

2013~2014年辽宁省动物性水产干制品中山梨酸及苯甲酸的风险监测结果分析

徐桂连*, 庄子瑜, 贾瑞波
(大连市药品检验所, 大连 116021)

摘要: **目的** 了解 2013~2014 年辽宁省动物性水产干制品中山梨酸与苯甲酸的使用情况, 为食品安全监管提供数据支持, 促进食品添加剂的合理使用。**方法** 从农贸市场、餐饮企业、大型综合超市等 58 个报验单位抽取 152 批动物性水产干制品, 产品类型主要为: 鱿鱼丝、烤鱼片及各类鱼干等, 依据 GB/T23495-2009 《食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定 高效液相色谱法》对样品中的苯甲酸及山梨酸含量进行检测分析。**结果** 152 批次产品中山梨酸检出率为 28.9%, 其中有一批超出限量 320%; 苯甲酸检出率为 9.87%。**结论** 部分预包装食品动物性水产干制品中存在山梨酸超限量使用的情况, 而散装动物性水产干制品中存在违规使用苯甲酸的情况, 应加强对山梨酸及苯甲酸的使用量及使用范围的监督和管理。**关键词:** 动物性水产干制品; 山梨酸; 苯甲酸; 风险监测

Analysis of risk monitoring results of sorbic acid and benzoic acid in dried aquatic products of animal origin of Liaoning province from 2013 to 2014

XU Gui-Lian*, ZHUANG Zi-Yu, JIA Rui-Bo
(Dalian Institute for Drug Control, Dalian 116021, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the content of sorbic acid and benzoic acid in dried aquatic products of animal origin of Liaoning province from 2013 to 2014, in order to provide references for supervision and management of food safety and promote the rational use of food additives. **Methods** One hundred and fifty-two batches of dried aquatic products of animal origin were sampled from 58 declaration inspection units for inspection, including farmer's markets, catering enterprises and supermarkets, etc. These dried aquatic products of animal origin mainly included shredded squid, roast fish fillet and all kinds of dried fish, etc. According to the national standard of GB/T23495-2009 *Determination of benzoic acid, sorbic acid and saccharin sodium in foods by high performance liquid chromatography*, the content of sorbic acid and benzoic acid were determined. **Results** The detection rate of sorbic acid in 152 batches was 28.9%, one of which was 320% more than qualified limits; and the detection rate of benzoic acid was 9.87%. **Conclusion** Sorbic acid is overused in some prepackaged samples and benzoic acid is illegally used in some bulk dried aquatic products of animal origin. The supervision and management of the usage of sorbic acid and benzoic acid should be strengthened.

KEY WORDS: aquatic products of animal origin; sorbic acid; benzoic acid; risk monitoring

*通讯作者: 徐桂连, 硕士, 主管药师, 主要研究方向为食品药品分析。E-mail: luckyxuguilian@163.com

*Corresponding author: XU Gui-Lian, Master, Pharmacist-in-charge, Dalian Institute for Drug Control, Dalian 116021, China. E-mail: luckyxuguilian@163.com

1 引言

山梨酸又名 2,4-己二烯酸^[1], 是一种不饱和脂肪酸, 能有效抑制霉菌、酵母菌和好氧细菌的活性, 并能防止肉毒杆菌、葡萄球菌、沙门氏菌等有害微生物的生长和繁殖。在 pH < 5.5 时防腐效果最佳, pH > 8 时无防腐作用。研究表明, 山梨酸能有效防止水产干制品霉变, 且对其外观及营养成分无不良影响^[2]。GB 2760-2014《食品安全国家标准食品添加剂使用》标准中规定风干、烘干、压干等水产品中山梨酸及其钾盐最大使用量为 1.0 g/kg(以山梨酸计)^[3]。

苯甲酸又名安息香酸, 是一种重要的酸型食品防腐剂^[4]。在酸性条件下, 对霉菌、酵母菌和细菌均有抑制作用。抑菌最适 pH 为 2.5~4.0。苯甲酸作为食品防腐剂被广泛使用, 虽然苯甲酸毒性较低, 但毒理研究表明长期摄入苯甲酸, 对机体存在潜在的危害, 如生长发育迟缓、血液系统异常和儿童多动症等^[5-7]。GB 2760-2014 中未规定苯甲酸及其钠盐在动物性水产干制品中的使用限量, 而美国及欧盟对苯甲酸的限量规定为 200 mg/kg(腌鱼干)^[8]。

山梨酸与苯甲酸的检测方法主要包括高效液相色谱法^[9]、高效液相色谱-串联质谱法^[10-12]、气相色谱法^[13]等。现行国家标准方法中第一法为液相色谱法, 本研究采用液相色谱法检测辽宁省动物性水产干制品中山梨酸及苯甲酸的含量情况, 评估其可能存在的风险, 为进一步加强对山梨酸及苯甲酸的使用管理提供数据支持。

2 材料与方 法

2.1 材 料

从大连、鞍山、丹东、葫芦岛等地抽取了 152 批次样品, 其中有 70 批产品为散装产品; 其余 82 批产品为预包装产品, 涉及生产厂家 26 个。产品类型主要为: 鱿鱼丝、烤鱼片、虾皮、海米、干海兔、蛤肉干、蚬子干、各类鱼干(包括银鱼、胖头鱼、船丁鱼、巴鱼、黄花鱼、缅甸鱼、干明太鱼、鲑鱼)等。

2.2 仪器与试剂

Waters e2695 高效液相色谱仪(配 2489 紫外检测器, 美国沃特世科技有限公司); Agilent Eclipse XDB-C18 色谱柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm, 美国安捷伦科技有限公司); CF16RX II 离心机(日本三洋电机公司)。

山梨酸及苯甲酸标准溶液(北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司); 甲醇(色谱纯, 德国默克股份两合公司); 乙酸锌、亚铁氰化钾(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

2.3 实验方法

山梨酸及苯甲酸均依据 GB/T 23495-2009《食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定》, 利用高效液相色谱法检测, 检出限均为 1.0 mg/kg。

3 山梨酸及苯甲酸的检测结果分析

3.1 山梨酸检测概况及结果分析

152 批动物性水产干制品中, 检出含山梨酸的有 44 批次, 检出率为 28.9%, 见表 1。44 批中, 山梨酸含量 > 1.0 g/kg 的有 1 批, 含量为 4.2 g/kg, 超出限量 320%。

3.1.1 产品包装

检出含山梨酸的 44 批产品中, 有 35 批是预包装水产干制品, 占有(82 批)预包装水产干制品的 42.7%, 其中有 1 批不合格; 检出的 44 批中仅有 9 批是散装水产干制品, 占全部散装水产干制品(70 批)的 12.9%, 且散装干制品中山梨酸的含量均 < 0.10 g/kg。由此可知, 在散装水产干制品加工环节较少使用山梨酸, 而预包装水产干制品在加工环节较多使用山梨酸。

3.1.2 产品类型

以大连某渔村海产品有限公司为例, 11 批检品中, 其中 7 批为鱿鱼丝或鱿鱼翅, 4 批为烤鱼片。检出含山梨酸的 8 批中, 7 批为鱿鱼丝或鱿鱼翅, 仅有 1 批为烤鱼片。

表 1 山梨酸检出结果
Table 1 Detection results of sorbic acid

产品类型	数量	范围(mg/kg)	平均值(mg/kg)	分布数量		
				10 mg/kg	10~100 mg/kg	> 100 mg/kg
干贝	2	3.7~4.4	4.1	2	0	0
烤鱼片	15	2.6~760	220	7	1	7
墨鱼丝	1	4200	4200	0	0	1
虾皮	2	3.0~17	10	1	1	0
鱿鱼丝	18	3.0~840	220	4	3	11
鱼干	6	2.4~51	32	1	5	0

以大连某水产有限公司为例, 2批检品, 1批为鱿鱼丝, 1批为烤鱼片, 鱿鱼丝中山梨酸含量为0.31 g/kg, 而烤鱼片中未检出。

以大连某能海产品有限公司为例, 3批检品中, 1批为烤鱼片, 1批为墨鱼丝, 1批为鱿鱼丝。检出含山梨酸的是墨鱼丝与鱿鱼丝, 且墨鱼丝中山梨酸含量高达4.2 g/kg, 严重超标。

综上所述, 在鱿鱼丝及墨鱼丝类动物性水产干制品加工中, 山梨酸的使用更为广泛。因为此类产品含水量较高, 易腐烂变质, 加入适量的山梨酸, 有助于延长其保质期, 并保持风味。

不合格的墨鱼丝中加入了高含量的山梨酸。原因可能有2方面。首先, 部分小型食品加工厂未掌握食品添加剂使用标准, 生产环节不规范, 缺乏必要的标准生产操作程序和质量控制程序, 凭经验或随意添加食品添加剂; 其次, 产品水分含量越高, 单位包装所需原材料越少, 经济效益越大。但水分含量高, 产品易腐败变质, 为了追求经济利益, 可能会超限量使用苯甲酸, 以使保质期内的产品不腐败变质。

3.2 苯甲酸检验结果分析

检出含苯甲酸的产品共有15批, 检出率为9.87%。其中14批为散装水产干制品, 仅1批为预包装产品。检出含苯甲酸的产品有9批为鱼干, 3批为虾皮, 1批为烤鱼片, 1批为虾仁, 见表2。从苯甲酸检出结果可知, 鱼干制品中检出苯甲酸的情况较为普遍。与预包装产品中相比, 散装产品检出苯甲酸更为普遍。原因可能是其价格更加低廉, 且国家标准对其无限量规定, 因而在散装动物性水产干制品中使用更普遍。

表2 苯甲酸检出结果
Table 2 Detection results of benzoic acid

产品类型	数量	范围(mg/kg)	平均值(mg/kg)
鱼干	9	5.0~68	27
虾皮	3	2.8~7.8	4.8
虾仁	1	11	11
蚬子干	1	8.3	8.3
烤鱼片	1	5.6	5.6

研究表明, 肉制品的pH一般在5.3~6.5, 而苯甲酸发挥抑菌作用的最适pH为2.5~4.0。因而, 苯甲酸在肉制品中发挥的防腐作用有限^[14]。苯甲酸在动物性水产干制品中防腐效果未见报道。但国外有苯甲酸在腌制鱼干等中的使用标准限量, 表明其在动物性水产干制品中可以使用并能发挥防腐效果。此外, 有报道称某些食品中天然存在苯甲酸^[15,16], 如某些发酵乳制品中。因此, 不排除动物性水产品

中存在微量的天然苯甲酸。所以不能单纯从检出情况来判定违规使用苯甲酸的行为。本次检测出含有苯甲酸的14批产品中, 其中9批为鱼干制品, 苯甲酸含量高于检出限10倍, 提示可能存在违规使用苯甲酸的情况。

在苯甲酸的检验过程中, 由于产品基质复杂, 不易净化, 苯甲酸保留时间附近存在干扰峰。有必要采用新型前处理净化方法, 如可采用微萃取技术或分散固相萃取技术^[17,18], 与传统前处理方法相比, 这些方法快速简便, 对环境友好, 且能有效去除各种类型食品中的干扰物质; 此外, 还可采用更高灵敏度的检测方法如液质联用方法, 进行定性确证和定量分析。

4 建议

根据以上检测情况, 提出4方面建议:

(1) 加强对鱿鱼丝或墨鱼丝类高含水量的动物性水产品和小作坊加工环节使用山梨酸的监督检验, 更具实际意义。

(2) 规范企业生产操作过程及质量控制程序, 从源头解决食品安全问题。

(3) 苯甲酸在散装动物性水产干制品中存在违规使用的情况, 因此应加强对散装加工环节的监督和管理, 避免苯甲酸超量超范围使用。

(4) 食品检验标准中存在部分不合理及不适合现在检验技术的方法, 应剔除陈旧及不合理的检测方法, 研究高灵敏度及准确度的方法, 提高检验方法的适用性及合理性。

参考文献

- 王国军. 山梨酸(钾)的性能及其应用[J]. 中国食品, 2011, 11: 56-58.
Wang GJ. The property and application of sorbic acid (potassium) [J]. Chin Food, 2011, 11: 56-58.
- 徐自勤. 山梨酸对防止水产干制品霉变的研究[J]. 海洋渔业, 1987, 9(6): 249-251.
Xu ZQ. Study on the prevention of mildew in aquatic products by sorbic acid [J]. Mar Fish, 1987, 9(6): 249-251.
- GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
GB 2760-2014 National food safety standard-Standard for uses of food additives [S].
- Ogbadu LJ. Encyclopedia of food microbiology (Second Edition) [M]. Salt Lake City: American Academic Press, 2014.
- 王思文, 巩江, 高昂, 等. 防腐剂苯甲酸钠的药理及毒理学研究[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(30): 16724, 16846.
Wang SW, Gong J, Gao A, et al. Pharmacology and toxicology research of preservative sodium benzoate [J]. J Anhui Agric Sci, 2010, 38(30): 16724, 16846.
- Mccann D, Barrett A, Cooper A, et al. Food additives and hyperactive behaviour in 3-year-old and 8/9-year-old children in the community: a randomised, double-blinded, placebo-controlled trial [J]. Lancet, 2007, 370(9598): 1560-1567.

- [7] Shu Y, Yu B, He J, *et al.* Excess of dietary benzoic acid supplementation leads to growth retardation, hematological abnormality and organ injury of piglets [J]. *Livestock Sci*, 2016, 190: 94–103.
- [8] 国内外食品添加剂使用规范和限量标准[M]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
The specifications and limit standards for food additives at home and abroad [M]. Beijing: China Standards Press, 2007.
- [9] Bahruddin SM, Fazlul B, Muhammad IS, *et al.* Simultaneous determination of preservatives (benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and propylparaben) in food stuffs using high-performance liquid chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2005, 1073(1): 393–397.
- [10] 王祖翔, 任连兵, 蒋俊. 高效液相色谱-串联质谱法测定调味料中的痕量苯甲酸与山梨酸[J]. *分析测试学报*, 2011, 30(6): 665–669.
Wang ZX, Ren LB, Jiang J. Determination of trace benzoic acid and sorbic acid in seasoning by high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *J Instrum Anal*, 2011, 30(6): 665–669.
- [11] Horiyam S, Honda C, Suwa K, *et al.* Sensitive and simple analysis of sorbic acid using liquid chromatography with electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Chem Pharm Bull*, 2008, 56(4): 578–581.
- [12] Luciano M, Andressa CV, Angélica L, *et al.* Development of a LC-MS/MS method for the simultaneous determination of sorbic acid, natamycin and tylosin in Dulce de leche [J]. *Food Chem*, 2016, 211: 748–756.
- [13] GB/T 23495-2009 食品中苯甲酸、山梨酸和糖精钠的测定 高效液相色谱法[S].
GB/T 23495-2009 Determination of benzoic acid, sorbic acid and saccharin sodium in foods-High performance liquid chromatography method [S].
- [14] 马长伟. 苯甲酸与苯甲酸钠在肉制品应用的探讨[J]. *肉类研究*, 2005, (5): 48–50.
Ma CW. The application research of benzoic acid and sodium benzoate in meat products [J]. *Meat Res*, 2005, (5): 48–50.
- [15] Park SY, Han N, Kim SY, *et al.* Evaluation of natural food preservatives in domestic and imported cheese [J]. *Korean J Food Sci Anim Res*, 2016, 36(4): 531–537.
- [16] Qi P, Hong H, Liang XY, *et al.* Assessment of benzoic acid levels in milk in China [J]. *Food Control*, 2009, 20(4): 414–418.
- [17] Wang ZH, Xia JF, Zhao FY, *et al.* Determination of benzoic acid in milk by solid-phase extraction and ion chromatography with conductivity detection [J]. *Chin Chem Lett*, 2013, 24(3): 243–245.
- [18] Chen XH, Zhao YG, *et al.* Application of dispersive solid-phase extraction and ultra-fast liquid chromatography-tandem quadrupole mass spectrometry in food additive residue analysis of red wine [J]. *J Chromatogr A*, 2012, 1263: 34–42.

(责任编辑: 霍安琪)

作者简介



徐桂连, 硕士, 主管药师, 主要研究方向为食品药品分析。
E-mail: luckyxuguilian@163.com