

黄酒中甲醛含量的研究*

劳民均¹, 诸葛庆¹, 孟燕青¹, 刘兴泉²

1(国家黄酒产品质量监督检测中心, 浙江 绍兴, 312071) 2(浙江林学院农业与食品科学学院, 浙江 杭州, 311300)

摘 要 采用 GB/T5009.49—2003《发酵酒卫生标准的分析方法》的方法, 对来自全国各地 20 种黄酒中甲醛含量进行了检测。结果表明, 所测黄酒的甲醛含量在 0.43~1.47 mg/g, 黄酒产地和类别对甲醛含量没有影响。黄酒中甲醛是黄酒生产过程(发酵过程)中自然产生的, 含量较低, 对人体不会造成危害。

关键词 黄酒, 甲醛, 食品安全

甲醛是一种无色、有毒的气体, 易溶于水, 被用于消毒和防腐剂, 广泛用于防腐、稳定等处理工序中, 甲醛同时也是一种普遍存在的室内污染物, 对人体健康有重大的危害, 已经被世界卫生组织确定为致癌和致畸物质。美国环境保护局所建议的甲醛每日容许摄入量(ADI)为 0.2 mg/kg(体重), 摄入少量的甲醛, 对身体不会造成急性的影响。摄入过量则可能导致全身性酸中毒, 并出现胃肠出血。天然食品中微量甲醛普遍存在, 它是细胞代谢的正常产物, 发酵酒在自然发酵过程也会产生微量甲醛。2005 年 7 月发生的啤酒“甲醛门”事件, 引发了人们对啤酒中的甲醛问题的关注。但对于黄酒, 尚未见相关研究报道。

中国黄酒生产遍及全国 20 多个省市, 产地较广, 品种繁多, 其中较为著名的有浙江绍兴酒、山东即墨老酒、福建老酒、江苏丹阳封缸酒、浙江金华寿生酒、广东珍珠红酒、江西九江封缸酒、大连黄酒。黄酒以大米、黍米为原料, 一般酒精含量为 14%~20%, 属于低度酿造酒。由于采用曲法酿造和复式发酵技术, 在发酵过程中会自然产生微量的甲醛。

现在对啤酒中甲醛的检测方法研究较多, 方法有极谱法^[2]、光谱法^[2]、高效液相色谱法^[3,4]等, 其中光谱法又分为变色酸法、乙酰丙酮法、AHMT 法, 王健等^[5]又发展了采用蛋白质试剂的快速检测方法, 国家标准中的检测方法为乙酰丙酮法^[6], 相比变色酸法具有更高的稳定性和特异性, 相比 AHMT 法和高效液相色谱法试剂消耗少、操作更简便。

1 材料与方法

1.1 材 料

第一作者: 大学, 工程师(刘兴泉副教授为通讯作者)。

* 国家质量监督检验检疫总局科技项目(2005QK124)

收稿日期: 2008-09-02, 改回日期: 2008-10-08

2,4-二硝基苯肼(分析纯); 乙酰丙酮溶液: 称取 0.4 g 新蒸馏乙酰丙酮、25 g 乙酸铵和 3 mL 乙酸溶于水, 定容至 200 mL 备用(用时配制); 36%~38% 甲醛(体积分数); 0.100 0 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液; 0.1 mol/L 碘标准溶液; 5 g/L 淀粉指示剂; 1 mol/L H_2SO_4 溶液; 1 mol/L NaOH 溶液; 200 g/L H_3PO_4 溶液; 甲醛标准溶液; 20 种不同产地的黄酒, 来自于国家黄酒产品质量监督检测中心定检抽样。

1.2 仪 器

分光光度计; 水蒸气蒸馏装置。

1.3 标准方法

采用 GB/T5009.49—2003《发酵酒卫生标准的分析方法》^[6], 主要原理是甲醛在过量乙酸铵的存在下, 与乙酰丙酮和氨离子生成黄色的 3,5-二乙酰基-1,4-二氢吡啶化合物。在波长 415 nm 处有最大吸收, 颜色的深浅与甲醛的含量成正比, 相应可得出试样中甲醛的含量。

吸取黄酒 25 mL 移入 500 mL 蒸馏瓶中, 加 20 mL 200 g/L H_3PO_4 溶液, 接入水蒸气蒸馏装置中蒸馏, 收集馏出液于 100 mL 容量瓶中(约 100 mL)冷却后加水稀释至刻度。

精密吸取 0.00, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 8.00 mL 1 mg/L 的甲醛标准使用液于 25 mL 比色管中, 加水至 10 mL; 吸取样液馏出液 10 mL 于 25 mL 比色管中。标准系列和样品的比色管中, 各加入 2 mL 乙酰丙酮溶液, 摇匀后在沸水浴中加热 10 min, 取出冷却, 于分光光度计波长 415 nm 处测定吸光度, 绘制标准曲线。从标准曲线上查出试样的含量。

2 结果与分析

2.1 标准曲线

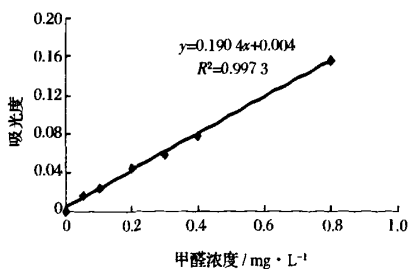


图1 甲醛标准曲线

由于对黄酒中的甲醛检测的研究非常少,研究中

采用了国标中的乙酰丙酮法,标准曲线见图1。从图1中可以看,在0~0.8 mg/L,甲醛的浓度与吸光度呈极好的线性相关, $R^2=0.9973$ 。

2.2 样品检测结果

20种不同产地的黄酒中甲醛的检测结果见表1。从表1的检测结果可以看出,不同产地、不同类型的黄酒均有微量的甲醛检出,含量为0.43~1.47 mg/L。黄酒是以大米、黍米等粮食和水为原料加曲种酿制而成,在生产过程中除了焦糖色外未添加其他任何物质,所以黄酒中微量甲醛是黄酒在生产过程(主要是发酵过程)中产生的。

表1 黄酒中甲醛的检测结果

序号	产品名称	产地	甲醛含量/mg·L ⁻¹	备注
1	黄酒	江苏南通	0.86	半干型
2	黄酒	上海市	0.52	干型
3	黄酒	山东即墨	0.82	半甜型
4	黄酒	安徽合肥	0.76	干型
5	黄酒	广东兴宁	1.16	甜型
6	黄酒	陕西洋县	0.92	半甜型
7	黄酒	甘肃	0.67	/
8	黄酒(糯米老酒)	福建厦门	0.43	半干型
9	黄酒(加饭酒)	福建宁德	0.61	半干型
10	黄酒(糯米酒)	福建长汀	0.82	/
11	黄酒(青稞酒)	西藏	0.69	/
12	黄酒(红米酒)	江西井冈山	0.92	半甜型
13	黄酒(冬酒)	江西吉安	1.47	半干型
14	黄酒(米酒)	浙江舟山	0.87	半干型
15	黄酒(花雕酒)	浙江宁波	0.64	干型
16	黄酒(红曲酒)	浙江义乌	1.13	半干型
17	黄酒	浙江温州	0.54	干型
18	黄酒	浙江金华	0.83	干型
19	黄酒(加饭酒)	浙江绍兴	1.21	半干型
20	黄酒(花雕酒)	浙江绍兴	0.49	半干型

美国环境保护局所建议的甲醛每日容许摄入量(ADI)为0.2mg/kg(体重),目前我国还没有调查黄酒的日均饮用系数,假如按600 mL/d的较高饮用量计算,以60kg作为平均体重,黄酒中的甲醛残留限量应当为≤20.0 mg/L。一般来说,啤酒中酒精体积分数为3%左右,而黄酒一般在14%~20%,是啤酒的5倍左右,按人体摄入的酒精量计算,人体能够一次饮用黄酒量应当是啤酒的1/5,因此,黄酒中的甲醛的残留限量应当为啤酒的5倍,即≤10.0 mg/L。啤酒中的甲醛含量一般在0.3~0.4 mg/L的范围内,而本研究检测的20个样品的均值为0.82 mg/L,虽然较啤酒高些,但仍处于较安全的范围内。

检测的20个样品来自全国11个省份,其中浙江省生产的有7个,按产地区分的平均结果见表2。从

表2可以看出,全国、浙江省和其省份产的黄酒的甲醛含量均值均为0.82 mg/L,说明产地对甲醛含量没有影响。

表2 不同产地黄酒中的甲醛含量

产地	甲醛含量/mg·L ⁻¹	样本数
全部	0.818±0.267	20
浙江产	0.816±0.280	7
其他地区产	0.819±0.272	13

20个检测的样品有5个为干型,8个为半干型,3个是半甜型,1个为甜型,另外3个样品难以确定类型,按类型区分的甲醛含量平均结果见表3。从表3的结果来看,黄酒中甲醛含量有随糖分增加而增加的趋势,但由于标准差较大,还需要进一步分析更多样品来确定。

表3 不同类型黄酒中的甲醛含量

产地	甲醛含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	样本数
干型	0.66 ± 0.14	5
半干型	0.88 ± 0.37	8
半甜型	0.89 ± 0.06	3
甜型	1.16	1

参 考 文 献

- 1 李振林. 啤酒中甲醛的测定[J]. 酿酒, 2007, 34(3): 78
- 2 李 红, 张五九. 啤酒中甲醛含量测定方法的研究[J]. 啤酒科技, 2006(4): 36~41
- 3 叶 青, 魏培莲, 尤玉如, 等. HPLC法直接测定啤酒中微量甲醛方法的研究[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(9): 126~129
- 4 彭科怀, 伍红. 高效液相色谱法测定啤酒中微量甲醛方法研究[J]. 西南民族学院学报(自然科学版), 2000, 26(2): 159~162
- 5 王健, 崔艳梅, 杨明敏, 等. 酒类中微量甲醛的快速测定新方法[J]. 分析科学学报, 2007, 23(1): 88~90
- 6 GB/T5009.49—2003, 发酵酒卫生标准的分析方法[S]

3 结 论

用乙酰丙酮法检测黄酒中的甲醛, 是一种准确可靠的方法; 采用 HPLC 法可以检测黄酒中的甲醛, 但尚未被制订为标准方法; 黄酒中微量甲醛是黄酒生产过程(发酵过程)中自然产生的, 量一般在 2 mg/L 以下, 微量甲醛对人体不会造成危害; 产地对甲醛含量没有影响; 黄酒中甲醛含量有随糖分增加而增加的趋势。

Study on Formaldehyde Content in Yellow Rice Wine

Lao Mindi¹, Zhuge Qing¹, Meng Yangqing¹, Liu Xingquan²

1(National Yellow Rice Wine Quality Supervision and Testing Center, Shaoxing 312071, China)

2(School of Agriculture and Food Science, Zhejiang Forestry University, Hangzhou 311300, China)

ABSTRACT The objective of this study was to investigate formaldehyde content in yellow rice wine. The formaldehyde content of 20 kinds of yellow rice wine were determined according to “Method for analysis of hygienic standard fermented wines (GB/T5009.49—2003)”. The result indicated that formaldehyde contents were $0.43 \sim 1.47 \text{ mg/L}$ in yellow rice wines, and were not affected by the origin and the category. The formaldehyde in the yellow rice wines was produced naturally in production process (fermentative process), and at low concentration, could not cause the harm to the human health.

Key words yellow rice wine, formaldehyde, food safety

信
息
窗

RPC 推出含有 30%再生料的 PET 果汁瓶

现在 RPC Containers Llantrisant 正在生产含有 30%消费后再生(PCR)成分的标准聚酯果汁瓶。PRC 公司生产的含有 30%消费后再生成分的瓶子质量与使用了 100%原始聚酯材料的产品完全相同, 因此将这种产品作为标准推向市场的合适时机已经出现。这反映出塑料包装领域对再生成分不断增长的需求。

下一个挑战是将消费后再生成分的百分比提高到 50%。设定这个目标可归因于一台新设备——单阶段聚酯处理机的安装。Aoki 350 是第 8 台被 PRC 公司购买的同类设备, 它使生产现场 Aoki 设备的总数量上升至 24 台。

英一公司拥有世界首家再生食品级聚酯瓶厂

位于英国艾塞克斯郡达格南市的世界首家食品级聚酯瓶/高密度聚乙烯瓶再生厂于 2008 年 6 月 27 日正式开业。这家工厂第一年可再生 35 000t 包括牛奶瓶和软饮料瓶在内的塑料瓶, 使它们转变成用于新包装的再生原材料。向该工厂购买再生食品级塑料的第一批客户有可口可乐公司、马克斯思班塞(Marks & Spencer)、南帕克(Nampak)塑料欧洲公司和 SoloCup 欧洲公司。在这之前还没有可将瓶子再生成为塑料食品包装的设施。现在包装业和消费者正以一种全新的目光看待再生塑料。它们不再是废物, 而是珍贵的资源。