

固态发酵醋生产中铅的关键控制点研究

徐清萍, 尧俊英, 纵伟

(郑州轻工业学院食品与生物工程学院, 河南郑州 450001)

摘要: 研究固态发酵食醋生产过程中铅的迁移转化规律, 确定食醋生产过程中铅的关键控制点。分别采用 Tessier 连续提取法和有机滤膜过滤法研究固液相中铅的初级形态及变化。采用原子吸收光谱法测定样品中的铅含量。结果表明液相中的铅主要以可溶态铅为主, 醋酸发酵阶段液相中铅含量的增加主要与固相中蛋白结合态铅及草酸铅的迁移转化有关。加工与陈酿过程所使用设备的材质是影响食醋铅含量的主要因素。醋醅对铅有较强的吸附力, 因此对液相中的铅含量具有调控作用。食醋生产过程: 制醅、发酵、煎煮及陈酿影响液相中可沉淀物含量, 而液相可沉淀物具有富集铅的作用。通过本研究表明改进设备材质、采用铅离子吸附剂及分离除去醋液沉淀将是控制食醋中铅含量的有效措施。

关键词: 原子吸收光谱法; 重金属; 吸附; 铅; 食醋; 迁移; 转化

文章编号: 1673-9078(2015)8-171-176

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.8.028

Studies on the Critical Control Points of Lead in Solid-state Fermentation Vinegar Production

XU Qing-ping, YAO Jun-ying, ZONG Wei

(School of Food and Biological Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: This study aims to explore the key points of lead control in solid-state fermentation vinegar production during the study of migration rules of lead. The Tessier sequential extraction method and organic membrane filtration methods were employed to investigate the changes in lead speciation in solid or liquid phase, respectively. Atomic absorption spectrometry method was adopted to determine the lead content. The increasing of lead content in solid phase during acetic acid fermentation was caused by the migration and transformation of lead-protein complexes and lead oxalate in vinegar. Equipment material used during processing or storage was the major influencing factor of lead content in vinegar. Lead in vinegar was regulated by vinegar due to the strong adsorption of lead ion by vinegar. The content of precipitable material in liquid phase was influenced by vinegar production process, including mixing with bran and rice husk, fermentation, boiling sterilization, and storage. And lead can be enriched in precipitable material. Lead content in vinegar may be reduced by improving production equipment materials, using lead ion adsorbents and removing the vinegar precipitation.

Key words: atomic absorption spectrometry; heavy metals; adsorption; lead; vinegar; migration; transformation

食醋因含有许多有益健康的成分, 如川穹嗪、黄酮、酚类、类黑精等^[1-2]而日益受到人们的关注。但食醋也是一种铅含量相对较高的食品之一, GB 2719-2003 (食醋卫生标准) 规定食醋中铅含量为 1 mg/L 以下。据估计人体内大约 70% 的铅来自食品和饮料, 因此必须采取措施控制铅的摄入量。在已禁止使用含铅汽油的国家, 公众受到铅污染的最常规途径就是摄入铅污染的食物和水^[3]。加工、贮藏、流通等多个环节能引起食醋重金属积累, 残留的农药、金属容器污染和环境污染都能导致食醋中产生有毒金属^[4]。在我国,

收稿日期: 2014-09-12

项目基金: 河南省高等学校青年骨干教师资助计划 (2010GGJS-112)

作者简介: 徐清萍 (1975-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品生物技术

与生物化工

大米是酿醋的主要原料之一, 据调查约有 28% 的商品大米铅含量超标^[5], 原料污染必然会引起食醋的污染。

目前已有多种技术用于食醋中重金属铅的检测分析, 如原子吸收光谱(ABS)、氢化物原子荧光法、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[6]、扇形磁场电磁双聚焦电感耦合等离子体质谱(ICP-SF-MS)^[7]、电位溶出分析法、溶出计时电位法(SCP)^[8]等。但目前关于食醋中铅的形态研究很少, 尚未有关于在食醋发酵过程中铅的存在形态方面的研究及铅的迁移转化研究。据相关文献^[9]及前期本研究室对不同品种食醋中的铅含量分析, 固态发酵食醋中铅含量往往高于液态发酵食醋。虽然各种固态发酵食醋所选用的原料种类、产地、工艺存在着一定的差别, 其产品存在着一定的同质性^[9]。因此, 研究铅在某一固态发酵食醋生产过程

中的迁移变化,具有一定的代表性。

重金属铅的活性、毒性、迁移能力等与其化学形态有关。植物体内重金属的化学形态分析一般采用类似于土壤中重金属形态分组的逐级提取法,即以不同的溶剂按一定顺序依次提取。本文采用类似的方法对食醋生产过程中固相中铅的初级形态进行分离。对铅的初级形态分析,旨在考察该成分的溶解情况。对于食醋的固态发酵工艺而言,物料在醋酸发酵过程中呈固态,该过程中所取的固相样品即为醋醅。醋醅主要由填充料(如麸皮、稻壳)及少量未发酵完全的米渣组成。醋酸发酵结束后,采用水浸泡、淋洗醋醅即可获得食醋,因此食醋中的铅与醋醅中的可提取态铅密切相关。本文对固态发酵醋发酵过程中铅的含量及初级形态变化进行检测分析,探讨生产过程中铅的迁移变化规律,有利于明确固态发酵食醋中铅的来源途径,为食醋生产过程中铅含量的控制提供依据。

1 材料与方 法

1.1 原 料

1.1.1 醋 样

醋样取自国内一家大型食醋企业,酿醋主料为大米,生产工艺流程如下:

原料预处理→拌曲、淀粉酶、糖化酶→糖化→酒化→成品(酒醅)→制醅→醋酸发酵(翻醅)→封醅→陈酿→淋醋→煎醋(煮沸灭菌)→成品

分别对该生产过程不同发酵阶段的液相及固相样品取样。液相样品取自以下阶段:酒精发酵、醋酸发酵中期、醋酸发酵末期、淋醋、煎醋、两年陈酿醋。固相样品取自以下阶段的醋醅:醋酸发酵初期、醋酸发酵中期、醋酸发酵末期、封醅初、封醅末及淋醋后醋糟。不同产地醋样,市售。

1.1.2 主要试剂

铅标准储液(1000 mg/L),国家标准物质研究中心; HNO_3 , H_2O_2 , 市售国产优级纯。

1.1.3 主要仪器设备

Speedware MWS-3+微波消解仪,德国 Berghof 公司; AA 240FS 型火焰-石墨炉原子吸收分光光度计,美国瓦里安公司。

1.2 方 法

1.2.1 液相中各初级形态铅的分离

液相中不同初级形态铅的分离方法如图 1 所示。取各个发酵阶段的液相样品(3组平行样)各 200 mL, 5000 r/min 离心 10 min, 得到上清液和沉淀。将上清

液用 0.45 μm 有机滤膜过滤,分别测定发酵各阶段液相中总铅及滤液(可溶态铅)、滤膜上(悬浮态铅)和沉淀中的铅含量。

1.2.2 固相中各形态铅的分级提取

参考宛翠秀^[10]的方法对固相中各形态铅进行提取。取各个发酵阶段的固相样品(醋醅或醋糟),干燥至恒重,粉碎,过 100 目筛。称取 10 g, 分别加入 65 mL 的提取剂,放入 35 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温培养箱振荡。15 h 后换用 45 mL 新鲜提取剂提取,以后每隔 3 h 换一次,再进行 2 次(45 mL/次)。合并 4 次的提取液,浓缩后各加 5 mL HNO_3 和 2 mL H_2O_2 , 消解至溶液澄清透明,用超纯水定容到 10 mL 容量瓶,测定样品中铅含量。按极性的升高依次进行下列浸提^[10]:

(1) 80% 乙醇,提取以硝酸铅、氯化铅为主的无机物及氨基酸铅等(F_{EtOH})。

(2) 去离子水,提取水溶性有机酸铅,磷酸二氢铅 $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 等(F_{W})。

(3) 5% 氯化钠溶液,提取以果胶酸铅、与蛋白质呈结合态或吸着态的铅等(F_{NaCl})。

(4) 2% 醋酸,提取磷酸氢铅 PbHPO_4 、磷酸铅 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 等难溶于水的磷酸盐(F_{HAc})。

(5) 0.6 mol/L 盐酸,提取草酸铅等(F_{HCl})。

其中, F_{EtOH} 、 F_{W} 、 F_{NaCl} 、 F_{HAc} 、 F_{HCl} 分别表示依次采用上述五种试剂提取后获得的不同形态的铅,即乙醇提取态铅、水提取态铅、氯化钠提取态铅、醋酸提取态铅和盐酸提取态铅。

1.2.3 液态样品的前处理

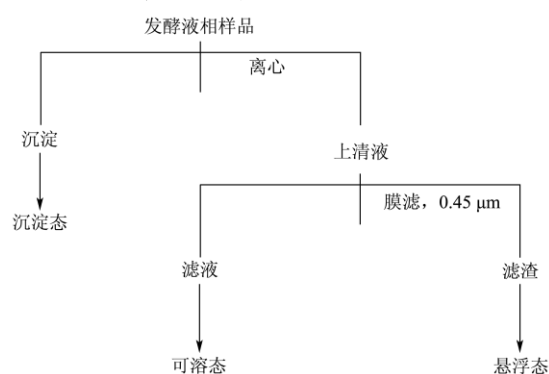


图 1 发酵液相中铅初级形态的分离

Fig.1 Primary speciation of lead in liquid phase during fermentation

取 2 mL 液相样品于微波消解罐中,加入 5 mL HNO_3 , 30 min 后加入 2 mL H_2O_2 , 采用 Speedware MWS-3+微波消解仪按消解程序^[11]进行微波消解,消解至澄清透明。将消解后样品用超纯水定容,0.45 μm 有机滤膜过滤。测定铅含量(mg/L),同时采用超纯水代替样品,按同样步骤处理后做空白样。

1.2.4 固态样品的前处理

取发酵过程各阶段固相样品,干燥至恒重,粉碎,过 100 目筛。称取约 0.3 g 于消解罐中,加入 5 mL HNO₃, 30 min 后加入 2 mL H₂O₂,微波消解至澄清透明^[11],将消解后样品用超纯水定容,0.45 μm 有机滤膜过滤。采用原子吸收光谱法测定铅含量 (mg/L),同时采用超纯水代替样品,按同样步骤处理后做空白样。

1.2.5 铅含量的测定方法

样品铅含量较高时采用火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 测定,样品铅含量较低无法采用火焰原子吸收光谱准确测定时采用石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS) 测定。

火焰原子吸收光谱法 (FAAS) 测定条件: 波长 217 nm; 灯电流 10.0 mA; 狭缝 1.0 nm; 空气流量 13.5 L/min; 乙炔气流量 2.00 L/min。FAAS 法测定标准曲线拟合方程: $C = 41.46A - 0.15$, $r = 0.9952$, 其中 C: 铅质量浓度, mg/L; A: 铅吸光度。

石墨炉原子吸收光谱法 (GFAAS) 测定条件: 波长 283.8 nm; 灯电流 11.0 mA; 狭缝 0.5 nm; 空气流量 0.3 L/min; 干燥温度 120 °C; 灰化温度 450 °C; 原子化温度 1800 °C。GFAAS 法测定铅标准曲线拟合方程: $C = 208.33A - 0.833$, $r = 0.9977$, 其中 C: 铅质量浓度, μg/L; A: 铅吸光度。

将按 1.2.3 或 1.2.4 所述制备好的样品适当稀释定容后,测定吸光度,用标准曲线法计算铅的含量。

1.2.6 总酸 (以醋酸计) 的测定

按 GB/T5009.41-1996 第四章检验测定。

1.2.7 统计分析

论文中的结果均以 $\bar{x} \pm s$ (n=3) 表示。数据统计采用微软 Excel 2007 中添加 XLSTAT 2010 分析。

2 结果与讨论

2.1 固相中铅的初级形态及其迁移变化

将不同发酵阶段固相烘干后,对其中的总铅及各形态铅含量进行测定,结果如图 2 所示。由图 2a 不同发酵阶段固相总铅含量变化曲线可见,不同发酵阶段固相 (干醋醅及醋糟) 中的总铅含量较高,在醋酸发酵初期固相中总铅含量达到 1.45 mg/kg。从其变化趋势看,固相中总铅含量在醋酸发酵期呈下降趋势,在封醅陈酿期略有上升。醋醅主要由麸皮、稻壳及未发酵完全的米渣组成。根据查燕等^[12]对污染稻麦籽实中铅含量的分析表明,与其他部位相比,麸皮、稻壳易富集铅。从铅在污染稻麦籽实中的结合形态看^[12],铅

主要呈现与蛋白质结合的形态。食醋发酵过程中,液化糖化、酒精发酵阶段主要涉及原料中淀粉的转化,未发酵完全的蛋白等成分则以米渣的形式残留下来。由于麸皮、稻壳、米渣均为铅易富集的部位,可能导致干醋醅中铅含量较高。

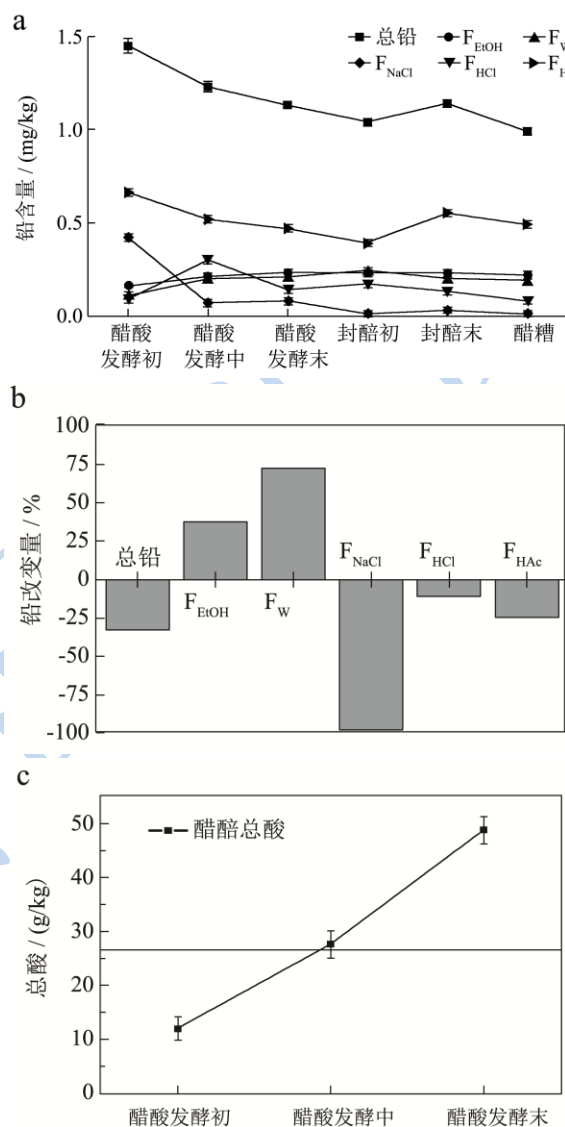


图 2 发酵过程中固相中各形态铅及总酸的变化

Fig.2 Changes of different lead speciation and total acid in solid phase during fermentation

注: F_{EtOH}: 乙醇提取态铅; F_W: 水提取态铅; F_{NaCl}: NaCl 提取态铅; F_{HAc}: 醋酸提取态铅; F_{HCl}: 盐酸提取态铅; a 固相中各形态铅在发酵过程中的变化; b 醋糟中各形态铅的变化 (与醋酸发酵初期固相中各形态铅含量相比); c 醋酸发酵阶段醋醅总酸变化。

由图 2a 固相中不同形态铅在发酵过程中含量变化曲线可见,醋酸发酵初期,固相中各形态铅以盐酸提取态铅 F_{HCl} (草酸铅等) 和 NaCl 提取态铅 F_{NaCl} (蛋白结合态或吸着态铅等) 为主 (图 2a), 含量依次为

$F_{HCl} > F_{NaCl} > F_{EtOH} > F_W > F_{HAc}$ 。其中 F_{HCl} 达到 0.66 mg/kg, 占醋醅可提取态铅含量的 45%; 其次为 F_{NaCl} , 占醋醅总铅含量的 30%; 乙醇提取态铅 F_{EtOH} 、去离子水提取态铅 F_W 、醋酸提取态铅 F_{HAc} 所占比例相对较小, 三者之和约为 25%。在醋酸发酵初期至醋酸发酵中期, 随着酸度逐渐增加 (图 2c), 固相中 F_{NaCl} 和 F_{HCl} 急剧下降, 而 F_{HAc} 、 F_{EtOH} 、 F_W 含量增加。醋酸发酵末期后转变为 F_{HCl} 为主, 封醅陈酿期及醋糟中各极性提取铅含量依次为 $F_{HCl} > F_{EtOH} > F_W > F_{HAc} > F_{NaCl}$ 。众所周知, 醋酸发酵期, 主要存在着如下的生化反应: $CH_3CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3CH_2COOH + H_2O$ 。酒精逐渐转化为醋酸, 同时生成水。随着发酵时间延长, 酸度增加, 醋醅中水分含量增加, 固相中的部分铅离子迁移至液相中, 导致固相中的总铅含量随发酵的进行呈下降趋势。

图 2b 所示为与醋酸发酵初期固相 (醋醅) 中铅含量相比, 淋醋后固相 (醋糟) 中各极性提取态铅含量的变化。

$$\text{铅改变量} / \% = C_{vr} / C_{vp} \times 100$$

注: C_{vr} : 淋醋后固相 (醋糟) 中总铅或各形态铅含量 (mg/kg); C_{vp} : 醋醅中总铅或各形态铅含量 (mg/kg); C_{vp} : 醋酸发酵初期固

由图 2b 可见, 与醋酸发酵初期固相中各形态铅含量相比, 降低幅度最显著的为 F_{NaCl} 部分, 降低了 98%, 其次为 F_{HAc} 。固相中铅含量增加幅度最显著的是 F_W , 与醋酸发酵初期相比, 提高了 72%, 其次为 F_{EtOH} 。从各形态铅在醋酸发酵过程中的变化趋势分析, 固相中蛋白结合态或吸着态铅转化为氨基酸态铅、可溶性有机酸铅等其他形态铅是导致醋醅中铅形态变化的主要原因。随着醋酸发酵的进行, 醋醅中蛋白质逐渐水解, 醋酸、各种有机酸、氨基酸含量逐渐增加。因此固相中蛋白质结合态铅、草酸铅等, 随着发酵的进行逐渐转变为水溶性有机酸铅、氨基酸铅等。

发酵过程中酸度的增加可间接影响醋醅中的铅含量。如图 2a 所示, 固相中 F_{HCl} (草酸铅等) 在醋酸发酵期呈下降趋势, F_{HAc} (磷酸氢铅、磷酸铅等) 在醋酸发酵后期含量降低。由于铅盐的溶解度受酸度的影响, 因此酸度增加有利于提高草酸铅在液相中的溶解度, 促进固相中的草酸铅向液相中迁移; 有机酸可与固相中难溶的磷酸氢铅、磷酸铅形成络合物, 可提高难溶铅盐在液相中的溶解度增加。其次, 酸度高会腐蚀含铅设备或容器等, 引起醋醅铅污染。生产所用设备、材质会影响产品中的铅含量, 如食品保藏加工时使用的釉陶器, 可能导致食品中铅、镉污染, 这与关

于铅在食醋发酵过程中变化的研究结果一致。目前多数食醋生产在醋酸发酵、封醅陈酿时采用水泥池发酵和封醅陈酿, 内设管道、阀门等多为不锈钢材质。不锈钢是靠其表面形成的一层极薄而坚固细密的稳定的防护膜防止氧原子的渗入氧化。长时间与酸接触等会使这种薄膜遭到破坏, 金属表面受到不断地锈蚀。与封醅初相比, 封醅末醋醅中总铅含量上升 (图 2a); 由于封醅陈酿期, 醋醅酸度较高, 且无外源物质的加入, 说明由于酸对陈酿容器产生一定腐蚀作用, 导致设备容器中的微量铅迁移至醋醅。这意味着陈酿时所选用的设备材质对醋铅含量有着明显的影响, 通过改进设备材质可降低醋铅含量。考察封醅期固相中各形态铅的变化, 发现与其他形态铅相比, F_{HCl} 急剧上升, 说明外源铅和/或其他形态的铅转化为草酸铅等形态, 可推测封醅陈酿期所接触设备、管道、阀门等中的铅由于酸腐蚀而主要迁移转化为盐酸提取态铅 (草酸铅等)。

2.2 液相中铅的初级形态及其变化

对不同发酵阶段的液相铅含量分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可见, 与其他阶段相比, 酒样中铅含量最低, 为 0.12 mg/L。液相中的总铅、可溶态铅含量随醋酸发酵时间延长而增大, 在淋醋时达到最大, 煎煮及陈酿时降低。大米是酿醋常用主料, 根据喻凤香等^[13]对我国 6 个主稻作区 120 份代表性稻谷样品中铅含量分析, 精米铅含量较高的约为 0.32 mg/kg, 平均铅含量达到 0.12 mg/kg。原料大米铅污染, 必然会引起以其为原料的其他产品污染。

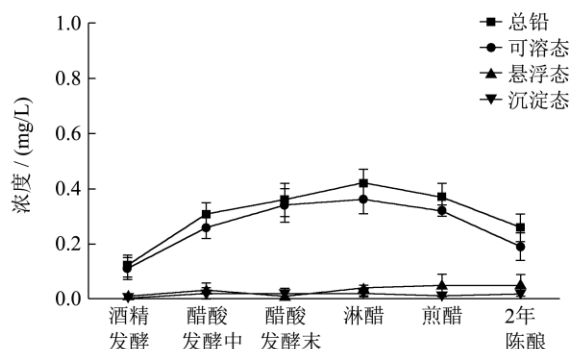


图 3 液相中不同形态铅含量变化

Fig.3 Changes of different lead speciation in liquid phase

与酒样铅含量相比, 液相中铅含量在醋酸发酵中期急剧上升为 0.31 mg/L, 到醋酸发酵末期液相总铅含量增加了 0.24 mg/L, 而固相可提取态总铅含量比醋酸发酵初期降低了 0.32 mg/kg (图 2a), 说明醋酸发酵期间固相中的铅可迁移至液相之中。对比淋醋前与淋醋后固相、液相中总铅含量变化, 淋醋后固相醋糟中可

提取态总铅降低了 0.16 mg/kg (图 2a), 液相醋液总铅含量达到最高为 0.42 mg/L (图 3), 说明淋醋时固相中的部分铅迁移至醋液当中。由此可见, 液相中总铅含量的升高与固相中总铅含量的降低密切相关。

由固相中各形态铅变化曲线(图 2)、液相中铅含量变化曲线(图 3)的变化趋势可见, 发酵过程中液相中的铅含量主要与固相中铅的迁移转化有关。首先, 由图 2 可见, 蛋白质结合态铅(F_{NaCl})在发酵过程中随着酸度的增加呈明显下降趋势。与醋酸发酵初期相比, 醋酸发酵末期固相中 F_{NaCl} 降低了 0.35 mg/kg, 而其他形态的铅(F_{EtOH} 、 F_w 、 F_{HAc}) 总共增加了 0.22 mg/kg, 说明随着发酵的进行蛋白质结合态铅逐渐转化为氨基酸态、有机酸态等其他形态的铅, 液相中铅含量的增加与固相中蛋白结合态铅的迁移转化相关。其次, 与发酵初期固相中各初级形态铅含量相比(图 2b), 除 F_{NaCl} 外, 醋糟中只有 F_{HCl} 、 F_{HAc} 的含量是减少的。这说明淋醋时, 醋醅中的部分草酸铅, $Pb(H_2PO_4)_2$ 、 $PbHPO_4$ 、 $Pb_3(PO_4)_2$ 等也随之迁移至醋液中。由于经过长期发酵, 醋醅中生成大量乙酸、乳酸及一定量的草酸、丙酮酸、柠檬酸、琥珀酸等有机酸。醋酸等有机酸可增加草酸铅的溶解度, 而一些有机酸则可与难溶的磷酸铅盐形成络合物, 增加其溶解度。因此, 发酵过程中液相中的铅含量变化与固相中草酸铅、 $Pb(H_2PO_4)_2$ 、 $PbHPO_4$ 、 $Pb_3(PO_4)_2$ 的迁移转化相关。第三, 对比封醅末醋醅和淋醋后醋糟中各极性铅含量, 淋醋时醋醅中各形态铅都有所下降, 其中降低幅度最大的为 F_{HCl} , 其次为 F_{HAc} 。说明淋醋时迁移至醋液中铅以盐酸提取态铅、醋酸提取态铅为主。第四, F_{EtOH} 、 F_w 在醋酸发酵初期略有上升, 此后变化幅度较小(图 2a); 与淋醋前醋醅相比, 淋醋后醋糟中 F_{EtOH} 、 F_w 的降低量均远低于 F_{HCl} 、 F_{HAc} 。因此, 醋醅中无机铅、氨基酸铅、水溶性有机酸铅含量极低, 并只有极少量迁移至醋液中。

食醋中较高的铅含量与长时间发酵及设备、管道受酸腐蚀密切相关。醋醅主要由酒液、填充料组成, 酒精发酵后酒液中铅含量为 0.12 mg/kg。通常, 醋醅含酒液按 55%~65% (m/m) 计, 采用 1.5 倍体积水淋醋时, 1 kg 醋醅最多迁移至醋液中总铅含量为: (干醋醅可提取态铅减少量 $mg/kg \times$ 干醋醅质量分数 + 酒液总铅 $mg/kg \times$ 酒液质量分数) \times 醋醅质量 $kg /$ 醋液体积 $L = (0.31-0.34) mg/L$ 。由图 3 可见, 实际测定淋醋后醋液铅含量为 0.42 mg/L, 说明除醋醅外, 淋醋过程中所添加辅料/和或所用设备的材质中可能含有一定量的铅, 由于醋液酸度较大, 随之腐蚀而迁移至醋液当中。由于固相中的铅可迁移至液相, 所以封醅陈酿期间醋

醅中铅含量的增加(图 2a) 也间接表明醋液中的铅可能与设备腐蚀有关。

醋酸发酵期是铅由固相迁移至液相的主要阶段, 但经检测发现固相中 F_{EtOH} (氨基酸铅等)、 F_w (有机酸铅等) 在醋酸发酵期反而有所增加(图 2a), 说明固相对铅离子具有一定的吸附作用。据相关研究报道, 富含半纤维素、纤维素和木质素等成分的稻壳^[4]和麸皮对铅离子具有吸附作用, 而稻壳、麸皮是固相的主要组成部分。与淋醋前相比, 经发酵后固相中蛋白、淀粉含量降低, 粗纤维含量较高; F_{EtOH} (氨基酸铅等)、 F_w (有机酸铅等) 含量变化不大(图 2a); 总铅含量降低了 0.13 mg/kg, 仅约占淋醋前固相总铅含量的 12%, 证实固相对各极性提取态铅的结合力或吸附力较强, 淋醋仅能使固相中的少量铅迁移至醋液中。固相对醋液中铅离子浓度应具有一定的调节作用。

考察液相中各形态铅在食醋生产中变化, 结果如图 3 所示。由图 3 可见, 从各发酵阶段液相中铅的初级形态看, 醋铅主要以可溶态存在, 悬浮态和沉淀态所占比例较低。其中, 在煎煮(煮沸灭菌)及陈酿时液相中总铅及可溶态铅含量降低, 悬浮态铅含量上升。食醋生产过程中由于原料发酵不彻底, 淀粉利用率不高, 单宁、铁离子、氧化酶的存在, 操作不当等多种原因会导致醋液混浊、生成沉淀。煎煮及陈酿可加速沉淀的形成, 导致醋液中可溶态铅随沉淀的形成而转化为不溶态铅。因此, 通过煎煮及陈酿有利于降低醋液可溶态铅及总铅含量。

2.3 液相中可沉淀物含量及可沉淀物中铅含量的变化

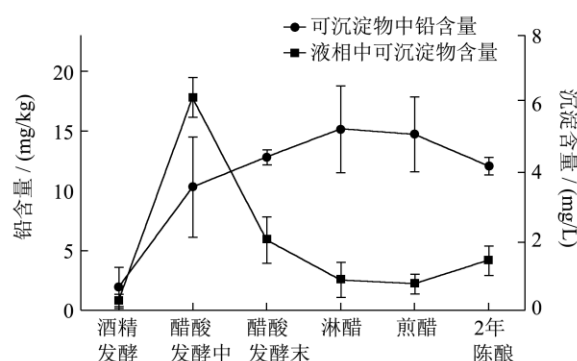


图 4 液相中可沉淀物及可沉淀物中铅含量变化

Fig.4 Changes of lead content in precipitable material

测定不同生产阶段液相中可沉淀物含量, 并将可沉淀物分离、干燥后, 测定可沉淀物中铅含量, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, 酒样中可沉淀物含量最低。麸皮、稻壳的加入导致醋酸发酵时液相中的可沉淀物

含量上升。此后随着发酵进行,大分子淀粉、蛋白分解为低分子物质,液相中可沉淀物含量又逐渐降低,而后通过煎煮,液相中可沉淀物含量降低至最低。陈酿期间醋液中仍进行着一定的缓慢的生化反应、美拉德反应,导致可沉淀物含量随着陈酿时间的延长又有所上升。煎煮后与煎煮前相比,液相中可沉淀态铅含量略有下降。由此可见,制醅、发酵、煎煮、陈酿等食醋生产操作对液相中可沉淀物含量具有影响作用。

自醋酸发酵开始,可沉淀物中铅含量与液相中的可沉淀物含量存在着一定的负相关性(图4)。酒精发酵阶段,未发酵完全的米渣主要由蛋白组成,经测定其中铅含量达到1.94 mg/kg,而酒样中的铅含量远低于米渣,这与查燕等^[12]关于稻米中Pb主要以蛋白结合的形态存在的结论一致,说明酒精发酵时大米中的铅会富集于米渣蛋白中,这也意味着酒样中的铅污染只有部分来源于原料污染。除原料外,酒样中的铅还应与酒精发酵所用辅料和设备材质有关。随着发酵时间延长,液相中可沉淀物的含量降低,可沉淀物中铅含量却逐渐上升,这意味着可沉淀物中淀粉、蛋白等大分子物质的分解导致了可沉淀物中铅的富集。可沉淀物中铅含量在淋醋时达到最高,在陈酿时略有下降。虽然从悬浮态和沉淀态铅所占比例看,此两种形态的铅不是液相中铅的主要构成形态。但从液相可沉淀物中的铅含量看,可沉淀物中铅含量还是比较高的,如2年陈酿醋样,醋液中沉淀态铅含量为0.02 mg/L,但可沉淀物中的铅含量达到12.08 mg/kg。由此推测,食醋生产中通过选择合适的过滤和澄清操作,可降低醋铅含量。食醋装瓶后至食用前也是一个陈酿过程,时间越长瓶中的沉淀越多,由于沉淀物中铅含量较高,不宜食用。

3 结论

通过对铅在固态发酵食醋生产过程中的迁移变化研究,表明醋铅污染主要来源于生产加工,尤其是与醋酸发酵和淋醋阶段所用原料、辅料及所用设备的材质有关。食醋中的铅以可溶态为主,主要与固相中蛋白结合态铅的迁移转化有关,其次为草酸铅。醋醅对水溶性铅离子具有较强的吸附力,对醋液中铅离子具有一定的调节作用。通过研究表明,控制原料质量,改进食醋生产所用设备的材质,采取有效措施吸附铅离子或过滤去除含铅沉淀等措施,有利于控制食醋中的铅含量。

参考文献

[1] XU Qing-ping, TAO Wen-yi, Ao Zong-hua. Antioxidant

activity of vinegar melanoidins [J]. Food Chemistry, 2007, 102(3): 841-849

[2] Xu Wei, Xu Qing-ping, Chen Jing-hua, et al. Ligustrazine formation in zhenjiang aromatic vinegar: changes during fermentation and storing process [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2011, 91(9): 1612-1617

[3] Ndung'u K, Hibdon S, Flegal AR. Determination of lead in vinegar by ICP-MS and GFAAS: evaluation of different sample preparation procedures [C] // inaugural conference on southern and eastern africa network of analytical chemists (SENAC). Gaborone, BULGARIA. Talanta, 2004, 64(1): 258-263

[4] Ndung'u Kuria, Hibdon Sharon, Véron Alain, et al. Lead isotopes reveal different sources of lead in balsamic and other vinegars [J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(14): 2754-2760

[5] 王国莉.商品大米中Cd、Pb、Cr的污染状况及健康风险评价[J].基因组学与应用生物学,2012,31(3):295-302

WANG Guo-li. Evaluation of the pollution and health risk caused by Cd, Pb and Cr in rice samples from open markets [J]. Genomics and Applied Biology, 2012, 31(3): 295-302

[6] Bayazit Arzu Akpınar, Turan Murat Ali, Ersan Lutfiye Yılmaz, et al. Inductively coupled plasma optical-emission spectroscopy determination of major and minor elements in vinegar [J]. Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca, 2010, 38(3): 64-68

[7] Fu Liang, Nie Xi-du, Xie Hua-lin, et al. Rapid multi-element analysis of Chinese vinegar by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. European Food Research and Technology, 2013, 237(5): 795-800

[8] Saei-Dehkordi S Siavash, Fallah Aziz A, Ghafari Ehsan. Determination of lead, cadmium, copper, and zinc content in commercial iranian vinegars using stripping chronopotentiometry [J]. Food Analytical Methods, 2012, 5(4): 767-773

[9] 陈燕清,倪永年,舒红英.基于无机元素的含量判别食醋的种类和品牌方法研究[J].光谱学与光谱分析,2009,29(10): 2860-2863

CHEN Yan-qing, NI Yong-nian, SHU Hong-ying. Research on discrimination method of vinegar varieties and brands based on the content of inorganic elements [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(10): 2860-2863

[10] 宛翠秀.茶叶中铅的初级形态分布[J].佳木斯大学学报(自然科学版),2012,30(5):798-800

WAN Cui-xiu. Primary speciation analysis of lead in tea [J].

- Journal of Jiamusi University (Natural Science Edition), 2012, 30(5): 798-800
- [11] 徐清萍,孟君,张艳丽.食醋生产过程中铁、锌、铜的迁移变化[J].现代食品科技,2014,30(9):199-204
- XU Qing-ping, MENG Jun, ZHANG Yan-li. Migration of iron, zinc and copper in vinegar production [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(9): 199-204
- [12] 查燕,杨居荣,刘虹,等.污染稻麦籽实中镉和铅的分布及其存在形态[J].北京师范大学学报(自然科学版),2000,36(2): 268-273
- ZHA Yan, YANG Ju-rong, LIU Hong, et al. Distribution and existing forms of cadmium and lead in polluted seeds of rice and wheat [J]. Journal of Beijing Normal University (Natural Science), 2000, 36(2): 268-273
- [13] 喻凤香,林亲录,陈煦.我国主稻作区稻谷镉和铅含量及其分布特征[J].生态与农村环境学报,2013,29(1):24-28
- YU Feng-xiang, LIN Qin-lu, CHEN Xu. Contents and distributions of cadmium and lead in rice from main rice cultivation areas in China [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2013, 29(1): 24-28
- [14] Hu Guohua, Huang Shaohua, Chen Hao, et al. Binding of four heavy metals to hemicelluloses from rice bran [J]. Food Research International, 2010, 43(1): 203-206