

- [10] HURLEY M, ROSCOE M. Automated statistical analysis of microbial enumeration by dilution series[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 1983, 55(1): 159-164.
- [11] 赵格, 刘娜, 赵建梅, 等. 肉鸡屠宰加工过程中沙门菌污染定量风险评估[J]. *中国动物检疫*, 2018, 35(4): 26-31.
- [12] THOMAS N L. Observations of the relationship between the surface area and weight of eviscerated carcasses of chickens, ducks and turkeys [J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 1978, 13(2): 81-86.
- [13] 骆璇. 上海市鲜猪肉中金黄色葡萄球菌定量风险评估[D]. 上海: 复旦大学, 2010.
- [14] 诸葛石养, 杜悦. 广西省售鸡肉金黄色葡萄球菌肠毒素基因分型及耐药性研究[J]. *中国卫生检验杂志*, 2016, 26(16): 2416-2418.
- [15] 徐本锦, 张伟松, 王新陕, 等. 陕西省市售鸡肉中金黄色葡萄球菌的毒力基因及其药敏检测[J]. *中国人兽共患病学报*, 2012, 28(11): 1076-1080.
- [16] 王秀茹. 预防医学微生物学及检验技术[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2002.
- [17] ICMSF. Microorganisms in food 5: microbiological specifications of food pathogens [R]. London: Blackie Academic and Professional, 1996: 426-435.

风险评估

黄酒中苯甲酸本底含量与溯源分析及初步风险评估

肖潇¹, 李国辉², 雍凌¹, 包汇慧¹, 隋海霞¹, 钟其顶², 宋雁¹

(1. 国家食品安全风险评估中心, 北京 100022; 2. 发酵行业生产力促进中心, 北京 100027)

摘要:目的 对黄酒中苯甲酸的本底含量进行调查与溯源分析, 并对我国居民成年饮黄酒者的苯甲酸摄入量进行评估以了解其健康风险。方法 从山东省、浙江省、江苏省、福建省、上海市等我国主要五大黄酒产区采集黄酒样品 231 份及其加工原料 15 份, 并采用液相色谱法对其中苯甲酸及其前体物质的含量进行测定; 采用苯甲醛和苯丙氨酸模拟试验以及实际样品加速试验对黄酒中苯甲酸的来源进行溯源分析; 并采用简单分布评估方法对我国居民成年饮黄酒者的苯甲酸摄入量进行评估。结果 黄酒中苯甲酸检出率为 99.13% (229/231), 含量范围为 ND (未检出)~37.00 mg/L, 均值为 2.28 mg/L。其中, 98 份成品酒中, 苯甲酸检出率为 100.00% (98/98), 含量范围为 ND~1.60 mg/L, 均值为 0.52 mg/L; 133 份基础酒中, 苯甲酸检出率为 98.50% (131/133), 含量范围为 ND~37.00 mg/L, 均值为 3.58 mg/L。溯源分析结果显示, 黄酒中苯甲酸主要来自加工原料带入、苯丙氨酸降解以及苯甲醛氧化生成。暴露评估结果显示, 我国黄酒消费人群苯甲酸的平均暴露量为 0.001 mg/kg BW, 占每日允许摄入量 (ADI) 的 0.02%; P95 暴露量为 0.005 mg/kg BW, 占 ADI 的 0.1%。结论 黄酒中苯甲酸的检出率高但本底含量较低, 其主要来源为加工原料带入、苯丙氨酸降解以及苯甲醛氧化生成; 我国居民成年饮黄酒者的苯甲酸的暴露风险较低。

关键词: 苯甲酸; 食品添加剂; 黄酒; 含量调查; 溯源分析; 暴露评估

中图分类号: R155 文献标识码: A 文章编号: 1004-8456(2020)03-0306-06

DOI: 10.13590/j.cjfh.2020.03.017

Determination, source analysis and preliminary risk assessment of benzoic acid in rice wine

XIAO Xiao¹, LI Guohui², YONG Ling¹, BAO Huihui¹, SUI Haixia¹, ZHONG Qiding², SONG Yan¹

(1. China National Center for Food Safety Risk Assessment, Beijing 100022, China;
2. Chinese Productivity Promotion Center of Fermentation Industry, Beijing 100027, China)

Abstract: Objective To analyze the concentration and source of benzoic acid in rice wine and evaluate the health risk of dietary benzoic acid intake from rice wine among adult consumers in China. **Methods** 231 samples of rice wine and 15 samples of raw materials were collected from five main rice wine production areas in China, including Shandong, Zhejiang, Jiangsu, Fujian and Shanghai; the content of benzoic acid and its precursors were determined by high performance liquid chromatography; the sources of benzoic acid in rice wine were analyzed by the benzaldehyde and phenylalanine simulation test and the real sample acceleration test; the benzoic acid intake among adult consumers was evaluated by simple

收稿日期: 2020-05-19

作者简介: 肖潇 男 助理研究员 研究方向为食品安全风险评估和食品毒理学 E-mail: xiaoxiao@cfsa.net.cn

通信作者: 宋雁 女 研究员 研究方向为食品安全风险评估和食品毒理学 E-mail: songyan@cfsa.net.cn

distribution assessment method. **Results** In all rice wine samples, the detection rate of benzoic acid was 99.13% (229/231), the concentration range of benzoic acid was ND (not detectable) -37.00 mg/L, and the average was 2.28 mg/L. In 98 end products, the detection rate of benzoic acid was 100.00% (98/98), the concentration range of benzoic acid was ND-1.60 mg/L, and the average was 0.52 mg/L; in 133 base wine samples, the detection rate of benzoic acid was 98.50% (131/133), the content range of benzoic acid was ND-37.00 mg/L, and the average was 3.58 mg/L. The result of source analysis showed that the benzoic acid in rice wine mainly came from raw materials, degradation of phenylalanine and oxidation of benzaldehyde. Exposure assessment result showed that the average exposure of benzoic acid for rice wine consumers in China was 0.001 mg/kg BW, accounting for 0.02% of the acceptable daily intake (ADI); and the 95th percentile was 0.005 mg/kg BW, accounting for 0.1% of the ADI. **Conclusion** The detection rate of benzoic acid in rice wine was high but the concentration was low. Source analysis result indicated that benzoic acid in rice wine mainly came from raw materials, degradation of phenylalanine and oxidation of benzaldehyde; the health risk of benzoic acid exposure to adult rice wine consumers in China was low.

Key words: Benzoic acid; food additive; rice wine; concentration; source analysis; exposure assessment

苯甲酸(benzoic acid)及其钠盐是目前国际上应用最广、用量最大的食品防腐剂,每年使用量约为10万吨。我国GB 2760—2014《食品安全国家标准 食品添加剂使用标准》^[1]中规定,苯甲酸及其钠盐可作为防腐剂,用于碳酸饮料、配制酒等22类食品中,最大使用量范围为0.2~2.0 g/kg(以苯甲酸计)。然而,在自然条件下,苯甲酸又是许多植物的次级代谢产物。据2002年联合国粮农组织和世界卫生组织食品添加剂联合专家委员会(JECFA)报告,在谷物、蔬菜、水果、坚果、豆类等食品中天然存在一定量的苯甲酸,尤以浆果含量最高(含量范围为0.3~1.3 g/kg)^[2],其推荐的每日允许摄入量(ADI)为0~5 mg/kg BW^[3]。

黄酒是以稻米、黍米等为主要原料,加曲、酵母等糖化发酵剂发酵酿制而成的发酵酒^[4]。从目前的文献报道以及食品安全风险监测结果看,我国黄酒中可检测出一定量的苯甲酸,且存在随着存储年份增加而增加的趋势。而由于黄酒中不允许添加食品添加剂苯甲酸,因此是天然存在还是外源添加,目前尚不清楚,给食品安全监管部门以及相关生产企业带来很大的困扰。综合目前对于食品中苯甲酸来源的文献报道^[2],大致可以分为四个途径:1. 食品加工原料中带入;2. 食品中马尿酸水解生成苯甲酸和甘氨酸;3. 苯丙氨酸降解为苯甲酸和肉桂酸;4. 苯甲醛氧化生成苯甲酸。对于黄酒中的内源苯甲酸生成途径还需进一步研究确证。

由于目前黄酒中苯甲酸的本底值尚不清楚,人群通过黄酒对苯甲酸暴露风险尚不明确。为确保消费者健康,解决黄酒行业面临的苯甲酸问题,本研究主要针对黄酒中天然存在的苯甲酸进行研究,通过抽样调查摸清黄酒中苯甲酸的本底范围;分析确认黄酒中内源性苯甲酸的主要潜在前体物质,根据各类样品的基质、工艺以及储存年份、环境等特

点,综合分析黄酒中内源苯甲酸的生成途径与影响因素。同时对我国居民成年饮黄酒者的苯甲酸摄入量进行评估,进而提出黄酒中苯甲酸的管理建议,为我国黄酒的政策制定和相关标准制修订提供科学数据。

1 材料与amp;方法

1.1 样品采集

本次采样针对我国黄酒生产和销售地区分布特点,从我国山东省、浙江省、江苏省、福建省、上海市五大黄酒产区黄酒销售企业采集黄酒样品共231份,其中成品酒98份,基础酒133份,覆盖我国主要黄酒产品品类,包括不同含糖量(干型、半干型、半甜型、甜型)、不同类型(传统型、清爽型、特型、稻米型、非稻米型)以及不同年份的酒样。采集样品前,经调查排除人为添加苯甲酸的可能性。

1.2 方法

1.2.1 黄酒中苯甲酸、苯丙氨酸和苯甲醛的含量检测方法

本研究中苯甲酸的含量测定采用GB 5009.28—2016《食品安全国家标准 食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定》^[5]中液相色谱法进行,其检出限为0.05 mg/L,定量限为0.15 mg/L。苯丙氨酸的含量测定采用QB/T 4356—2012《黄酒中游离氨基酸的测定 高效液相色谱法》^[6]进行,其检出限为1.0 mg/L。苯甲醛的含量测定采用液相色谱法,具体操作步骤如下:取10 mL黄酒样品,50%甲醇定容于50 mL容量瓶中,过0.22 μm滤膜后,经高效液相色谱测定。参考色谱条件,C18色谱柱,柱温30℃;流动相为甲醇-水(35:65, V/V),流速0.8 mL/min;紫外检测器,波长250 nm;进样量20 μL;其检出限为0.08 mg/L,定量限为0.2 mg/L。

1.2.2 黄酒中苯甲酸前体物质溯源分析方法

苯甲醛模拟试验:取模拟酒样6份,每份100 mL,在模拟酒样中分别加苯甲醛标准溶液,使苯甲醛的浓度为2、5、10 mg/L,每份2个重复,80℃水浴72 h,分别在0、24、48、72 h取样,测定样品中苯甲酸、苯甲醛的含量变化。

苯丙氨酸模拟试验:取模拟酒样6份,每份100 mL,在模拟酒样中分别加苯丙氨酸标准溶液,使苯丙氨酸浓度分别为100、200、400 mg/L,每份2个重复,80℃水浴72 h,测定样品中苯甲酸、苯丙氨酸的含量变化。

实际样品加速试验:取黄酒基础酒样品2份,每份100 mL,80℃水浴72 h,测定样品中苯甲酸、苯甲醛、苯丙氨酸的含量变化。同时,取黄酒基础酒样品6份,每份100 mL,添加苯甲醛2、5、10 mg/L,每个浓度2个重复,80℃水浴72 h,测定样品中苯甲酸、苯甲醛、苯丙氨酸的含量变化。

1.2.3 评估方法

健康指导值:本研究采用JECFA制定的苯甲酸及其盐的组ADI(0~5 mg/kg BW,以苯甲酸计)作为风险判定的依据。暴露评估方法采用2013—2014年中国居民饮料酒和饮料消费状况调查中黄酒消费量数据,结合本研究成品酒中苯甲酸含量结果,采用简单分布方法,计算我国居民成年(20~89岁)饮黄酒者苯甲酸的日均暴露量和高食物消费人群的暴露量(P_{95} 暴露量)。其中,个体暴露量计算公式为:

$$Exp = \sum_{i=1}^n \frac{(F \times C)}{1\,000 \times W}$$

其中, Exp 为某个体每天每公斤体重苯甲酸的暴露量,mg/kg BW; F 为某个体每天黄酒的平均消费量,mL/d; C 为黄酒成品酒中苯甲酸实际监测的平均含量,mg/L; W 为某个体的体重,kg。

在得到个体苯甲酸暴露量的基础上,最终可以获得苯甲酸暴露量的频数分布,并可计算男性和女性黄酒消费人群苯甲酸暴露量的最小值、平均值、中位数和第90、95百分位数(P_{90} 、 P_{95})以及最大值。

1.2.4 数据处理

按照世界卫生组织全球环境监测系统/食品污染监测与评估规划(GEMS/FOOD)第二次会议“食品中低水平污染物可信评鉴”中对未检出数据的处理原则,本研究中未检出及低于检出限的数据的处理方法为:当未检出率小于60%时,未检出的数据以检出限值的二分之一替代;当未检出率高于60%时,未检出的数据以检出限值替代。

1.3 统计学分析

本评估中采用SPSS 17.0统计软件对数据进行

整理和分析描述, t 检验用于基础酒和成品酒、成品酒中稻米型和非稻米型、基础酒中传统型和清爽型之间均值的比较;One-way ANOVA用于比较成品酒中传统型、清爽型、特型组间是否存在差异,以及传统型基础酒中甜型、半甜型、半干型和干型是否存在差异, $P < 0.05$ 为差异有统计学意义。

2 结果

2.1 黄酒中苯甲酸的含量

本研究共检测黄酒样品231份,苯甲酸的检出率为99.13%(229/231),如表1和图1所示,黄酒中苯甲酸的含量呈偏态分布,苯甲酸含量范围为ND(未检出)~37.00 mg/L,均值为2.28 mg/L,中位数为0.67 mg/L, P_{90} 为2.54 mg/L, P_{95} 为14.50 mg/L。单独对成品酒和基础酒进行分析发现,98份成品酒中,可全部检出苯甲酸,含量范围为ND~1.60 mg/L,均值为0.52 mg/L,中位数为0.45 mg/L, P_{90} 为0.90 mg/L, P_{95} 为1.00 mg/L。对不同类型成品酒中苯甲酸含量进行分类分析,按风格分类,可分为传统型、清爽型、特型;按主要原料分类,可分为稻米型和非稻米型。结果表明,特型和传统型黄酒中苯甲酸含量高于清爽型黄酒,差异有统计学意义($P < 0.05$),非稻米型黄酒中苯甲酸含量高于稻米型黄酒,差异有统计学意义($t = -2.346, P < 0.05$)。

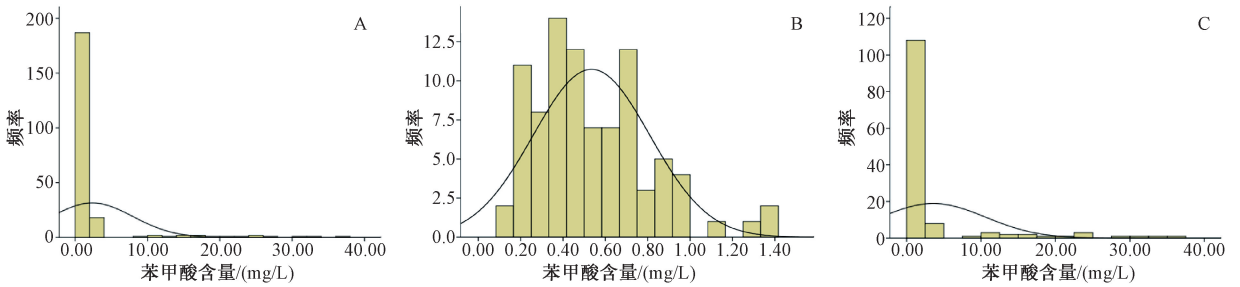
133份基础酒中,苯甲酸的检出率为98.50%(131/133),含量范围为ND~37.00 mg/L,均值为3.58 mg/L,高于成品酒,差异有统计学意义($t = -5.010, P < 0.05$),中位数为1.19 mg/L, P_{90} 为13.26 mg/L, P_{95} 为23.02 mg/L。传统型基础酒中苯甲酸含量范围为ND~37.00 mg/L,均值为4.04 mg/L,高于清爽型基础酒,差异有统计学意义($t = 3.991, P < 0.05$);清爽型基础酒中,苯甲酸含量范围为0.16~2.37 mg/L,均值为1.12 mg/L。由于特型基础酒采样数量较少(4份样品),结果未列出。针对传统型基础酒中苯甲酸含量较高,按照含糖量的不同分类对其进行分析。传统甜型基础酒中苯甲酸含量范围为0.14~16.00 mg/L,均值为1.58 mg/L;传统半甜型基础酒中苯甲酸含量范围为0.22~10.00 mg/L,均值为1.66 mg/L;传统半干型基础酒中苯甲酸含量范围为ND~37.00 mg/L,均值为6.53 mg/L;传统干型基础酒中苯甲酸含量范围为ND~2.72 mg/L,均值为1.07 mg/L。其中,传统半干型基础酒中苯甲酸含量高于其他类型,差异有统计学意义($P < 0.05$)。由此可见,几乎所有的样品中均有微量苯甲酸存在,且基础酒中苯甲酸含量

表 1 黄酒中苯甲酸含量

Table 1 Benzoic acid concentration in rice wine

种类	类型	样品份数	检出率 /%	均值 / (mg/L)	最小值 / (mg/L)	中位数 / (mg/L)	P90 / (mg/L)	P95 / (mg/L)	最大值 / (mg/L)
成品酒	传统型	36	100.00 (36/36)	0.59 ^a	0.15	0.53	1.10	1.40	1.60
	清爽型	47	100.00 (47/47)	0.37	ND	0.34	0.66	0.69	1.10
	特型	15	100.00 (15/15)	0.82 ^a	0.66	0.84	0.94	0.95	0.98
	稻米型	83	100.00 (83/83)	0.50	ND	0.43	0.89	1.09	1.60
	非稻米型	15	100.00 (15/15)	0.64 [#]	0.39	0.65	0.89	0.91	0.94
基础酒	甜型	21	100.00 (21/21)	1.58	0.14	0.85	1.84	1.86	16.00
	半甜型	18	94.44 (17/18)	1.66	0.22	1.11	2.33	3.84	10.00
	传统型 半干型	57	98.25 (56/57)	6.53 ^b	ND	1.91	23.16	28.16	37.00
	干型	16	93.75 (15/16)	1.07	ND	0.99	1.78	2.07	2.72
	小计	112	98.21 (110/112)	4.04 [§]	ND	1.26	14.82	23.23	37.00
	清爽型	17	100.00 (17/17)	1.12	0.16	0.92	1.99	2.22	2.37

注: [#]成品酒中非稻米型均值高于稻米型, 差异有统计学意义 ($P < 0.05$); [§]传统型基础酒均值高于清爽型, 差异有统计学意义 ($P < 0.05$); ^a均值高于清爽型, 差异有统计学意义 ($P < 0.05$); ^b半干型均值高于其他类型, 差异有统计学意义 ($P < 0.05$)



注:A: 总体; B: 成品酒; C: 基础酒

图 1 黄酒中苯甲酸含量分布图

Figure 1 Distributions of benzoic acid concentrations in rice wine

水平高于成品酒。

2.2 基础酒中苯甲酸含量影响因素

为了准确反映苯甲酸含量与基础酒储存年份(酒龄)之间的关系, 对不同酒龄的样品中苯甲酸含量进行分析, 结果见图 2。苯甲酸本底含量与基础酒储存的时间呈正相关 ($R^2 = 0.5688$)。新酿造的黄酒中天然苯甲酸含量小于 0.6 mg/L, 但随着储存时间的增加, 苯甲酸逐渐升高后缓慢下降, 黄酒中苯甲酸绝大部分在储存阶段产生。

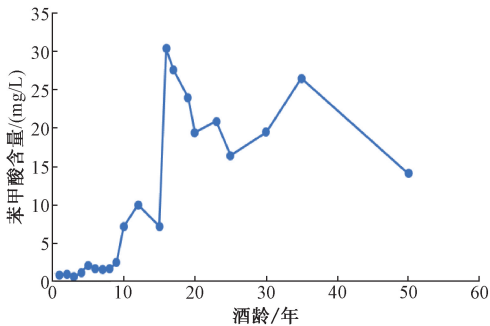


图 2 不同酒龄基础酒的苯甲酸含量(均值)变化趋势

Figure 2 Benzoic acid concentrations (mean value) in base wine samples with different storage years

同时, 对基础酒生产过程中麦曲用量与苯甲酸含量之间的关系进行分析, 结果见图 3。由于同一

用曲量条件下, 有不同酒龄的样品, 单纯的分析用曲量与苯甲酸含量之间的关系结果不明显, 因此, 对同一企业样品, 结合酒龄与用曲量, 共同分析其与苯甲酸含量之间的关系, 见图 4。其中球体面积表示苯甲酸含量, 在相同酒龄下, 用曲量越大, 苯甲酸含量越高。提示基础酒中苯甲酸含量可能受酒龄与用曲量共同作用。

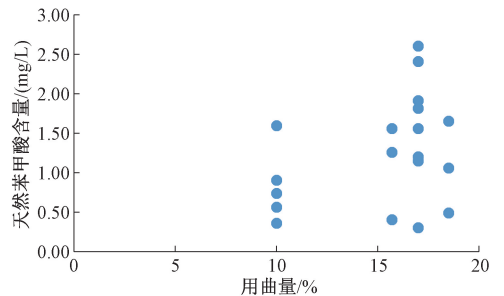
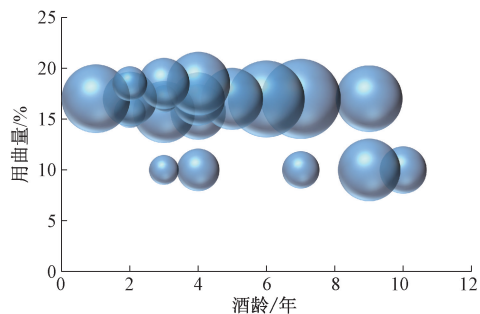


图 3 不同用曲量对基础酒中苯甲酸含量的影响
Figure 3 Effect of different amount of koji on benzoic acid concentrations in base wine

2.3 黄酒中苯甲酸溯源分析

上述分析表明, 黄酒中苯甲酸绝大部分在储存阶段产生, 且含量与储存年份呈正相关。表明在黄酒储存过程中, 某种前体物质缓慢转化为苯甲酸。依据现有食品中苯甲酸溯源的文献资料, 推测黄酒



注:球体面积表示苯甲酸含量

图4 不同用曲量、不同年份基础酒中苯甲酸含量分析

Figure 4 Effect of different amount of koji and storage years on benzoic acid concentrations in base wine

中苯甲酸来源主要包括两个途径^[2,7-9]:食品加工原料中带入和储藏过程中前体物质转化形成。依据黄酒的生产工艺与产品特点,本研究对黄酒中内源苯甲酸生成途径进行了溯源研究。

2.3.1 黄酒酿造原料中麦曲和酶制剂中苯甲酸含量

上述结果表明,麦曲的用量与酒中苯甲酸含量密切相关,经现场调查,企业在生产过程中可能会在发酵体系中加入少量酶制剂以达到糖化的作用。本研究从不同企业征集了10份麦曲(5份生麦曲和5份熟麦曲)和5份酶制剂,测定分析了麦曲和酶制剂中苯甲酸的含量情况,结果显示酶制剂、生麦曲和熟麦曲的苯甲酸含量均值分别为115.1、29.8和17.3 mg/kg。

2.3.2 黄酒储藏过程中苯甲酸的形成机制

依据现有资料分析,黄酒在储藏过程中可能由黄酒中苯甲酸的前体物质生成苯甲酸,包括苯丙氨酸降解为苯甲酸以及苯甲醛氧化生成苯甲酸。依据本研究组的前期数据积累,结合文献数据,黄酒中苯丙氨酸的含量均值为230.0 mg/L。对所有黄酒样品中苯甲醛含量水平进行检测发现,苯甲醛含量范围为ND~1.5 mg/L。分别对1.2.2中所有样品在初始条件以及模拟加速72 h之后苯甲酸、苯甲醛和苯丙氨酸的含量进行分析,结果见表2。其中在模拟加速后,样品中苯甲酸含量略有增加,增加量在1 mg/L左右;在不同的前体物质浓度(苯甲醛、苯丙氨酸)条件下,加速试验后苯甲酸增加量无

明显趋势;模拟液中单独添加苯甲醛或苯丙氨酸的试验组中,可检测出一定含量的苯甲酸,但苯甲酸的生成量与前体物质的减少量没有明显相关性。由于苯甲酸的生成量以及前体物质的减少量很少,无法准确计算各前体物质的转化率。整体分析表明,黄酒中苯甲酸生成的前体物质为苯甲醛和苯丙氨酸,结合二者在黄酒中的含量水平,推断苯丙氨酸为黄酒中苯甲酸的主要前体物质。

表2 黄酒中苯甲酸前体物质模拟试验结果

Table 2 Simulation test results of benzoic acid precursors in rice wine

类型	样品信息	苯甲酸/(mg/L)		苯甲醛/(mg/L)		苯丙氨酸/(mg/L)	
		0 h	72 h	0 h	72 h	0 h	72 h
黄酒	原酒	0.8	1.8	0.3	0.2	202.3	201.8
		0.7	1.9	0.3	0.2	215.1	216.4
空白	15%乙醇 (pH=4.1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		2 mg/L	0.0	0.0	2.0	1.8	/
苯甲醛模拟液	5 mg/L	0.0	0.0	2.0	1.7	/	/
		0.0	0.5	5.0	4.6	/	/
10 mg/L	0.0	0.0	0.5	10.0	9.2	/	/
		0.0	0.2	10.0	9.1	/	/
100 mg/L	0.0	0.0	0.0	/	/	100.0	97.2
		0.0	2.3	/	/	100.0	96.3
苯丙氨酸模拟液	200 mg/L	0.0	0.4	/	/	200.0	197.2
		0.0	0.1	/	/	200.0	198.7
400 mg/L	0.0	0.0	1.4	/	/	400.0	391.4
		0.0	0.7	/	/	400.0	395.3
2 mg/L	0.8	0.8	1.3	2.1	1.7	201.4	202.3
		0.7	1.4	2.2	1.9	208.1	207.1
5 mg/L	0.8	0.8	1.6	5.2	4.6	207.1	206.8
		0.7	1.1	5.3	4.4	205.3	207.3
10 mg/L	0.8	0.8	0.8	10.3	10.3	211.4	208.6
		0.7	1.7	10.2	9.7	206.7	205.7

注:/表示未获取此数据

2.4 我国居民成年饮黄酒者的苯甲酸暴露评估

2013—2014年中国居民饮料酒和饮料消费状况调查数据显示,我国居民成年饮黄酒者黄酒的每日平均消费量为177 mL,高食物消费人群的消费量(P95)为500 mL。根据本研究结果,我国成年饮黄酒者苯甲酸的暴露量为0.001 mg/kg BW,占ADI的0.02%;P95暴露量为0.005 mg/kg BW,占ADI的0.1%;因此,我国黄酒消费人群苯甲酸的暴露风险较低,见表3。

表3 我国居民成年饮黄酒者苯甲酸的暴露量

Table 3 Benzoic acid exposure among adult rice wine consumers in China

人群分类	调查人数	均值 /(mg/kg BW)	最小值 /(mg/kg BW)	中位数 /(mg/kg BW)	P90 /(mg/kg BW)	P95 /(mg/kg BW)	最大值 /(mg/kg BW)
全人群	424	0.001	0.000	0.001	0.003	0.005	0.014
男性	360	0.002	0.000	0.001	0.004	0.005	0.014
女性	64	0.001	0.000	0.000	0.002	0.002	0.003

3 讨论

本研究对我国山东省、浙江省、江苏省、福建省、上海市等五大黄酒产区的黄酒中苯甲酸含量进行了本底调查和溯源分析,包括不同含糖量(干型、半干型、半甜型、甜型)、不同类型(传统型、清爽型、特型、糯米型、非糯米型)以及不同年份的酒样。宋利军等^[10]采用高效液相色谱法对江西省吉安等四个地市范围内的黄酒成品酒中苯甲酸的含量进行了检测,检出率为38%,含量范围为0.002 5~1.48 g/kg。由此可见,江西省黄酒中苯甲酸的含量相对较高。盛舒华等^[9]通过文献综述对黄酒成品酒中的苯甲酸进行了本底含量调查发现,黄酒中苯甲酸的含量大多在0.1~1.0 mg/kg,含量最高为1.6 mg/kg^[9],和本次黄酒成品酒中的检出范围(ND~1.6 mg/L)相一致。

溯源分析结果显示,黄酒中苯甲酸主要来自加工原料带入、苯丙氨酸降解以及苯甲醛氧化生成。加工原料中生麦曲和熟麦曲中的苯甲酸应该为曲块中微生物代谢所产生,而酶制剂中的苯甲酸可能是在酶制剂储存过程中为达到防腐效果而添加。溯源分析结果显示,黄酒中苯丙氨酸的含量均值为230.0 mg/L。根据苯丙氨酸的含量水平以及苯甲酸可能生成途径,苯丙氨酸可能为黄酒中苯甲酸的前体物质。此外,本研究结果显示黄酒中苯甲醛的含量为ND~1.5 mg/L;根据苯甲醛氧化成为苯甲酸的反应比(1:1),以及黄酒中苯甲酸的含量水平(ND~37.0 mg/L),推测苯甲醛可能为黄酒中苯甲酸的前体物质,但不是主要前体物质。整体分析表明黄酒中苯甲酸生成的主要前体物质为苯甲醛和苯丙氨酸,结合二者在黄酒中的含量水平,初步推断苯丙氨酸为黄酒中苯甲酸的主要前体物质。

我国GB 2760—2014中规定,苯甲酸及其钠盐可允许使用于配制酒和果酒,其最大允许使用量分别为0.4和0.8 g/kg。但是,黄酒中并不允许添加苯甲酸及其钠盐。本研究为了解黄酒中苯甲酸的天然本底值,采集样品时已排除人为添加的可能

性,研究结果可为建立黄酒中苯甲酸天然本底含量水平提供数据支持。同时需要注意的是,本次研究的结果也存在一定的不确定性。本研究采集了我国主要黄酒产区的代表性黄酒,并没有覆盖全部黄酒产品;其次,本评估未考虑黄酒消费人群通过其他食物摄入苯甲酸的情形,应用时应考虑不确定因素可能带来的影响。

综上所述,本研究表明,黄酒中苯甲酸的检出率高但本底含量较低,其主要来源为加工原料带入、苯丙氨酸降解以及苯甲醛氧化生成。暴露评估结果表明,我国居民成年饮黄酒者苯甲酸的暴露风险较低。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准:GB 2760—2014[S]. 北京:中国标准出版社,2014.
- [2] 张青云,姜竹茂. 食品中天然苯甲酸的溯源分析及本底调查[J]. 中国食品添加剂,2020,31(2): 178-181.
- [3] WHO. Benzoic acid[R]. Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA),2002.
- [4] 张江宁,丁卫英,张玲,等. 黄酒酿造技术的研究进展及发展态势[J]. 农产品加工,2019(9): 61-62.
- [5] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会,国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定:GB 5009.28—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2016.
- [6] 中华人民共和国工业和信息化部. 黄酒中游离氨基酸的测定 高效液相色谱法:QB/T 4356—2012[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [7] 巩志国,苏敏,宋姣,等. 红枣中天然苯甲酸的溯源分析及本底调查[J]. 食品科技,2017,42(9): 290-293.
- [8] 周晓明,苏敏,汤永东,等. 不同产区红枣天然苯甲酸含量调查与分析[J]. 新疆农业科学,2017,54(9): 1707-1712.
- [9] 盛舒华,徐坤华,许荣年. 苯甲酸及其在黄酒中形成机理的探讨[J]. 酿酒科技,2017(9): 39-43.
- [10] 宋利军,周鸿,刘成伟,等. 高效液相色谱法测定黄酒中苯甲酸、山梨酸和糖精钠含量[J]. 食品安全质量检测学报,2017,8(8): 2922-2926.