

食醋生产过程中铁、锌、铜的迁移变化

徐清萍, 孟君, 张艳丽

(郑州轻工业学院食品与生物工程学院, 河南郑州 450001)

摘要: 本文研究了食醋发酵过程中铁、锌、铜的产生途径及影响因素。采用原子吸收分光光度法对镇江香醋不同发酵阶段液相、固相中的铁、锌、铜含量变化进行分析。结果表明铁、锌、铜在发酵各阶段液相中主要以可溶态存在, 沉淀的形成对 Fe、Zn、Cu 具有富集作用。随着发酵的进行, 发酵设备、管道由于长期受醋酸、有机酸等的腐蚀使铁、锌、铜游离和在发酵生产过程中添加了含有铁、锌、铜的辅料, 是醋醅中铁、锌、铜含量上升的主要因素。醋中铁主要来源于醋酸发酵和封醅陈酿阶段, 在淋醋时铁浓度达到最高, 59.69 mg/L。醋中的锌、铜主要来源于酒精发酵阶段, 浓度分别达到 18.12 mg/L 和 0.60 mg/L。由于醋醅对铁、锌、铜元素具有强吸附力, 醋醅对醋液中的金属元素浓度具有一定的调控作用。通过本研究表明改进设备材质、采用合理的过滤措施及在发酵过程中使用金属离子吸附剂将是控制食醋中金属含量的有效措施。

关键词: 原子吸收光谱法; 微量金属; 吸附; 食醋; 迁移

文章编号: 1673-9078(2014)9-199-204

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2014.09.033

Change in Iron, Zinc, and Copper Concentrations during Vinegar Production

XU Qing-ping, MENG Jun, ZHANG Yan-li

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

Abstract: Iron-, zinc- and copper-producing pathways and factors influencing vinegar fermentation were examined in this study. Iron, zinc, and copper content at different stages of fermentation during the production of Zhenjiang fragrant vinegar were analyzed using atomic absorption spectrometry. The results showed that these three minerals were mainly present in the soluble state in the liquid phase during various stages of fermentation and were enriched due to precipitate formation. The key factors that influenced the increase in the mineral content in vinegar fermentative substrates originated from corrosion of the fermentation equipment or pipes due to long-term exposure to acetic acid and organic acid, as well as from materials containing iron, zinc, and copper, which might be added during the fermentation process. Iron was introduced into the process mainly at the acetic acid fermentation stage and during sealing for maturation. Furthermore, iron concentration reached highest levels, of 59.69 mg/L at the leaching stage during vinegar production. In addition, alcohol fermentation was the main stage for enrichment of zinc and copper, where their concentrations in vinegar reached 18.12 mg/L and 0.60 mg/L, respectively. The fermentative substrates for vinegar had a strong ability to absorb elemental iron, zinc, and copper, thus contributing regulatory effects on the metal concentration in vinegar. The results indicate that the metal content during vinegar production could be controlled by improving the quality of equipment, optimizing filtering methods, or use of metal ion adsorbents.

Key words: atomic absorption spectrometry; trace metals; adsorption; vinegar; migration

食醋是世界范围内广泛使用的调味品, 基本发酵过程经过三个步骤, 即淀粉糖化、酒精发酵和醋酸发酵。但中国与欧美食醋存在一定差异, 首先酿醋原料不同, 中国食醋主要以大米、糯米、高粱、麸皮等为原料, 而欧洲食醋主要以酒、苹果、果汁、麦芽、蜂蜜、乙醇为原料^[1]。其次发酵工艺不同, 如在欧洲,

收稿日期: 2014-04-04

基金项目: 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

酒醋工业化生产主要采用深层半连续发酵, Frings 醋酸发酵罐式是使用最广泛的反应器^[2]。在中国, 传统食醋如镇江香醋、山西陈醋、四川麸醋等都是采用固态发酵法生产。

由于所用原料的多样性, 食醋中除含有丰富的有机酸、氨基酸、川穹素^[3]、类黑精、黄酮、酚类化合物, 通常还含有多种与人类健康密切相关的微量元素。微量元素是人体内的重要元素, 主要参与人体内大多数代谢过程。到目前为止, 铁、铜、锌等已被确认为与人体健康和生命有关的必需微量元素, 每种微量元

素都有其特殊的生理功能^[4]。食醋中的微量元素还可作为鉴别地理标志保护醋的特征指标之一,用于区别不同种类的食醋^[5]。对食醋中特定元素的分析通常是由于过量食用时会对人体产生毒性。如 Cu 和 Zn,在低浓度时对人体必需元素,过量时具有潜在毒性。因此研究食醋生产过程中 Fe、Zn、Cu 等元素的迁移变化对实现食醋产品中相应金属的有效控制具有重要意义。

食醋中的金属元素可能来源于自然界和人为因素。由于金属离子能促进氧化还原反应,导致酒或醋褐变、浑浊、产生涩味。如 Cu、Fe 和 Zn 等会导致酒、醋浑浊,香气及味道的改变^[6-7],因此酒、醋中金属元素的组成对产品的质量具有明显的影响。目前已有许多关于食醋中微量元素的分析检测方法的研究,如原子吸收光谱(ABS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、扇形磁场电磁双聚焦电感耦合等离子体质谱(ICP-SF-MS)、溶出计时电位法(SCP)等已被研究应用于食醋中大量元素和微量元素的分析。然而关于 Fe、Zn、Cu 等在发酵过程中的迁移变化的研究较少。在本文主要对 Fe、Zn、Cu 在镇江香醋生产过程中的迁移变化进行研究。金属元素在镇江香醋发酵过程中的迁移变化对明确金属元素在其他食醋生产中的迁移变化规律,及实现食醋中金属元素的控制具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 原料

1.1.1 醋样

分别对镇江香醋生产过程不同发酵阶段的液相及固相取样。液相样品取自以下阶段:酒精发酵、过构(醋酸发酵中期)、露底(醋酸发酵末期)、淋醋、煎醋(即将成品)、两年陈酿醋。固相样品取自以下阶段的醋醅:打酒(醋酸发酵初期)、过构、露底、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

Fe、Zn、Cu 标准储液(1000 mg/L),国家标准物质研究中心;HNO₃, H₂O₂,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 Fe、Zn、Cu 初级形态分离方法

液相中各元素初级形态分级方法如图 1 所示。取各个发酵阶段的液相样品(3 组平行样)消解后分别直接测定 Fe、Zn、Cu 各元素总含量。取 200 mL 样品,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。分别测定液相中 Fe、Zn、Cu 各元素总含量,及滤液(可溶态)、膜上(悬浮态)和沉淀中各元素含量。



图 1 液相中不同元素初级形态的分离

Fig.1 Separation of the primary form of various elements in liquid phase

1.2.2 液相中 Fe、Zn、Cu 含量的测定

取各个发酵阶段的液体样品 2 mL 于微波消解罐中,加入 5 mL HNO₃, 30 min 后加入 2 mL H₂O₂,采用 Speedware MWS-3+微波消解仪(德国 Berghof 公司)按消解程序(表 1)进行微波消解,消解至澄清透明。将消解后样品定容,用 0.45 μm 有机滤膜过滤。采用 AA 240FS 型火焰原子吸收分光光度计(美国瓦里安)测定 Fe、Zn、Cu 含量(mg/L),同时做空白样。测定各元素的仪器工作条件如表 2 所示。

表 1 液相样品微波消解程序

Table 1 Pre-set process for microwave digestion of liquid samples

消解程序	温度/°C	压力/Pa	时间/min
Step1	140	5×10 ⁵	8
Step2	150	11×10 ⁵	4
Step3	170	21×10 ⁵	4

表 2 原子吸收光谱测定 Fe、Zn、Cu 条件

Table 2 AAS instrumental working parameters for Fe, Zn and Cu

元素	Cu				
	波长/nm	灯电流/mA	狭缝/nm	空气流量/(L/min)	乙炔气流量/(L/min)
Fe	248.3	10.0	0.2	13.50	2.00
Zn	213.9	10.0	1.0	13.50	2.00
Cu	324.8	10.0	0.5	13.50	2.00

1.2.3 固相中 Fe、Zn、Cu 含量的测定

取不同发酵阶段中固相样品,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, 采用 Speedware MWS-3+微波消解仪(德国 Berghof 公司)按消解程序(表 3)进行微波消解,消解至澄清透明,将消解后样品定容,用 0.45 μm 有机滤膜过滤。采用 AA 240FS 型火焰原子吸收分光光度计(美国瓦里安)测定各元素含量(mg/L),同时做空白样。

表 3 固相样品微波消解程序

Table 3 Pre-set process for microwave digestion of solid samples

消解程序	T/°C	Slope/min	Time/min
Step 1	170	2	5
Step 2	190	5	15
Step 3	100	1	10

1.2.4 标准曲线

采用上述方法测定样品中 Fe, Zn, Cu 含量。C: 各元素质量浓度; A: 各元素吸光度。采用新合理进行标准曲线拟合,表 4 所示为各元素的标准拟合曲线。

表 4 Fe, Zn 和 Cu 的回归方程及相关系数

Table 4 Regression equations and correlation coefficients for Fe,

Zn and Cu		
元素	回归方程	相关系数
Cu	$C = \frac{A}{-0.9548A^2 + 0.0062A + 0.2019}$	1.0000
Zn	$C = \frac{A}{-1.1807A^2 + 0.9022A + 0.7526}$	0.9999
Fe	$C = \frac{A}{-0.3285A^2 + 0.0203A + 0.0318}$	0.9999

1.2.5 统计分析

论文中的结果均为平均值(三样品)±SD。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 铁元素在发酵过程中的迁移变化

铁对食醋的影响是双方面的,一方面食醋中的铁离子能与酚类化合物反应导致浑浊,甚至严重改变食醋产品的外观、色泽^[8]。另一方面,铁是血红蛋白的组成成分,在发展中国家,大约 50% 的青少年和 56% 的妇女属于缺铁人群,缺铁会引起缺血及其他不良结果,如损伤认知功能、体力和智力。因此对食醋生产过程中铁元素的控制具有重要意义。铁在食物内有两种存在形式,血红素铁和非血红素铁,非血红素铁主要以三价铁与蛋白质和有机酸结合成络合物,三价铁被还原成二价铁后才能被吸收。本文未对食醋中铁的存在价态进行分析,对食醋中 Fe 元素对人体健康的正

确评估尚需在确定其价态的基础上。

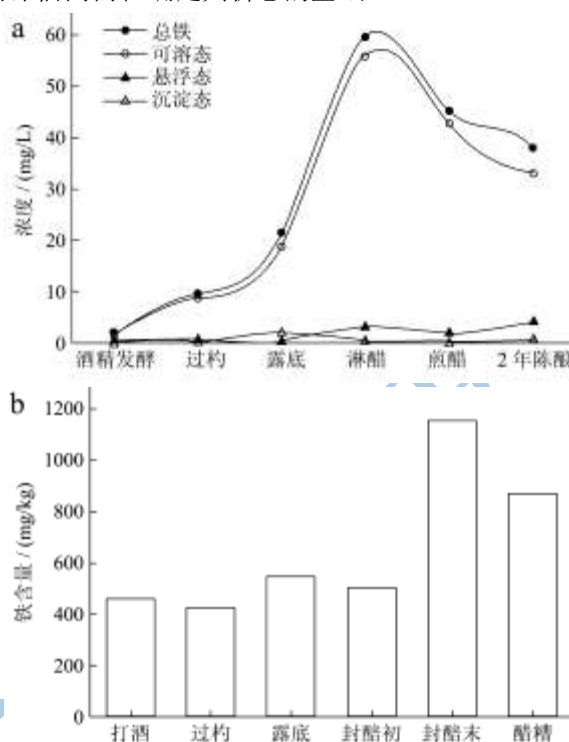


图 1 铁元素在发酵过程中的变化

Fig.1 Changes of iron during fermentation

注: a: 液相中铁元素的变化, b: 固相中铁元素的变化。

醋液中 Fe 含量的增加与填充料砻糠、麸皮的使用有关。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,同时产生水。醋酸发酵初期(过杓)和封醋期,产生的液相量太少或生产所限,没有对此两阶段液相取样分析。由图 1a 可见,酒精发酵阶段酒样中总铁含量较低,仅为 0.79 mg/L,主要以可溶态铁存在,少量以悬浮态形式存在,说明食醋中的铁主要以生物利用度较高的形态存在。

液相中的总铁、可溶态铁含量在醋酸发酵期明显上升。由图 1 可见,固相中铁含量远高于与液相中铁含量。与酒精发酵阶段相比,过杓时液相中铁含量增加,而过杓时醋醅中总铁比打酒时低,说明醋酸发酵初期填充料的使用是液相铁含量增加的主要来源之一。

食醋发酵过程中使用的含铁材质是引起醋醅铁含量改变的关键因素。随着醋酸发酵时间延长,醋醅中酸度增加,发酵过程中所用设备、管道腐蚀,可导致材质中的部分金属元素溶出、迁移至醋液中。由图 1 可见,与过杓时相比,液相与固相中的铁含量在露底时均有所增加,表明所接触设备材质中的铁离子会迁移至醋液。封醋陈酿期间,并无外源性物质的加入,醋醅中总铁含量却急剧增加,进一步表明陈酿时所接

触的含铁材质是引起醋醅铁含量改变的主要因素。这与前期 González-Rodríguez^[8]的研究结果相一致,即食醋中的铁污染主要来源与生产过程中含铁材质的使用有关。食醋在低 pH 下对铁具有较强的腐蚀性,根据 Aaron^[9]等的研究,将铁棒置于醋瓶中室温下放置 90 d,醋中铁浓度高达 7,720 mg/L。因此,在高酸度时含铁容器或设备中铁很容易迁移至醋或醋醅中。

液相中铁含量的升高与固相中铁含量的降低相关。随着发酵的进行,醋醅中湿度增加,导致固相中铁迁移至液相中。固相中的铁含量在封醅末达到最高值,淋醋后总铁含量急剧下降。同时,液相中铁含量在淋醋后达到最高,为 59.69 mg/L。这些结果均表明淋醋时醋醅中部分铁离子迁移至醋液中。由图 Fig.1b 可见,醋糟中铁含量要高于醋酸发酵期及封醅初期醋醅中的铁含量,表明填充料麸皮、砉糠对铁离子具有较强的吸附力或结合力,从而降低了铁到醋液中的迁移率。煎煮和贮存陈放可以降低醋液中的铁含量 (Fig.1a),贮存可促进沉淀的形成,部分铁离子随之沉淀,因此醋液中的不溶态铁含量随贮存时间延长而增加。

2.2 锌元素在发酵过程中的迁移变化

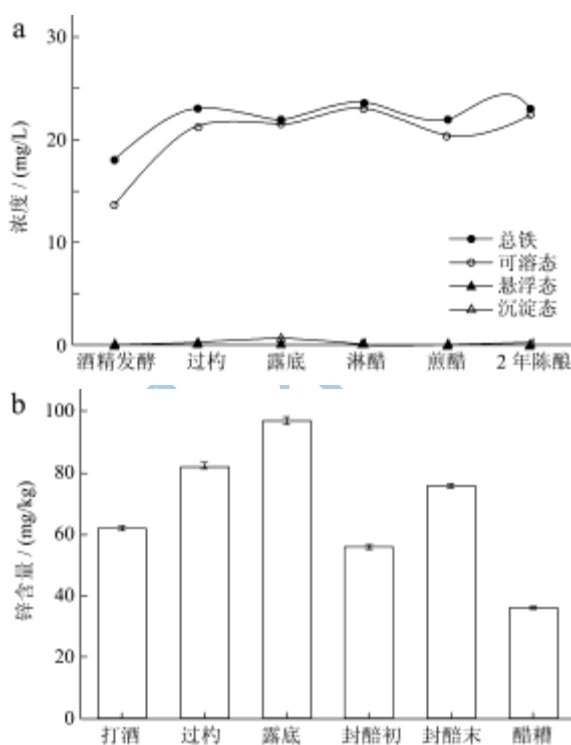


图2 锌元素在发酵过程中的变化

Fig.2 Changes of zinc during fermentation

注: a: 液相中锌元素的变化, b: 固相中锌元素的变化。

醋液中的锌元素主要产生于酒精发酵阶段。由图 2 可见,酒精发酵阶段总锌含量较高达到 18 mg/L,主

要以可溶态存在。醋酸发酵中期总锌及可溶态锌含量达到最高,分别为 24.78 mg/L 和 21.32 mg/L。液相中的各形态锌含量在酒精发酵阶段后变化幅度较小,表明酒精发酵阶段所用材质及原料是醋液锌元素的主要来源。

醋醅对醋液中的锌含量具有调节控制作用。如图 2b 所示,醋醅中总锌含量在醋酸发酵阶段和封醅陈酿阶段均随着时间延长呈上升趋势,说明在这两个时期锌的迁移与加入的其他含锌原材料和/或所接触设备、发酵容器有关。淋醋后醋糟中总锌含量明显降低,而淋醋后所获醋液中总锌含量增加,说明在浸泡、淋醋时部分锌由醋醅迁移至醋液。由图 2 可见,在发酵各阶段固相中锌含量远高于液相,由于醋醅对锌离子具有较强的吸附作用,醋液中的锌含量变化不大。

煎煮及陈酿对醋液中总锌含量的变化影响较小。从各发酵阶段液相中锌的存在形态看,主要以可溶态锌存在,悬浮态和沉淀态在各发酵阶段液相中含量均较低。可沉淀物中总锌含量很高,经测定各阶段可沉淀物总锌含量均在 135 mg/kg 以上,说明发酵过程中液相样品中部分锌被沉淀吸附,但由于可沉淀物在液相中所占比例较低,影响不显著。

2.3 液相中沉淀态 Fe、Zn 的变化

液相中可沉淀物随发酵时间延长含量逐渐降低。由图 3 可见,酒样中可沉淀物含量最低,过杓时液相中可沉淀物含量最高,说明麸皮、稻壳的加入与醋酸发酵时液相中的可沉淀物含量增加有关。此后随着发酵进行,大分子淀粉、蛋白分解为低分子物质,因此液相中可沉淀物含量逐渐降低,煎煮后醋液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贮存时间的延长又有所上升。

醋酸发酵期,可沉淀物中 Fe、Zn 含量随液相中可沉淀物的降低而增加,露底时液相中 Fe、Zn 含量达到最高。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 Fe、Zn 的富集。金属离子 Fe、Zn 易与蛋白等结合形成沉淀,而煎煮具有促进沉淀形成,使醋液澄清的作用。由图 3 可见,煎煮后醋液中的可沉淀物中的 Fe、Zn 含量均降低。虽然醋液中可沉淀物含量并不是很高,液相中可沉淀物具有较高的 Fe、Zn 含量,如 2 年陈酿醋样,醋液中沉淀态铅含量为 0.0174 mg/L,但可沉淀物(干燥物)中的 Fe、Zn 含量分别达到 431.69 mg/kg、154.42 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,可降低醋液中金属元素的含量。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, 由于金属元素会富集至沉淀物中, 导致金属元素含量过高, 不宜食用。

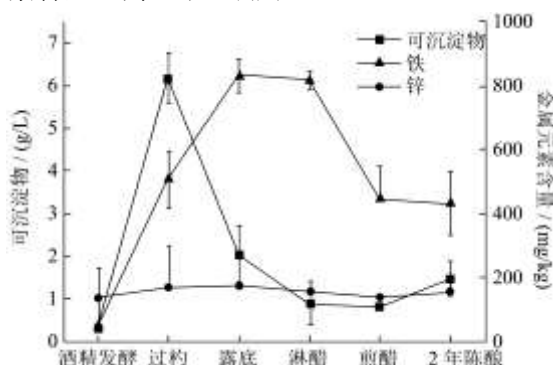


图3 沉淀物中 Fe、Zn 元素的变化

Fig.3 Changes of iron and zinc in precipitation

2.4 铜元素在发酵过程中的迁移变化

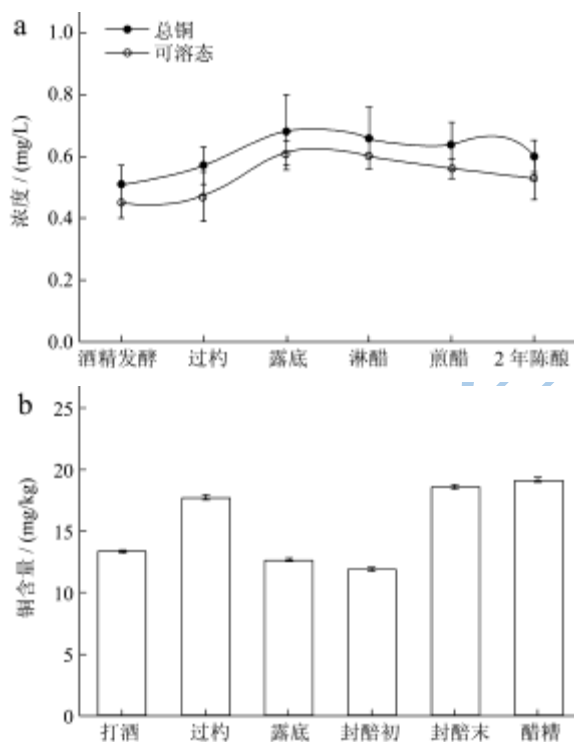


图4 铜元素在发酵过程中的变化

Fig.4 Changes of copper during fermentation

注: a: 液相中铜元素变化, b: 固相中铜元素变化。

醋液中的铜元素主要产生于酒精发酵阶段。根据 Ibanez 等的研究结果, 酒中的金属元素有多种来源途径, 包括原材料、酿造、工艺类型、设备、装瓶、老化/存储, 和掺假^[9]。食醋发酵同样需经过酒精发酵阶段, 因此食醋中金属元素的来源可能类似于酒精饮料。由图 3 可见, 与 Fe、Zn 相比, 各生产阶段液相中铜元素含量非常低。液相中的 Cu 在酒精发酵阶段达到 0.50 mg/L, 此后在发酵过程中变化有一定幅度增减,

但变化不是很显著。液相中的 Cu 主要以可溶态存在。

醋酸发酵阶段, 液相中铜含量的改变与固相中铜含量的改变相关。由图 4 可见, 醋酸发酵中末期, 液相中铜元素含量增加, 而固相中铜元素含量降低。结果表明随发酵时间延长, 固相(醋醅)中部分铜离子迁移至液相中。

醋醅对铜元素的强吸附力是维持发酵过程中液相铜离子在较低浓度的主要原因。由图 4 可见, 醋醅中总铜含量在醋酸发酵初期及封醅陈酿期增加, 在封醅末达到 18.57 mg/kg。与淋醋前相比, 淋醋后醋糟中总铜含量无显著变化; 淋醋后醋液中总铜含量降低, 这些表明醋醅对铜元素的吸附力较强。虽然在固态发酵过程中加入的其他原材料和发酵设备、管道含有微量的铜元素, 但由于醋醅的吸附作用, 而很少迁移至醋液当中。在煎醋环节, 由于无醋醅的吸附作用, 煎煮设备中少量铜可迁移至醋液中导致总铜含量略有增加(如图 4 所示)。

2.5 不同产地食醋 Fe、Zn、Cu 含量比较

表 4 所示为不同产地食醋中 Fe、Zn、Cu 含量。虽然不同的食醋在所用原材料、产地、工艺过程等方面存在着一定的差异, 固态发酵食醋在金属离子的含量方面存在着一定的同质性^[9]。固态发酵食醋中的金属元素含量往往高于液态发酵食醋。固态发酵食醋与液态发酵食醋主要区别有两方面。首先, 固态发酵过程使用了填充料; 其次, 固态发酵食醋的生产周期比液态发酵长。生产周期长导致醋液与设备管道长期接触, 因此, 所用设备管道的材质对固态发酵的影响更明显。目前除醋酸发酵阶段及封醅陈酿阶段多采用水泥池发酵和封醅陈酿, 不锈钢、玻璃钢材质设备陆续引进食醋的发酵生产, 如酒精发酵罐、醋酸发酵阶段所用翻醅机, 淋醋喷头、淋醋所用管道等多为不锈钢材质。不锈钢是靠其表面形成的一层极薄而坚固细密的、稳定的保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。由表 4 可见, 固态发酵食醋中的铁、锌含量均远高于液态发酵食醋。

近年来, 世界各国展开了关于食醋重金属含量的研究。Saei-Dehkordi 等^[10]对伊朗食醋中的 Zn、Cu 等元素含量进行了分析, 表明苹果醋 Cu 含量最高, 为 186.47 ng/mL, 陈醋中 Zn 含量最高, 为 1,528 ng/mL; 土耳其陈醋中 Cu、Zn 的平均含量为 110 ng/mL, 20 ng/mL; 西班牙苹果醋中 Cu、Zn 的含量分别为 570 ng/mL、250 ng/mL。与其他国家报道相比, 我国固态发酵食醋中锌含量远高于报道文献, 铜含量略高于文

献, 如表 4 所示。国际食品法典委员会 (Codex Alimentarius 2000)、土耳其食品法 (Turkish Food Codex 2002) 及伊朗相关法规中, (Cu+Zn) 的限量标准均为 10 mg/L^[10]。Cu、Zn 是人体必需的微量元素, 但摄入量过高会有毒副作用。人体缺乏铜会引起贫血、血管张力减退、精神性运动障碍、骨质疏松等; 但如过剩, 会引起肝硬化、腹泻、呕吐、运动障碍和知觉神经障碍。锌是人体生长发育、神经、生殖遗传、免疫内分泌等重要生理过程中必不可少的物质, 人体缺乏锌会导致生长发育障碍、性发育障碍与性功能低下、味觉及嗅觉障碍、免疫功能减退等^[11]; 但过量锌可导致呕吐和胃肠刺激。尽管过量摄入铁、铜、锌等必需微量元素时, 会对人体造成一定的危害, 但目前我国并未对食醋中的铁、锌、铜含量进行限定。2010 年 5 月, 卫生部公开征求废止《食品中锌限量卫生标准》等三项标准意见中指出我国居民膳食铜的摄入充足, 膳食铁、锌的摄入不足, 且膳食锌、铜、铁的摄入量均低于安全限量标准, 我国居民膳食不存在锌、铜、铁的食用安全问题。锌的每日最大耐受量 (PMTDI) 为 0.3~1 mg/(kg bw), 铜的 PMTDI 值为 0.8 mg/(kg bw)。就食醋中的铁、锌、铜含量看, 日常食醋的摄入量并不会引起人体铁、锌、铜含量的超标。但食醋中的铁、锌、铜对其品质、风味有一定的影响。根据相关文献报道及表 4 结果, 表明与其他国家食醋相比, 较高含量的 Fe 及 Zn 元素是固态发酵食醋特征之一。多数固态发酵食醋的 Fe、Zn、Cu 的含量分别在 16 mg/L, 3 mg/L, 0.26 mg/L 以上, 这可能是我国传统酿造食醋在装瓶保存期易形成沉淀的主要原因之一。

表 4 不同食醋中 Fe、Zn、Cu 元素含量

Table 4 Contents of iron, zinc and copper in different origins of vinegar

样品	Fe/(mg/L)	Cu/(mg/L)	Zn/(mg/L)
固态醋1(江苏)	36.78±0.72	0.43±0.02	22.15±1.36
固态醋2(江苏)	37.96±0.29	0.60±0.10	22.48±2.5
固态醋3(江苏)	41.49±2.36	0.69±0.16	16.52±2.71
固态醋4(山西)	37.40±0.25	0.34±0.02	7.46±0.33
固态醋5(山西)	17.98±0.31	0.45±0.06	4.41±0.05
固态醋6(山西)	53.64±4.28	0.26±0.01	11.59±0.58
固态醋7(河南)	16.80±0.18	0.45±0.07	2.95±0.21
固态醋8(河南)	38.25±0.45	0.52±0.05	16.58±0.33
液态醋1(江苏)	1.615±0.02	0.28±0.02	0.92±0.02

3 结论

固态发酵食醋中 Fe、Zn 元素含量远高于液态发酵食醋。食醋发酵过程所用设备及管道材质是食醋中

Fe 元素的主要来源。发酵过程所用设备及管道材质和/或在发酵生产过程中所用原辅材料是食醋中 Zn 和 Cu 元素的主要来源。食醋中的 Zn、Cu 元素主要产生自酒精发酵阶段, Fe 主要产生自醋酸发酵和封醅陈酿阶段。醋醅对 Fe、Zn、Cu 具有较强的吸附能力, 从而对避免食醋金属元素污染起到一定的防治作用。通过本文研究, 表明改进设备材质、采用合理的过滤措施及在发酵过程中使用金属离子吸附剂将是控制食醋中金属离子含量的有效措施。

参考文献

- [1] 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
- [2] FREGAPANE Giuseppe, RUBIO-FERNÁNDEZ Hipólito, SALVADOR María Desamparados. Continuous production of wine vinegar in bubble column reactors of up to 60-litre capacity [J]. *European Food Research and Technology*, 2003, 216(1): 63-67
- [3] XU Wei, XU Qingping, CHEN Jinhua, 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
- [4] WINDISCH W. Interaction of chemical species with biological regulation of the metabolism of essential trace elements [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 372(3): 421-425
- [5] 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
- [6] 徐清萍. 食醋生产技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008
XU Qing-ping. *Vinegar production technology* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008
- [7] TARIBA Blanka. Metals in wine-impact on wine quality and health outcomes [J]. *Biological Trace Element Research*, 2011, 144(1-3): 143-156
- [8] GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ J, PÉREZ-JUAN P, LUQUE DE CASTRO MD. Sequential spectrophotometric determination of methanol and iron in vinegar by a flow injection-pervaporation method [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 374(1): 120-125
- [9] BRANDOLINI V, TEDESCHI P, CAPECE A, et al. *Saccharomyces Cerevisiae* wine strains differing in copper resistance exhibit different capability to reduce copper content

- in wine [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2002, 18(6): 499-503
- [10] 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
- [11] 苗敬芝,董玉玮,耿治飞.灵芝和金针菇混和发酵提高锌产量的工艺研究[J].现代食品科技,2013,29(2):287-290,382
- MIAO Jing-zhi, DONG Yu-wei, Geng Zhi-fei. Mixed fermentation of *G.lucidum* XinZhi and *Flammulina velutipes* for high-yield zinc production [J]. Modem Food Science and Technology, 2013, 29(2): 287-290, 382

现代食品科技