DOI:10.12161/j.issn.1005-6521.2023.05.026

红枣固态发酵黑化前后苯甲酸及农药残留含量比较分析

沈柯辰[1],宋亚茹[1],高琳[2],张仁堂[1*]

（1. 山东农业大学 食品科学与工程学院,山东 泰安 271018;2. 山东枣尚好农业科技有限公司,山东 泰安 271000）

摘　要:以圆铃枣、木枣、骏枣为研究对象,采用高效液相色谱、气相色谱-质谱联用、高效液相色谱串联质谱等方法对比分析固态发酵黑化前后 3 种红枣中苯甲酸及 21 种农药残留的变化。结果表明,黑化前后,木枣和骏枣中苯甲酸的含量变化较小,但圆铃枣中苯甲酸含量明显降低,由 65.41 mg/kg 下降到 40.90 mg/kg;3 种红枣中的农残在固态发酵过程中变化明显,圆铃枣和骏枣中检测出 9 种农药残留,木枣中检测出 7 种。圆铃枣中多菌灵残留量由 130.39 μg/kg 降至 37.07 μg/kg,下降 71.6%;骏枣中啶虫脒残留量由初始 45.82 μg/kg 经固态发酵后含量降为 0。通过聚类分析、主成分分析及热图等方法对红枣进行品种鉴别及筛选。

关键词:红枣;固态发酵黑化;苯甲酸;农药残留;主成分分析

Comparison of Benzoic Acid and Pesticide Residues in Red Jujubes Before and After Blackening

SHEN Ke-chen[1], SONG Ya-ru[1], GAO Lin[2], ZHANG Ren-tang[1*]

(1. College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, Shandong, China; 2. Shandong Zaoshanghao Agricultural Technology Co., Ltd., Taian 271000,Shandong, China)

Abstract: The content of benzoic acid and 21 pesticide residues in three jujube varieties (Muzao, MZ;Junzao, JZ; Yuanlingzao, YLZ) before and after blackening was determined by high performance liquid chromatography, gas chromatography-mass spectrometry, and high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. The results showed that the content of benzoic acid in blackened MZ and JZ changed little, while that in blackened YLZ decreased from 65.41 mg/kg to 40.90 mg/kg. The pesticide residues in the three varieties of jujubes varied significantly during the blackening process. Nine pesticide residues were detected in YLZ and JZ, and seven in MZ. After blackening, the residue of carbendazim in YLZ decreased by 71.6% from 130.39 μg/kg to 37.07 μg/kg; the residue of acetamiprid in JZ decreased from 45.82 μg/kg to 0. Furthermore, clustering, principal component analysis, and heat map method were employed to identify the varieties of jujube and screen out the varieties.

Key words: jujube; blackening; benzoic acid; pesticide residues; principal component analysis

引文格式:

沈柯辰,宋亚茹,高琳,等. 红枣固态发酵黑化前后苯甲酸及农药残留含量比较分析[J].食品研究与开发,2023, 44(5):177-183.

SHEN Kechen, SONG Yaru, GAO Lin, et al. Comparison of Benzoic Acid and Pesticide Residues in Red Jujubes Before and After Blackening[J]. Food Research and Development,2023,44(5):177-183.

基金项目:中央引导地方科技发展专项资金项目(YDZX2021071);山东省土地发展集团有限公司科研项目;校企合作项目;佳县红润枣业专业合作社横向课题

作者简介:沈柯辰(1996—),女(汉),硕士研究生,研究方向:农产品加工与贮藏。

*通信作者:张仁堂(1978—),男(汉),副教授,博士研究生,研究方向:果蔬加工与功能食品。

红枣为鼠李科枣属植物，具有较高的营养价值和保健作用。现在广泛分布在黎巴嫩、印度、中国、韩国、朝鲜、美国等 36 个国家的亚热带和热带地区[1]。根据相关文献报道，我国大枣产量位居全球榜首，占世界产量的 90%以上[2]。据国家统计局统计，2019 年我国枣总产量达到 746.40 万吨。

红枣是我国居民日常膳食中的重要果品，因此研究红枣中苯甲酸及农药残留含量对消费者安全至关重要。

苯甲酸又称安息香酸，是一类芳香族羧酸，在酸奶、果汁、蜂蜜、牛乳[3-6]等食品中作为添加剂应用广泛。孙屏等[7]在 31 份骏枣样品中发现苯甲酸含量为 74 mg/kg~95 mg/kg。苏敏等[8]证实本底苯甲酸的存在，并测定 122 批干制红枣样品，初步明确了天然苯甲酸的本底值范围普遍小于 0.15 g/kg。李晓等[9]研究发现红枣中苯甲酸含量受生长周期、品种、加工方式的影响。目前测定苯甲酸的方法主要有高效液相色谱法、衍生分光光度法、气相色谱法及 WinMLR 程序等[10-16]，测定蔬菜、水果中农药残留的方法主要有气相色谱法、气相色谱-质谱法及液相色谱-质谱法等。Zhao 等[17]以多壁碳纳米管为吸附剂，采用气相色谱和质谱法对红枣中的 16 种农药进行残留分析。Liu 等[18]测定我国红枣中的杀虫剂、残留水平等，研究发现红枣中最常检测到的农药是有机氯农药且 25%的样品残留量高于我国的最高残留限量，目前针对红枣的苯甲酸及农药残留的研究较少。

红枣经过固态发酵黑化技术处理得到新型红枣加工产品。该技术主要与美拉德反应有关，即红枣自身含有的羰基与游离氨基酸发生缩合反应[19]。经固态黑化发酵后，黑枣中的蔗糖、果糖等营养成分、三萜酸、环磷酸腺苷、总酸、总酚含量及抗氧化能力等均有不同程度的增加[20-23]。目前国内外的研究主要集中在感官特性、理化特性、抗氧化活性、多糖等方面[24-27]，但目前对黑化过程中内源性苯甲酸及农药残留的变化研究鲜少报道。因此，本文通过红枣固态发酵黑化过程中苯甲酸及农药残留含量的变化研究，明确加工过程中的安全性，为红枣固态发酵黑化技术提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

圆铃枣、木枣、骏枣：山东国仁堂食品科技有限公司。

苯甲酸标准品（1 000 μg/mL）：上海源叶生物科技有限公司；21 种农药标准品（毒死蜱、氯氰菊酯、高效氯氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、溴氰菊酯、螺螨酯、吡唑醚菌酯、噻螨酮、甲维盐、灭幼脲、戊唑醇、啶虫脒、吡虫啉、多菌灵、阿维菌素、甲基托布津、代森锰锌可湿性粉剂、福美锌、苯菌灵、氯虫苯甲酰胺、螨死净）（纯度均≥98%）：天津阿尔塔科技有限公司；乙腈、甲醇（均为色谱纯）：山东禹王和天下新材料有限公司；其它试剂均为分析纯。

液相色谱仪（LC-20A）、InerSustain C18 液相柱（250 mm×4.6 mm，5 μm）、气相色谱-质谱联用仪（GC-MST8030）：日本岛津公司；液相色谱-质谱联用仪（Agilent6460）：美国 Agilent 公司；VF-Wax ms 气相柱（0.25 mm×60 m×0.25 μm）：美国瓦里安有限公司；电热恒温鼓风干燥箱（101-2E3）：北京市永光明医疗仪器厂；数控超声波清洗器（KQ-500DE）：昆山市超声仪器有限公司；旋转蒸发器（R-3HB）：瑞士 Buchi 公司。

1.2 方法

1.2.1 红枣固态发酵黑化样品制备

分别将圆铃枣、木枣、骏枣洗净，按料液比 1∶5（g/mL）复水 1 h（复水后水分含量约 21%），取出后沥干，分别放入透明密封袋后密封，放入恒温鼓风干燥箱中，设定温度 70 ℃，3 个品种红枣每 12 h 各取出 100 g[21]，去核后均质，备用。

1.2.2 苯甲酸的测定

1.2.2.1 样品前处理

准确称取圆铃枣、木枣、骏枣各 2 g（精确到 0.001 g）于 50 mL 离心管中，加水约 25 mL，涡旋混匀，于 50 ℃水浴超声 20 min，冷却至 25 ℃后加亚铁氰化钾溶液 2 mL 和乙酸锌溶液 2 mL，混匀，于 8 000 r/min 离心 5 min，将水相转移至 50 mL 容量瓶中，于残渣中加水 20 mL，涡旋混匀后超声 5 min，于 8 000 r/min 离心 5 min，将水相转移到同一 50 mL 容量瓶中，并用水定容至刻度，混匀。取适量上清液过 0.22 μm 滤膜，待液相色谱测定。

1.2.2.2 苯甲酸测定方法

苯甲酸参照 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》[28]中的第一法测定。

1.2.3 农药残留的测定

参照李安等[29]的研究方法，结合红枣种植过程中常用农药品种的实际情况，选择 21 种农药（毒死蜱、氯氰菊酯、噻螨酮、戊唑醇、吡唑醚菌酯、溴氰菊酯、螺螨酯、高效氯氟氰菊酯、啶虫脒、高效氯氰菊酯、多菌灵、甲氨基阿维菌素苯甲酸盐、灭幼脲、吡虫啉、阿维菌素、甲基托布津、福美锌、苯菌灵、四螨嗪、氯虫苯甲酰胺及代森锰锌可湿性粉剂）作为研究对象。

1.2.3.1 样品前处理

称取圆铃枣 5.0 g 于 50 mL 离心管中，加乙腈 15 mL，振荡 5 min，加氯化钠 1.5 g 振荡 2 min，4 000 r/min 离心 5 min，取上清液于另一离心管中，残渣中加乙腈 15 mL，重复提取 2 次，合并 2 次上清液，于 45 ℃水浴中旋转

蒸发至干，用甲醇2 mL溶解残余物，加水4 mL，混匀备用，木枣、骏枣均按照上述步骤进行前处理，备用。

1.2.3.2 萃取柱萃取

石墨化碳黑柱用5 mL乙腈活化，将1.2.3.1得到的圆铃枣提取液倒入活化好的石墨化碳黑柱中，用12 mL乙腈洗脱，收集洗脱液；过C18柱依次用甲醇5 mL、三氯甲烷5 mL、甲醇5 mL和甲醇水溶液5 mL活化，取备用液过柱，控制流速1滴/s。用甲醇水溶液5 mL淋洗，流干，加4 mL苯洗脱，收集洗脱液，备用；过氧化铝柱用5 mL乙腈活化，取备用洗脱液过柱。加1 mL苯洗脱，重复3次。合并3次洗脱液于10 mL离心管中，用苯定容至5 mL，进行测定，木枣、骏枣提取液均按上述步骤进行萃取。

1.2.3.3 农药残留测定方法

参照GB 23200.8—2016《食品安全国家标准 水果和蔬菜中500种农药及相关化学品残留量的测定 气相色谱-质谱法》[30]、GB/T 20769—2008《水果和蔬菜中450种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法》[31]、GB 23200.113—2018《食品安全国家标准 植物源性食品中208种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-质谱联用法》[32]、NY/T 761—2008《蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定》中的方法进行测定[33]。

1.3 数据处理

采用SPSS 22进行聚类分析和主成分分析并用Origin 2021软件作图，所有试验重复3次，结果以平均值±标准差表示。聚类分析和主成分分析前对数据进行标准化处理。

2 结果与分析

2.1 红枣黑化过程中苯甲酸的变化

3种红枣黑化过程中苯甲酸含量变化见图1。

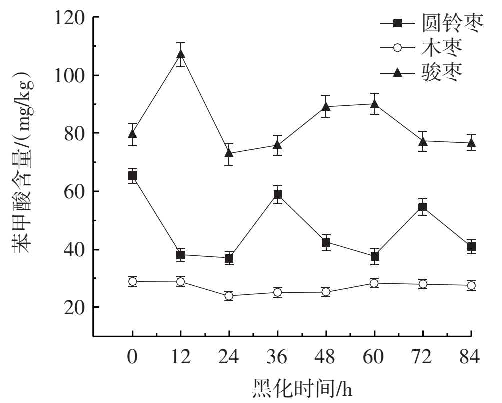


图1 3种红枣黑化过程中苯甲酸含量变化

Fig.1 Changes in benzoic acid content in three varieties of jujube during the process of blackening

由图1可知，骏枣中初始内源苯甲酸含量最高，达到79.62 mg/kg，其次为圆铃枣、木枣。固态发酵黑化过程中，圆铃枣在黑化前后苯甲酸含量明显降低，由65.41 mg/kg降低至40.90 mg/kg，下降了37.47%。木枣中苯甲酸含量整体变化较小，到达黑化终点时降低不明显，含量为27.50 mg/kg。骏枣在黑化的前12 h中，苯甲酸含量迅速升高，达到最大值后又迅速下降，到达终点时低于初始含量。

因此，3种红枣经过固态发酵黑化后，内源性苯甲酸含量均有所降低但降幅不同，圆铃枣降幅最大。3种枣的苯甲酸含量经黑化后均有不同程度地降低且黑化后含量均不超过80 mg/kg，符合联合国粮农组织和世界卫生组织的规定，不超过每日最大允许摄入量5 mg/kg bw[34]。

2.2 红枣黑化前后农药残留含量比较分析

3种红枣黑化前后农药残留种类及含量变化见表1。

由表1可知，3种红枣中甲氨基阿维菌素苯甲酸

表1 3种红枣黑化前后农药残留种类及含量变化

Table 1 The pesticide residues of three jujube varieties during the process of blackening

农药名称	黑化前农药残留含量/(μg/kg)			黑化后农药残留含量/(μg/kg)			最大残留限量/(μg/kg)	每日允许摄入量/(μg/kg bw)
	圆铃枣	木枣	骏枣	圆铃枣	木枣	骏枣		
毒死蜱	0.52 ± 0.01^{b}	0.28 ± 0.02^{d}	0.12 ± 0.03^{f}	0.66 ± 0.06^{a}	0.35 ± 0.03^{c}	0.22 ± 0.02^{e}	20	1
氯氰菊酯	0.34 ± 0.02^{c}	0.46 ± 0.02^{b}	0.53 ± 0.01^{a}	0.27 ± 0.02^{d}	0.52 ± 0.01^{a}	0.32 ± 0.01^{c}	200	2
噻螨酮	0.43 ± 0.03^{a}	0.35 ± 0.02^{b}	0.42 ± 0.01^{a}	0.42 ± 0.04^{a}	0.15 ± 0.01^{d}	0.27 ± 0.01^{c}	200	3
戊唑醇	0.19 ± 0.02^{d}	0.31 ± 0.02^{b}	0.51 ± 0.02^{a}	0.27 ± 0.03^{c}	0.32 ± 0.02^{b}	0.18 ± 0.02^{d}	50	3
吡唑醚菌酯	0.77 ± 0.02^{b}	0.81 ± 0.02^{a}	0.66 ± 0.02^{c}	0.25 ± 0.02^{e}	0.50 ± 0.03^{d}	0.22 ± 0.02^{e}	100	3
溴氰菊酯	0.33 ± 0.03^{c}	0.26 ± 0.02^{d}	0.73 ± 0.02^{a}	0.07 ± 0.01^{e}	0.31 ± 0.02^{c}	0.66 ± 0.02^{b}	5	1
螺螨酯	0.18 ± 0.02^{d}	0.28 ± 0.01^{c}	0.52 ± 0.02^{b}	0.28 ± 0.04^{c}	0.29 ± 0.01^{c}	0.63 ± 0.03^{a}	80	1
高效氯氟氰菊酯	16.17 ± 0.08^{b}	0	0	19.39 ± 1.11^{a}	0	0	20	2
啶虫脒	0	0	45.82 ± 0.06	0	0	0	200	7
高效氯氰菊酯	0	0	0.53 ± 0.02^{a}	0	0	0.33 ± 0.02^{b}	200	2
多菌灵	130.39 ± 0.53^{a}	0	0	37.07 ± 1.45^{b}	0	0	100	3
甲氨基阿维菌素苯甲酸盐	0	0	0	0	0	0		未制定

续表 1　3 种红枣黑化前后农药残留种类及含量变化

Continue table 1　The pesticide residues of three jujube varieties during the process of blackening

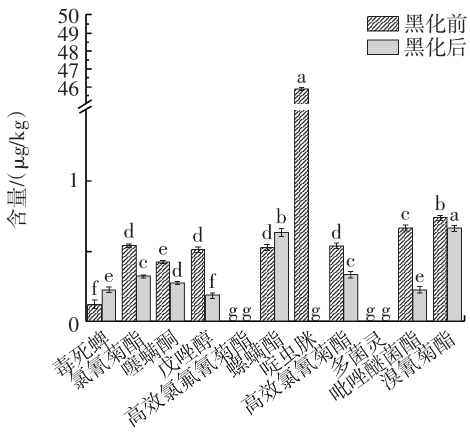
农药名称	黑化前农药残留含量/(μg/kg)			黑化后农药残留含量/(μg/kg)			最大残留限量/(μg/kg)	每日允许摄入量/(μg/kg bw)
	圆铃枣	木枣	骏枣	圆铃枣	木枣	骏枣		
灭幼脲	0	0	0	0	0	0	200	125
吡虫啉	0	0	0	0	0	0	500	6
阿维菌素	0	0	0	0	0	0	5	1
甲基托布津	0	0	0	0	0	0		8
福美锌	0	0	0	0	0	0		0.3
苯菌灵	0	0	0	0	0	0		10
四螨嗪	0	0	0	0	0	0	50	2
氯虫苯甲酰胺	0	0	0	0	0	0	100	200
代森锰锌可湿性粉剂	0	0	0	0	0	0	200	3

注：不同小写字母表示同一指标不同品种差异显著（$P<0.05$）。

盐、灭幼脲、吡虫啉、阿维菌素、甲基托布津、福美锌、苯菌灵、四螨嗪、氯虫苯甲酰胺、代森锰锌可湿性粉剂共 10 种农药在黑化前后含量均为 0。另外，3 种红枣黑化前后毒死蜱含量未超过 20 μg/kg、氯氰菊酯与噻螨酮含量未超过 200 μg/kg、戊唑醇含量未超过 50 μg/kg、螺螨酯含量未超过 80 μg/kg、溴氰菊酯含量未超过 5 μg/kg、吡唑醚菌酯含量未超过 100 μg/kg，这 7 种农药在 3 个品种红枣黑化前后均存在但均符合 GB 2763—2021《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》[34]规定的最大残留量。

圆铃枣黑化前后测出 9 种农药残留，其中多菌灵和高效氯氟氰菊酯超过检出限但未超出最大残留限量，其余 7 种物质均未超出检出限，菊酯类农药残留在干制过程中含量会有所升高[35]，其中黑化后高效氯氟氰菊酯含量由 16.17 μg/kg 升高至 19.39 μg/kg；木枣黑化前后测出 7 种农药残留，均未超过最大残留限量且黑化前后含量基本保持不变。

骏枣黑化前后 11 种农药残留比较见图 2。



不同小写字母表示差异显著，$P<0.05$。

图 2　骏枣黑化前后 11 种农药残留比较

Fig.2　Comparison of 11 pesticide residues in Junzao before and after blackening

由图 2 可以看出，骏枣黑化前检测出 9 种农药残留，黑化后测出 8 种物质，其中啶虫脒含量经过黑化由 45.82 μg/kg 降为 0，由于黑化后枣的总酸含量增加，pH 值减小，啶虫脒在酸性环境下不稳定发生降解[36]，因此黑化后未测出啶虫脒，其他种类农药残留含量黑化后整体较黑化前有不同程度降低。

结合表 1 与图 2 的结果可知，黑化前后 3 个品种中木枣的农药残留种类最少、含量最低且黑化前后变化最小；骏枣黑化前后含量变化最为明显；黑化后，部分农药残留明显降低，证明固态发酵黑化加工后安全性更好。

2.3　红枣黑化前后农药残留及苯甲酸聚类及热图分析

3 种红枣黑化前后农药残留及苯甲酸聚类分析见图 3。

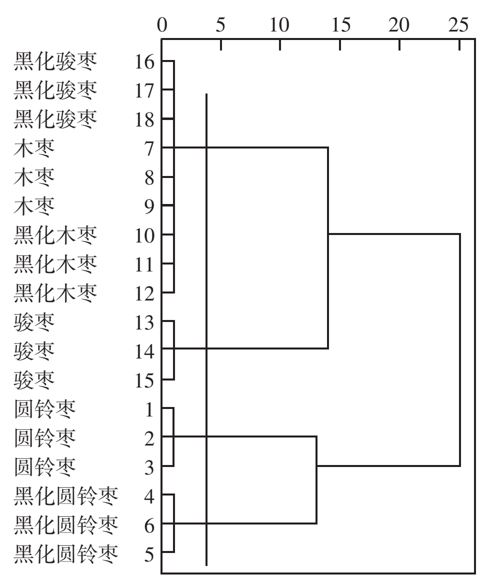


图 3　3 种红枣黑化前后农药残留及苯甲酸聚类分析

Fig.3　Clustering of pesticide residues and benzoic acid content in three varieties of jujube before and after blackening

由图 3 可知，当样品通过聚类分析分成 4 类时，黑化圆铃枣为一类，圆铃枣为一类，骏枣为一类，木枣、黑化木枣、黑化骏枣为一类。通过聚类分析可以更直观地看出不同品种红枣经固态发酵黑化前后的农药

残留含量差别，可以根据这种差别挑选目标品种，进行原料挑选时，可根据对农药残留的敏感种类及程度挑选合适品种。

为了进一步研究 3 种红枣黑化前后农药残留和苯甲酸含量变化情况，对 3 种红枣黑化前后农药残留及苯甲酸含量进行热图分析，结果见图 4。

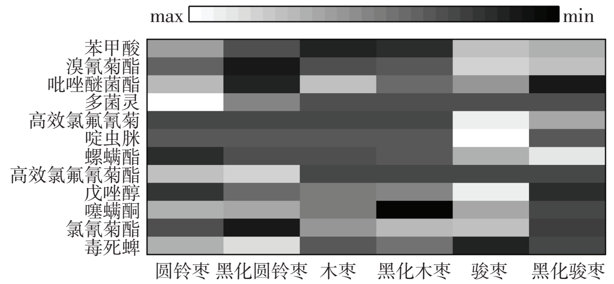


图 4　3 种红枣黑化前后农药残留及苯甲酸含量热图

Fig.4　Heat map of pesticide residues and benzoic acid content of three jujube varieties before and after blackening

如图 4 所示，黑色越浅代表含量越高，颜色越深则代表含量越低。3 种红枣中骏枣的农药残留含量和苯甲酸含量明显高于其他两个品种，而木枣中的含量最低。骏枣中啶虫脒含量最高，且其他菊酯类农药残留量也较高。3 种红枣黑化前农药残留及苯甲酸含量明显高于黑化后含量，其中骏枣黑化前后的农药残留和苯甲酸含量变化最大。由此可以看出固态发酵黑化加工后的红枣安全性更好。

2.4　红枣黑化前后农药残留及苯甲酸主成分分析

采用主成分分析法对 3 种红枣在黑化前后农药残留及苯甲酸含量方面的差异进行评价。选取苯甲酸及11种农药残留指标进行分析。以特征值大于 1 为判定依据，得到 4 个主成分，其对应的特征值相关变量见表 2。

表 2　3 种红枣农药残留及苯甲酸主成分特征值相关变量

Table 2　Eigenvalues and variance explained of principal components of pesticide residues and benzoic acid content in three jujube varieties

项目	特征值	变异比率/%
主成分 1	5.809	48.408
主成分 2	2.604	70.106
主成分 3	2.214	88.558
主成分 4	0.953	96.503

由表 2 可知，4 个主成分代表全部变化的96.503%，其中主成分 1 代表了全部变化的 48.408%，主成分 2 解释了 21.698%的变化。

3 种红枣黑化前后农药残留及苯甲酸含量主成分图见图 5。

如图 5 所示，主成分 1 与高效氯氰菊酯、氯氰菊酯、溴氰菊酯、螺螨酯、吡唑醚菌酯、啶虫脒、戊唑醇、苯

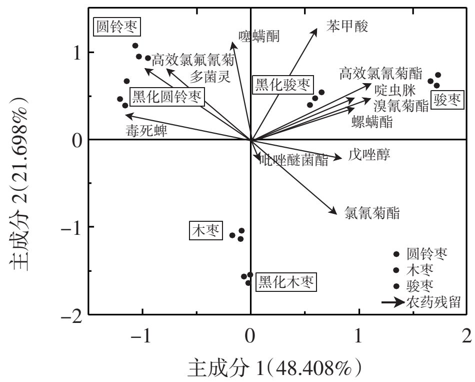


图 5　3 种红枣黑化前后农药残留及苯甲酸含量主成分图

Fig.5　Principal component plot of pesticide residues and benzoic acid content in three jujube varieties before and after blackening

甲酸的含量呈正相关，同时与高效氯氟氰菊酯、多菌灵、毒死蜱呈负相关。主成分 2 与吡唑醚菌酯、氯氰菊酯、戊唑醇呈负相关。图 5 中箭头长短代表农药残留含量高低，可以看出木枣黑化前后苯甲酸及农药残留含量相对较少且变化较小，骏枣黑化前后变化最大，结论与前面农残含量对比的结果一致。3 个品种红枣之间苯甲酸及农药残留含量有明显差异，同一品种红枣黑化前后苯甲酸及农药残留种类变化不大，可用于不同枣品种间的鉴别。

3　讨论与结论

有研究表明枣中内源性苯甲酸的产生与其生长过程中的次级代谢有关[37]，枣在生长过程中发生次级代谢，苯丙氨酸解氨酶催化生成肉桂酸，再经 CoA 依赖型 β 氧化途径产生苯甲酸及其代谢产物[38]，且红枣中苯甲酸含量受生长周期、品种、加工方式的影响[9]。本研究对圆铃枣、木枣、骏枣 3 个品种红枣黑化前后苯甲酸含量进行了比较分析。研究发现，骏枣中初始内源性苯甲酸含量最高，经黑化后 3 种红枣的苯甲酸含量均有不同程度地降低且黑化后含量均不超过 80 mg/kg，其中圆铃枣变化最为明显，整个黑化过程中苯甲酸含量均符合联合国粮农组织和世界卫生组织的规定，不超过每日最大允许摄入量 5 mg/kg bw。另外，3 个品种红枣黑化后农药残留含量也均符合食品安全国家标准规定，远低于食品中农药最大残留限量规定。圆铃枣、木枣、骏枣 3 种红枣经固态发酵黑化后苯甲酸、农药残留含量均降低，证明红枣经固态发酵黑化加工后安全性更好。通过聚类分析和主成分分析，可以更直观地对品种进行分类，为品种筛选鉴别及后续原料选择提供依据。

参考文献：

[1]　ZHANG R T, SUN X, VIDYARTHI S K, et al. Characteristics of fat-

ty acids in the Chinese jujube fruits (*ZiZiphus jujuba* mill.)[J]. Journal of Agriculture and Food Research, 2021, 4: 100129.

[2] 张云亮, 范洪臣, 窦博鑫, 等. 红枣相关产品的研究进展[J]. 保鲜与加工, 2021, 21(4): 146-150.
ZHANG Yunliang, FAN Hongchen, DOU Boxin, et al. Research progress of red jujube related products[J]. Storage and Process, 2021, 21(4): 146-150.

[3] CAKIRR, CAGRI-MEHMETOGLUA. Sorbic and benzoic acid in non-preservative-added food products in Turkey[J]. Food Additives & Contaminants: Part B, 2013, 6(1): 47-54.

[4] 顾宇翔, 王丁林, 陈羽菲. 食品中天然存在的食品添加剂成分综述[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(6): 2312-2317.
GU Yuxiang, WANG Dinglin, CHEN Yufei. Review on naturally contained food additives in food[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2017, 8(6): 2312-2317.

[5] 牟艳莉, 宁准梅. 蜂蜜中内源性物质苯甲酸的研究进展[J]. 工业微生物, 2017, 47(4): 61-65.
MOU Yanli, NING Zhunmei. Research progress in endogenous benzoic acid in honey[J]. Industrial Microbiology, 2017, 47(4): 61-65.

[6] 谭莲英, 宋艳梅, 夏忠悦, 等. 生乳及乳制品中苯甲酸含量变化研究[J]. 食品与发酵科技, 2017, 53(2): 122-126.
TAN Lianying, SONG Yanmei, XIA Zhongyue, et al. Study on the changes of the content of benzoic acid in raw milk and dairy products[J]. Food and Fermentation Sciences & Technology, 2017, 53(2): 122-126.

[7] 孙屏, 吕岳文, 刘超, 等. 新疆红枣中天然苯甲酸含量的调查研究[J]. 新疆农业科学, 2014, 51(2): 235-240.
SUN Ping, LV Yuewen, LIU Chao, et al. Research of naturally occurring benzoic acid in Chinese dates[J]. Xinjiang Agricultural Sciences, 2014, 51(2): 235-240.

[8] 苏敏, 巩志国, 宋姣, 等. 干制红枣中天然苯甲酸的测定及本底分析[J]. 中国食品添加剂, 2017(3): 152-156.
SU Min, GONG Zhiguo, SONG Jiao, et al. The determination of natural benzoic acid in dried red dates and background analysis[J]. China Food Additives, 2017(3): 152-156.

[9] 李晓, 李媛, 安瑜, 等. 陕西红枣中天然苯甲酸的测定及研究[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(19): 217-221.
LI Xiao, LI Yuan, AN Yu, et al. Determination of natural benzoic acid in Shaanxi jujube[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(19): 217-221.

[10] DING M Z, PENG J, MA S L, et al. An environment-friendly procedure for the high performance liquid chromatography determination of benzoic acid and sorbic acid in soy sauce[J]. Food Chemistry, 2015, 183: 26-29.

[11] FUJIYOSHI T, IKAMI T, KIKUKAW A K, et al. Direct quantitation of the preservatives benzoic and sorbic acid in processed foods using derivative spectrophotometry combined with micro dialysis[J]. Food Chemistry, 2018, 240: 386-390.

[12] 何亚芬, 徐明生, 黄道明, 等. 气相色谱法同时检测食品中 9 种常见食品添加剂[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(14): 5684-5692.
HE Yafen, XU Mingsheng, HUANG Daoming, et al. Detection of 9 kinds of common food additives in food by gas chromatography[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(14): 5684-5692.

[13] 张房宇. 紫外光谱对液相色谱法对 5 种食品添加剂的定性研究[J]. 质量安全与检验检测, 2021, 31(3): 71-76.
ZHANG Fangyu. Discussion about the qualitative identification of ultraviolet spectrum in potassium sorbate, benzoic acid, saccharin sodium, acesulfame, dehydroacetic by the HPLC[J]. Quality Safety Inspe-ction and Testing, 2021, 31(3): 71-76.

[14] DANCHANA K, JITTHIANG P, URAISIN K, et al. WinMLR program for the determination of sorbic and benzoic acids in food samples[J]. Food Chemistry, 2021, 361: 130086.

[15] HU J, CHEN R, XU Z, et al. Research on enhanced detection of benzoic acid additives in liquid food based on terahertz metamaterial devices[J]. Sensors (Basel, Switzerland), 2021, 21(9): 3238.

[16] 游新侠, 张杰, 朱玲. 高效液相色谱法-差异加标法同时快速测定饮料中的苯甲酸、山梨酸[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(6): 2166-2173.
YOU Xinxia, ZHANG Jie, ZHU Ling. Simultaneous and rapid determination of benzoic acid and sorbic acid in beverages by high performance liquid chromatography-differential standard addition method[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2021, 12(6): 2166-2173.

[17] ZHAO L W, ZHANG L, LIU F M, et al. Multiresidue analysis of 16 pesticides in jujube using gas chromatography and mass spectrometry with multiwalled carbon nanotubes as a sorbent[J]. Journal of Separation Science, 2014, 37(22): 3362-3369.

[18] LIU Y H, LI S L, NI Z L, et al. Pesticides in persimmons, jujubes and soil from China: Residue levels, risk assessment and relationship between fruits and soils[J]. Science of the Total Environment, 2016, 542: 620-628.

[19] 张琳, 高琳, 张仁堂. 基于 Maillard 反应的发酵黑化技术在果蔬加工中的研究进展[J]. 中国调味品, 2021, 46(1): 170-176.
ZHANG Lin, GAO Lin, ZHANG Rentang. Research progress of fermentation melanization technology based on Maillard reaction in fruit and vegetable processing[J]. China Condiment, 2021, 46(1): 170-176.

[20] 高琳. 黑枣加工工艺及其成分变化特性研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2020.
GAO Lin. Study on the production technology of blacked jujube(*Ziziphus jujuba* mill.)and characteristics of composition variation[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2020.

[21] 付亚玲, 姚俊修, 张仁堂. 响应面法优化黑化红枣三萜酸提取工艺及抗氧化活性研究[J]. 食品工业科技, 2021, 42(12): 176-183.
FU Yaling, YAO Junxiu, ZHANG Rentang. Optimization of extraction and antioxidant activities of triterpenic acids from blacked jujube by response surface methodology[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(12): 176-183.

[22] SUN X, GU D Y, FU Q B, et al. Content variations in compositions and volatile component in jujube fruits during the blacking process[J]. Food Science & Nutrition, 2019, 7(4): 1387-1395.

[23] FU Y L, ZHANG Y L, ZHANG R T. Purification and antioxidant properties of triterpenic acids from blackened jujube (*Ziziphus jujuba* Mill.) by macroporous resins[J]. Food Science & Nutrition, 2021, 9(9): 5070-5082.

[24] 孙欣, 张承明, 时川, 等. 红枣黑变前后感官特性及功能和香气成分的比较[J]. 中国食物与营养, 2019, 25(1): 72-75.
SUN Xin, ZHANG Chengming, SHI Chuan, et al. Comparison of sensory characteristics, function and aroma components between red jujube and black jujube[J]. Food and Nutrition in China, 2019, 25(1): 72-75.

[25] YUAN L L, QIU Z C, YANG Y M, et al. Preparation, structural characterization and antioxidant activity of water-soluble polysaccharides and purified fractions from blackened jujube by an activity-oriented approach[J]. Food Chemistry, 2022, 385: 132637.

[26] KIM J E, KIM M A, KIM J S, et al. Enhancing the organoleptic and functional properties of jujube by a quick aging process[J]. Preventive Nutrition and Food Science, 2013, 18(1): 50-59.

[27] PARK H J, LEE S H, KIM H Y, et al. Changes in chemical compo-

nents and antioxidant activity of dried jujube with different aging temperatures and durations[J]. Journal of the Korean Society of Food Science and Nutrition, 2012, 41(5): 591-597.

[28] 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, 2017.
National Health and Family Planning Commission of the People´s Republic of China, State Food and Drug Administration of the People´s Republic of China. National standard for food safety Determination of benzoic acid, sorbic acid and saccharin sodium in food: GB 5009.28—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.

[29] 李安, 潘立刚, 聂继云, 等. 北方地区枣果农药残留风险评估[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4438-4446.
LI An, PAN Ligang, NIE Jiyun, et al. Risk assessment of pesticide residues in jujube from northern area[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2016, 7(11): 4438-4446.

[30] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 中华人民共和国农业部, 国家食品药品监督管理总局. 食品安全国家标准 水果和蔬菜中 500 种农药及相关化学品残留量的测定气相色谱-质谱法: GB 23200.8—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
National Health and Family Planning Commission of the People´s Republic of China, Ministry of Agriculture, State Food and Drug Administration of the People´s Republic of China. National standard for food safety -determination of residues of 500 pesticides and related chemicals in fruits and vegetables-gas chromatography-mass spectrometry: GB 23200.8—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.

[31] 国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 水果和蔬菜中 450 种农药及相关化学品残留量的测定 液相色谱-串联质谱法: GB/T 20769—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
General Administration of Quality Supervision of the People´s Republic of China, Inspection and Quarantine of the People´s Republic of China, Standardization Administration of the People´s Republic of China. Determination of 450 pesticides and related chemical residues in fruits and vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: GB/T 20769—2008[S]. Beijing: ChinaStandard Press, 2009.

[32] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 植物源性食品中 208 种农药及其代谢物残留量的测定 气相色谱-串联质谱法: GB 23200.113—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
National Health Commission of the People´s Republic of China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People´s Republic of China, State administrations of Market Supervision and Administration of the People´s Republic of China. National food safety standard Determination of 208 pesticides and their metabolites residues in foods of plant origin by gas chromatography-tandem mass spectrometry: GB 23200.113—2018[S]. Beijing: China Standard Press, 2018.

[33] 中华人民共和国农业部. 蔬菜和水果中有机磷、有机氯、拟除虫菊酯和氨基甲酸酯类农药多残留的测定: NY/T 761—2008[S]. 北京: 农业出版社, 2008.
Ministry of Agriculture of the People´s Republic of China. Determination of residues of organophosphorus, organochlorine, pyrethroids and carbamate pesticedes in vegetables and fruits: NY/T 761—2008[S]. Beijing: Agriculture Press, 2008.

[34] 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 中华人民共和国农业农村部, 国家市场监督管理总局. 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量: GB 2763—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
National Health Commission of the People´s Republic of China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People´s Republic of China, State administrations of Market Supervision and Administration. National standards for food safety Maximum residue limits for pesticides in food: GB 2763—2021[S]. Beijing: China Standard Press, 2021.

[35] 孙红霞, 李晋栋, 李雅静, 等. 加工过程对农产品中农药残留的影响研究进展[J]. 食品工业, 2020, 41(9): 269-273.
SUN Hongxia, LI Jindong, LI Yajing, et al. Effect of processing treatments on pesticide residues in agricultural products[J]. The Food Industry, 2020, 41(9): 269-273.

[36] YETER O, AYDIN A. The fate of acetamiprid and its degradation during long-term storage of honey[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2020, 37(2): 288-303.

[37] WILDERMUTH M C. Variations on a theme: Synthesis and modification of plant benzoic acids[J]. Current Opinion in Plant Biology, 2006, 9(3): 288-296.

[38] 唐文强, 刘长海. 天然苯甲酸生物合成机制的研究进展[J]. 中国调味品, 2011, 36(8): 12-15.
TANG Wenqiang, LIU Changhai. Advance on the biosynthesis of natural benzoic acid[J]. China Condiment, 2011, 36(8): 12-15.

加工编辑:刘艳美

收稿日期:2022-01-13