气相或者液相可分析的化合物,一般采用有机溶剂萃取富集后进行色谱测定。

3.2.1 气相色谱法(GC) 气相色谱法有顶空气相色谱及衍生化气相色谱,直接顶空法只对甲醛浓度较高的样品适用,而衍生法则可检测低浓度甚至痕量的甲醛。衍生化气相色谱法是甲醛在酸性条件下吸附在涂有2,4-二硝基苯担体上,生成稳定的甲醛腈。黄晓兰等人利用气相-质谱联用技术(GC-MS)优化了啤酒、饮料和米面制品中甲醛的提取方法和衍生条件,结果表明,此方法可消除复杂基质干扰,灵敏度高^[43]。随着样品提取技术的发展,F.Bianchi等^[9]用固相微萃取(SPEM)和GC-MS联用,以邻-五氟苄基羟胺(PFBHA)作为衍生剂,测定了鳕鱼中甲醛的含量。EPA method 556提供了GC-MS检测甲醛和其他醛类的方法^[44],此方法在水、酒、化妆品中也有应用。

3.2.2 高效液相色谱法(HPLC) 甲醛与2,4-二硝基苯肼(DNPH)反应生成腈,在356~365nm紫外下进行高效液相色谱测定。目前国标SC/T 3025-2006、GB/T 21126-2007、SN/T 1547-2011中均采用此液相方法。EPA method 8315A中测定羰基化合物(其中包括甲醛),也是采用DNPH衍生化后-高效液相色谱法检测^[45]。吕春华等^[46]利用衍生液-高效液相色谱测定方法,比较了7种不同前处理方法对食品中甲醛检测值的影响,结果表明选择衍生液提取样品中甲醛-高效液相色谱法测定,快速、简便、重现性好。彭科怀和张坤选用样品直接与衍生液水浴的前处理方法,建立了水产品中甲醛的高效液相色谱快速测定方法,结果表明本法处理样品简单、灵敏度高、重现性好,适合水产品中甲醛含量的测定^[47]。董靓靓等通过高

效液相色谱法测定甲醛,比较了三氯乙酸结合超声提取法、三氯乙酸提取法、蒸馏水提取法、水蒸气蒸馏法四种前处理方法对水产品甲醛检测的影响^[48]。

综上所述,甲醛的各种检测方法各有利弊,分光光度法具有设备简单、价格低廉、操作快捷等优点,短期内仍占有重要地位。但因食品基质复杂易受干扰,易造成假阳性,准确度和灵敏度较差。高效液相和气相色谱分析方法均在一定程度上提高了检测的灵敏度和准确度,能够消除复杂基质对检测带来的干扰,缩短分析时间,今后将是解决复杂组分分离分析的最有效手段。相比来说HPLC法应用更为广泛,已被美国环保局广泛应用于水、土壤、大气等物质中甲醛的测定。

4 我国现行食品中甲醛测定方法标准和存在的问题

4.1 有关食品中甲醛测定标准

本文共搜集7个国家现行的食品中甲醛的测定标准,对测定甲醛时的样品前处理、检测方法、检测限等内容进行了比较,详见表2。

4.2 标准适用范围涵盖有局限性

目前甲醛测定标准适用于水产品、水发水产品、银鱼、香菇、面粉、奶粉、奶糖、奶油、乳饮料、啤酒、发酵酒、配制酒。而对于目前市场上新出现的非法使用甲醛保鲜的果蔬(如白菜)^[49],加工的豆制品(如腐竹),可能由于饲养过程而引入甲醛的乳品及乳制品,自身加工过程中易产生甲醛的肉制品(如烟熏肉制品)^[39]均不在标准的适用范围内。这说明目前标准适用范围涵盖有局限性。同时,食品中甲醛测定标准的适用范围应该有个规范的分类,比如按食品类别分:果蔬、乳及乳制品、肉及肉制品、米面及米面制品等。同时探究适合与不同样品基质的提取方法和检测方法,最终按类别统一和归纳制定标准。

4.3 标准中检测方法差异性大

4.3.1 样品前处理 国标中测定甲醛的前处理方法

主要有直接蒸馏、水蒸汽蒸馏、振荡萃取三种方法。蒸馏法适用于大部分样品,但都需要相应的蒸馏装置,操作较繁琐。对于易从中提取甲醛的食品,是否均可以考虑超声振荡提取,目前关于此方面的研究还比较少。

4.3.2 检测波长不统一 如表2所示,对于标准中分光光度法测定甲醛的比色波长一共有4种435、413、415、412nm。可以看出这些标准中,没有一个统一的测定波长,可能由于各标准没有考虑不同浓度甲醛的最高吸收波长范围。

三个涉及液相方法的标准中,GB/T 21126-2007和SC/T 3025-2006中样品中甲醛是经过提取后衍生,分别在338nm和355nm处测定。而SN/T 1547-2011则是在样品中直接加入衍生剂震荡,在365nm处紫外测定。此外三个液相方法中,甲醛的衍生时间和温度也不同,具体见表2。

4.3.3 检出限 总体来讲,液相检出限低于分光光度法的检出限。国标中GB/T 21126-2007的液相的最低检出限为0.08mg/kg,但也有相对较高的SN/T 1547-2011中5.0mg/kg,分析这种差异主要与其前处理相关,在样品中直接加入衍生剂,会使一些样品中非甲醛物质与衍生剂竞争性反应,虽然后期进行了净化,但可能引入的基质干扰使检测限偏高。

通过上述分析,可以看出在食品中甲醛测定的问题上,有必要制定统一的、适用范围广、能准确定性、定量的国家食品安全标准,以便对食品中甲醛的含量进行科学评估。新标准的制定当然需要针对测定方法,样品基质差异性,衍生条件等关键因素进行进一步研究。

5 展望

甲醛是一些食品中固有的天然成分,美国食品药品监督管理局已经声明:食物中天然存在的甲醛会致癌目前没有科学依据说明。对于食品中的甲醛可通过分光光度法、液相色谱法和气相色谱法等进行测定,今后很长时期内液相色谱测定方法将会得到广泛的应用,它能有效消除样品中复杂基质的干扰,同时提高了选择性和准确度,缩短了检测时间。考虑到目前我国食品中甲醛滥用的问题,有必要制定一个基于现代分析方法的、适用范围广、定性定量准确性好的国家食品安全标准-甲醛的测定标准。还要关注食品中甲醛的本体含量。需要国家相关部门制定各种食品中甲醛的安全限量阈值,这样才能从根本上惩治并杜绝将甲醛滥用到食品中的不法行为。

参考文献

- [1] 励建荣,朱军莉.食品中内源性甲醛的研究进展[J].中国食品学报,2011,11(9):247-257.
- [2] Arthur Y, Formaldehyde in food[R]. Food safety focus, 2007 (6th).
- [3] IARC Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxy-2-ol. Lyon, International Agency for Research on Cancer (IARC) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2004. Vol 88.
- [4] 黄智勇,张剑.室内空气中甲醛测定方法研究现状[J].中

国公共卫生,2006,22(2):231-232.

- [5] Herrera J, Roos Y. A kinetic study on formaldehyde production in cryostabilized water-soluble fish muscle extracts[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2000, 1(3):227-235.
- [6] Zhang D, Zhang J, Li M, et al. A novel miniaturised electrophoretic method for determining formaldehyde and acetaldehyde in food using 2-thiobarbituric acid derivatisation[J]. Food Chemistry, 2011, 129(1):206-212.
- [7] Sibirny V, Demkiv O, Klepach H, et al. Alcohol oxidase- and formaldehyde dehydrogenase-based enzymatic methods for formaldehyde assay in fish food products[J]. Food Chemistry, 2011, 127(2):774-779.
- [8] Liu J, Peng J, Chi Y, et al. Determination of formaldehyde in shiitake mushroom by ionic liquid-based liquid-phase microextraction coupled with liquid chromatography[J]. Talanta, 2005, 65(3):705-709.
- [9] Bianchi F, Careri M, Musci M, et al. Fish and food safety: Determination of formaldehyde in 12 fish species by SPME extraction and GC-MS analysis[J]. Food Chemistry, 2007, 100(3):1049-1053.
- [10] Li Z, Ma H, Lu H, et al. Determination of formaldehyde in foodstuffs by flow injection spectrophotometry using phloroglucinol as chromogenic agent[J]. Talanta, 2008, 74(4):788-792.
- [11] Zhao X Q, Zhang Z Q. Microwave-assisted on-line derivatization for sensitive flow injection fluorometric determination of formaldehyde in some foods[J]. Talanta, 2009, 80(1):242-245.
- [12] 卫监发[2001]159号,关于印发面粉、油脂中过氧化苯甲酰测定等检验方法的通知,2001.
- [13] SC/T 3025-2006 水产品中甲醛的测定[S].
- [14] GB/T 21126-2007 小麦粉与大米粉及其制品中甲醛次硫酸氢钠含量的测定[S].
- [15] GB/T 5009.49-2008 发酵酒及其配制酒卫生标准的分析方法[S].
- [16] SN/T 1547-2011 进出口食品中甲醛的测定[S].
- [17] NY/T 1283-2007 香菇中甲醛含量的测定[S].
- [18] NY 5172-2002 无公害食品 水发水产品[S].
- [19] 王一涵.室内空气中甲醛的危害与治理[J].承德石油高等专科学校学报,2010,12(3):28-30.
- [20] 刘细祥,兰翠玲.乙酰丙酮法测定水发食品中甲醛含量的研究[J].广州化工,2011,39(23):92-94.
- [21] World Health Organization. Air Quality Guidelines: Global Update 2005: Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide[M]. WHO Regional Office for Europe, 2005.
- [22] WHO. Environmental Health Criteria 89, Formaldehyde [J]. Geneva: World Health Organization, 1989, 176.
- [23] Rehbein H. Formaldehyd in Fischprodukten. II. Nachweis- und Bestimmungsmöglichkeiten[J]. Informationen fuer die Fischwirtschaft, 1986, 33(3):134-141.
- [24] Bechmann I E. Comparison of the formaldehyde content found in boiled and raw mince of frozen saithe using different analytical methods[J]. LWT-Food Science and Technology, 1998, 31(5):449-453.
- [25] Nash T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction[J]. Biochemical Journal, 1953, 55

(3):416.

[26] Leblanc EL, Leblanc RJ, Ervin DM. Comparison of three methods of formaldehyde determination on frozen sole, pollock, haddock and cod fillets [J]. *Journal of Food Biochemistry*, 1988, 12(2):79-96.

[27] Restani P, Restelli A R, Galli C L. Formaldehyde and hexamethylenetetramine as food additives: chemical interactions and toxicology [J]. *Food Additives & Contaminants*, 1992, 9(5):597-605.

[28] Health & Consumer Protection Directorate-General. Update of the opinion of the Scientific Committee for Animal Nutrition on the use of formaldehyde as a preserving agent for animal feedingstuffs of 11 June 1999 [R]. European Commission, 1999.

[29] Yue X F, Zhang Y, Zhang Z Q. An air-driving FI device with merging zones technique for the determination of formaldehyde in beers [J]. *Food chemistry*, 2007, 102(1):90-94.

[30] 庾莉萍. 水产食品的甲醛安全问题 [J]. *当代畜禽养殖业*, 2012(1):47-50.

[31] 许诚, 孙怡华. 腐竹中掺入甲醛次硫酸氢钠系列案调查 [J]. *上海预防医学杂志*, 2008, 12:17.

[32] <http://baike.baidu.com/view/8506897.htm>.

[33] 陈少鸿, 刘在美, 朱晓艳, 等. 变色酸分光光度测定塑料中甲醛和六亚甲基四胺在食品模拟物中的迁移量的改进方法 [J]. *食品科技*, 2009(4):259-261.

[34] 商贵芹, 王红松, 寇海娟, 等. 蜜胺仿瓷餐具甲醛和三聚氰胺在食品模拟物中迁移规律的研究 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2012(6):1221-1224.

[35] Fujimoto K, Tsurumi T, Watari M, *et al.* The mechanism of formaldehyde formation in shii-take mushroom [J]. *Mushroom Science*, 1976, 9(1):385-390.

[36] Tumun D, Kanont S, Chaiyawat M, *et al.* Detection of illegal addition of formaldehyde to fresh fish [J]. *Asean Food Journal*, 1996, 11(2):74-77.

(上接第372页)

[35] 燕平梅, 张慧, 薛文通, 等. 16S rRNA 基因序列方法分析传统发酵菜中乳酸菌多样性 [J]. *中国食品学报*, 2007, 7(2):119-122.

[36] Guazzaroni M E, Belouqui A, Golyshin P N, *et al.* Metagenomics as a new technological tool to gain scientific knowledge [J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2009, 25(6):945-954.

[37] 代道芳. 基于宏基因组学技术的传统发酵泡菜中乳酸菌多样性研究 [D]. 广西: 广西大学, 2011:21-50.

[38] 杨晓晖, 籍保平, 李博, 等. 泡菜中优良乳酸菌的分离鉴定及其发酵性能的研究 [J]. *食品科学*, 2005, 26(5):130-134.

[39] 袁亚, 池金颖, 黄丹丹, 等. 人工接种乳酸菌对泡菜感官品质和亚硝酸盐含量的影响 [J]. *食品工业科技*, 2012, 33(7):119-126.

[40] 莫祺红. 优良泡菜乳酸菌的筛选及其发酵性能研究 [D]. 广西: 广西大学, 2008:32-37.

[41] Wuichet K, Cantwell B J, Zhulin I B. Evolution and phyletic distribution of two-component signal transduction systems [J]. *Current Opinion in Microbiology*, 2010, 13(2):219-225.

[37] Spinelli J, Koury B. Nonenzymic formation of dimethylamine in dried fishery products [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1979, 27(5):1104-1108.

[38] Noordiana N, Fatimah AB, Farhana YCB. Formaldehyde content and quality characteristics of selected fish and seafood from wet markets. [J]. *International Food Research Journal*, 2011, 18:125-136.

[39] Zhu Y, Peng Z, Wang M, *et al.* Optimization of extraction procedure for formaldehyde assay in smoked meat products [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2012, 28(1):1-7.

[40] 辛小青, 潘永伟, 许文静. 食品中甲醛检测实验条件均匀设计法优选 [J]. *中国公共卫生*, 2011, 27(5):556-557.

[41] 赵巧玲. 水发产品浸泡液中甲醛测定方法探讨 [J]. *中国卫生检验杂志*, 2012, 22(12):3042-3043.

[42] 张慧娟. 衍生-固相萃取联用分光光度法测定甲醛及应用 [J]. *分析科学学报*, 2013, 29(2):174-178.

[43] 黄晓兰, 黄芳, 林晓珊, 等. 气相色谱-质谱法测定食品中的甲醛 [J]. *分析化学*, 2004:32.

[44] US Environmental Protection Agency. Method 556. Determination of carbonyl compounds in drinking water by pentafluorobenzylhydroxylamine derivatization and capillary gas chromatography with electron capture detection [S]. 1998.

[45] US Environmental Protection Agency. Method 8315A. Determination of Carbonyl Compounds by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [S]. 1996.

[46] 吕春华, 陈梅, 陈笑梅, 等. 衍生液提取-高效液相色谱法测定食品中甲醛 [J]. *理化检验: 化学分册*, 2011, 47(9):1005-1008.

[47] 彭科, 怀张坤. 高效液相色谱法快速检测水产品中甲醛 [J]. *预防医学情报杂志*, 2011, 27(11):948-951.

[48] 董靓靓, 朱军莉, 励建荣. 水产品中甲醛 HPLC 测定的前处理方法探讨 [J]. *食品工业科技*, 2012, 33(12):64-67.

[42] 刘月英, 赵士豪, 关中波. 泡菜乳酸菌株的诱变选育 [J]. *食品科学*, 2008, 29(9):431-433.

[43] Amrane A. Evaluation of lactic acid bacteria autolysate for the supplementation of lactic acid bacteria fermentation [J]. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2000, 16(2):207-209.

[44] 孙洁, 吕加平, 刘鹭, 等. N^+ 注入诱变高自溶度的乳酸菌突变株 [J]. *核农学报*, 2010, 24(4):684-688.

[45] 龚钢明, 管世敏, 邵海, 等. 降解亚硝酸盐乳酸菌的分离鉴定 [J]. *食品工业*, 2009(5):12-13.

[46] 何俊萍, 李海丽, 张先舟, 等. 几株乳酸菌对芹菜泡菜亚硝酸盐含量的影响及控制 [J]. *食品工业*, 2011(11):71-73.

[47] 王彪, 吴浩. 一种低含量亚硝酸盐的泡菜及其制备方法 [P]. 中国专利: CN102450615A, 2012-05-16.

[48] Oh C K, Oh M C, Kim S H. The depletion of sodium nitrite by lactic acid bacteria isolated from kimchi [J]. *Journal of Medicinal Food*, 2004, 7(1):38-44.

[49] 吕玉涛. 产亚硝酸盐还原酶短杆菌发酵条件优化及酶的分纯化研究 [D]. 上海: 上海师范大学, 2010:14-36.