

白酒中甲醇、甲醛、氰化物和金属离子的研究进展

张明赞^{1,2}, 何腊平^{2,3*}, 张义明^{1,4}

(1. 贵州省发酵工程与生物制药重点实验室, 贵阳 550025; 2. 贵州大学酿酒与食品工程学院, 贵阳 550025;
3. 贵州省农畜产品贮藏与加工重点实验室, 贵阳 550025; 4. 贵州工业职业技术学院, 贵阳 550025)

摘要: 白酒中物质成分比较复杂, 白酒中的微量成分因其在酒体中的作用而备受关注。这些微量成分中一类对白酒品质、香气形成起着关键作用, 另一类却对白酒品质起到破坏作用, 甚至危害饮酒者身体健康。为更好地提升白酒品质提供参考, 本文对白酒成分中的甲醇、甲醛、氰化物和金属离子这些成分的检测方法、来源和控制措施的研究进展进行了综述。对于白酒中这些微量有害成分的研究主要包括检测方法的研究和改进, 这可以更精确的确定白酒中微量有害成分的含量。白酒中的甲醇来源于含果胶质多的原料, 甲醛来源于发酵过程和非酶氧化作用下生成, 氰化物主要来自于原料, 而金属离子则来自原料、设备和酿造用水。了解这些物质的来源后, 其控制方法研究重点集中在如何经济有效降低这些物质含量, 截止目前取得了一些突破性进展。

关键词: 白酒; 甲醇; 甲醛; 氰化物; 金属离子; 控制措施

Research progress of methanol, formaldehyde, cyanide and metal ions in Chinese liquor

ZHANG Ming-Zan^{1,2}, HE La-Ping^{2,3*}, ZHANG Yi-Ming^{1,4}

(1. *Guizhou Key Laboratory of Fermentation Engineering and Biopharmacy, Guiyang 550025, China*; 2. *School of Liquor and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China*; 3. *Key Laboratory of Agricultural and Animal Products Store & Processing of Guizhou Province, Guiyang 550025, China*; 4. *Guizhou Industry Polytechnic College, Guiyang 550025, China*)

ABSTRACT: Material compositions in Chinese liquor are complicated. At present, many scholars are concerned about these trace components in Chinese liquor because of their function in Chinese liquor. Some components can play a key role in liquor quality and aroma formation, other kinds have broken effect on liquor quality, even endanger people's health. In this article, analysis method, origin and control measures of some harmful substances including methanol, formaldehyde, cyanide and metal ions in Chinese liquor were reviewed, so as to provide a reference for improving the liquor quality. The studies about these trace harmful components in liquor mainly include the research and improvement of the detection method, which can be more accurate to determine the content of harmful components in liquor. The methanol in liquor derives from the raw materials which contain pectin substance and formaldehyde derives from the fermentation process and the non enzymatic oxidation process. The main source of cyanide is raw materials, while the metal ions derive from raw materials, equipment and brewing water. After understand the sources of these substances, the control methods of the research

基金项目: 国家自然科学基金项目(21062004)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (21062004)

*通讯作者: 何腊平, 博士, 教授, 主要研究方向为发酵工程/生物催化与生物转化。E-mail: helaping@163.com

*Corresponding author: HE La-Ping, Professor, School of Liquor and Food Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China. E-mail: helaping@163.com

are focused on how to reduce these substances economically and effectively, and some breakthrough about this study has been made so far.

KEY WORDS: Chinese liquor; methanol; formaldehyde; cyanide; metal ion; control measure

1 引言

白酒的主要成分是水 and 乙醇, 约占白酒的 99%, 其他微量成分约占全部的 1%。这些微量成分包括多元醇、甲醛、醛类、酸类、酯类、氰化物等^[1]。这些物质中有些是微量香气成分, 如多元醇、酯类等, 此类物质在白酒中虽然含量较低, 但决定了白酒的口味及香型。有一些成分对人体的健康起到一定的促进作用, 目前有很多研究人员正在研究这些香气成分, 如胡光源等^[2]应用正相色谱技术串联气相色谱-质谱法检测董酒中萜烯类化合物, 鉴定出多达 52 种萜烯类化合物。一些有害成分在白酒生产酿造过程中也会进入到酒体中, 如农残、甲醇、醛类、杂醇油和重金属等^[3]。这些微量成分如杂醇、甲醛等对人体起到危害作用, 研究这些危害成分的种类、来源以及控制至关重要。

2 白酒中有害物质及其检测方法研究

2.1 白酒中的甲醇成分

甲醇是一种麻醉性比较强的液体, 纯粹的甲醇为无色液体, 沸点 64.7 °C, 它能无限地溶于酒精和水中。甲醇饮用后不会氧化变成二氧化碳被排出, 而是在体内积蓄, 对中枢神经有抑制作用, 尤其对视网膜神经的损害难以恢复。甲醇在人体内代谢产生的氧化物为甲酸和甲醛, 毒性更大, 甲酸比甲醇的毒性大 6 倍, 甲醛的毒性比甲酸大 30 倍。所以甲醇的毒性很大, 甲醇饮用过量会引起双目失明, 严重者导致死亡, 甲醇对人体的致死量为 143 mg/kg 体质量^[4]。甲醇氧化的速度为 25 mL/(kg·h), 故饮用少量的甲醇也会引起慢性中毒, 如头晕、头痛、视力模糊和耳鸣。

在白酒中甲醇的含量有明确的指标: 以谷类为原料者, 不得超过 0.04 g/100 mL; 以薯干及代用品为原料者, 不得超过 0.12 g/100 mL^[5]。目前国家规定的白酒中甲醇测定的标准方法有品红亚硫酸法(分光光度法)和气相色谱法, 这两种方法都需要在较好的实验室条件下进行, 两种方法相比较各有其优缺点。碱性品红亚硫酸比色法优点是检测, 成本低, 但操作繁琐、耗时长^[6]。气相色谱法虽然费用大, 但其快速、高效、准确^[7], 其检测白酒中甲醇含量的精密度和灵敏度可通过改善检测条件而进一步提高^[8]

2.2 白酒中甲醛成分

甲醛为无色可燃性气体, 有辛辣窒息臭味, 对粘膜有强烈刺激性。甲醛的熔点为-118 °C, 沸点为-19.5 °C, 其沸点较甲醇低, 2006 年, 甲醛被国际癌症研究机构

(International Agency for Research on Cancer, IARC)确认为 I 类致癌物^[9]。2009 年, IARC 报道甲醛与白血病和鼻咽癌有关^[10]。美国环境保护局(US Environment Protection Agency, US EPA)规定了甲醛的每日可接受摄入量(acceptable daily intake, ADI)为 0.2 mg/kg^[11]。国际化学品安全规划(International Programme on Chemical Safety, IPCS)建议产品中甲醛的容许浓度(tolerable concentration, TC)为 2.6 mg/L^[12]。

目前, 测定酒中微量甲醛的标准方法主要有乙酰丙酮比色法和 4-氨基-3-联氨-5-巯基-1-2-4-三氮杂茂(AHMT)分光光度法。另外, 已有不少研究报道了采用高效液相色谱法和气相色谱法衍生后检测食品、空气等样品中的甲醛含量^[13-15]。朱梦旭等^[16]利用 O-(2,3,4,5,6-五氟苄基)羟胺(PFBHA)衍生与顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用技术检测我国馏分酒、不同年份产原酒和成品白酒中甲醛, 发现白酒固态蒸馏过程中甲醛呈现先下降后上升再下降的趋势, 这种方法使得检测限和定量限更低, 更方便快捷。

2.3 白酒中的氰化物成分

氰化物在自然界中广泛存在, 植物中的氰化物通常与糖分子结合, 并以含氰糖苷形式存在^[17]。氰化物有剧毒, 进入人体使人中毒时, 轻则导致流涎、呕吐、腹泻、气促; 重则导致呼吸困难, 全身抽搐, 昏迷, 在几分钟至两小时内死亡。食品安全国家标准 GB 2757-2012 规定白酒氰化物限量小于 4.8 mg/L(以 60% vol 酒精度计)^[18], 并规定测量食品中氰化物的方法为异烟酸-吡啶酮光度法和紫外可见分光光度计法, 但一些研究者通常利用荧光法、顶空气相色谱法、化学发光测定法、金属配位剂衍生-高效液相色谱法、流动注射在线蒸馏法等测定白酒中氰化物的含量。平付军等^[19]改进了异烟酸-吡啶酮法测定酒中氰化物的方法, 提高了检测的精密度和准确度。阎冠洲等^[20]建立了顶空气相色谱法测量白酒中的氰化物, 该方法采用灵敏度更高的 ECD 检测器, 灵敏度高、检测速度快。胡明燕等^[21]建立了苦味酸试纸定性检测白酒中氰化物的方法, 消除酒精含量的干扰, 此方法的建立可以对大批量白酒中的氰化物含量进行筛选, 大大提高了白酒中氰化物的检测效率, 在实际检验工作中具有非常重要的意义。

2.4 白酒中的金属离子成分

白酒中除了含有丰富的有机成分外, 还含有一些无机成分, 在这些无机成分中, 金属离子占有重要地位。对于这些金属离子的研究, 将有助于提高白酒的品质。白酒中的这些金属离子主要有钙、镁、铁、锰、铅等^[22], 这些金

属大多以离子状态存在于酒中。这些金属离子中有一些对酒的品质起到有益的作用,例如 Ca^{2+} 能促进曲中酶的产生与溶出, Ca^{2+} 能使 α -淀粉酶不易破坏。王伟等^[23]在金属离子对白酒中酸和酯变化规律的影响研究中指出,适量的金属离子能够加快白酒老熟。但大部分金属离子对白酒品质及饮酒者的身体健康有很大的破坏作用,例如铜离子、锌离子过量时,具有收敛性苦味;铅离子、锰离子、锌离子、汞离子等更是对人体健康带来威胁,在食品安全国家标准 GB 2757-2012 虽然只对铅有明确的限量规定,但在食品安全国家标准 GB 2762-2012 食品中污染物限量中都有着严格要求^[24]。

目前对于白酒中金属离子成分的研究主要集中在分析检测上,在国家标准中^[25]检测铅离子的方法有石墨炉原子吸收光谱法、氢化物原子荧光光谱法、火焰原子吸收光谱法,二硫腙比色法和单扫描极谱法。国外一些研究学者也对于酒类中的金属离子做了大量研究,主要集中在分析葡萄酒酒体中的金属离子上。Isabel 等^[26]通过电感耦合等离子体发射光谱方法分析了葡萄酒样品的 11 种金属元素含量,比较了干法灰化、湿法消解和去酒精蒸发 3 种方法对金属元素测定的影响。Wiliam 等^[27]通过 FAAS 测定了巴西红葡萄酒中 10 种金属元素,其结果与 ICP-MS 方法完全一致,通过主成分分析结果发现 K、Mn、Rb 和 Sr 元素为其代表元素。

3 白酒中有害物质成分来源

3.1 白酒中甲醇的来源

酒中的甲醇来源于含果胶质多的原料,如薯干、柿、枣等,它们中含有很多的果胶、木质素、半纤维等物质,经水解及发酵后能分解甲烷基而产生甲醇。在白酒的生产过程、蒸馏过程中自然会产生甲醇、乙醇和其他有机物质,由于甲醇和乙醇的沸点接近(分别在 $64.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $78.3\text{ }^{\circ}\text{C}$),很难分离^[28,29]。所以,白酒中不可避免地含有一定量的甲醇。

3.2 白酒中甲醛的来源

白酒中的甲醛一般来源于两个方面。一是发酵过程中产生;另一个是甲醇会在非酶氧化作用下生成甲醛。对于白酒中甲醛含量的检测方法目前研究比较多,但是对与白酒中甲醛的产生机制及来源途径研究相对比较少。Panosyan 等^[30]发现,法国白兰地中的甲醇浓度会随着贮存时间的增加而减少,甲醇会在非酶氧化作用下生成甲醛。

3.3 白酒中氰化物的来源

在植物中,氰化物通常与糖分子结合,并以含氰糖苷形式存在,比如:木薯、水果的核中通常含有氰化物或含氰糖苷。白酒中的氰化物主要来自于原料,如木薯中的苦味木薯和甜味木薯,野生植物中的橡子、土茯苓等。原料

中含有的氰苷类在生产过程中会水解生成氢氰酸,可随蒸馏液流出。酒发酵过程中酒醅中氰化物含量也直接影响白酒中氰化物含量。崔战友等^[31]采用水提取酒醅中氰化物,提取液经溴水衍生后,采用动态顶空进样技术结合 GC-ECD 进行酒醅中氰化物检测。

3.4 白酒中金属离子的来源

白酒中金属离子的来源可以分为几个方面,一是酿酒原料高粱、大米、糯米、玉米、小麦等,这些原料中都含有相当数量的金属离子;二是蒸馏设备,白酒在蒸馏过程肯定会接触一些金属设备,必然会带入一定量的金属离子;三是白酒存储过程,一些存储酒的设备是金属设备,在存储过程中会有一些金属离子进入白酒中。另外,白酒生产中的用水也会直接将金属元素带入酒中,影响酒中金属元素的含量。白酒中的金属离子几乎都是外源进入白酒酒体中的。

4 白酒中有害物质成分控制

4.1 白酒中甲醇的控制方法

目前,工业上常用的去除酒中甲醇的方法为:(1)甲醇主要产生在制酒过程的蒸煮阶段,在高压下果胶质水解成为甲醇。因此可控制蒸煮压力和增加排气次数减少甲醇的产生。(2)利用甲醇的蒸馏特性降低甲醇含量。甲醇的沸点为 $64.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,乙醇为 $78.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在水含量较低或没有水存在时,甲醇易挥发;若含有大量水时,由于分子力作用(氢键力作用),甲醇比乙醇难挥发。所以在蒸馏操作时,可排出一部分甲醇。利用甲醇在高浓度时易分解的特点,尽可能提高接酒温度^[32]。另外,应避免使用含果胶质较多的原料生产,因为原料中的果胶质含量过高,就会在发酵过程中产生较多的甲醇。梅燕等^[33]研究了甲醇在纳米 TiO_2 作用下进行光催化氧化的反应机制。田晓梅等^[34]也通过利用光催化效应降低白酒中甲醇含量进行研究,并对 TiO_2 光催化降解甲醇的反应机制进行了探讨。

4.2 白酒中甲醛的控制方法

白酒中的甲醛控制的研究目前报道并不多,大多研究人员从白酒传统的生产途径上对甲醛的产生进行控制,例如传统白酒摘酒过程中的“掐头去尾”工艺能有效控制白酒中甲醛的浓度。寿晨燕等^[35]研究降低相变微胶囊制备过程中游离甲醛含量的方法,指出用去离子水对过滤所得微胶囊进行充分水洗,可降低微胶囊表面的游离甲醛含量。李超等^[36]研究了皮革中甲醛含量的控制,分析了在皮革生产中的生产因素对甲醛产生的影响。杨娟等^[37]在内源性甲醛、甲醛毒性及甲醛抑制物的研究进展综述了甲醛抑制物的研究进展,这对白酒中甲醛成分的危害控制也有一定的启示作用。

4.3 白酒中氰化物的控制方法

工业生产中降低氰化物在白酒中的含量,可以对原料预先用水浸泡,使其大部分溶出,蒸煮时多排气,使其挥发;也可将原料晒干,使其大部分消失;或在原料中加入约2%的黑曲,保持40%左右的水分,在50℃左右搅拌均匀,堆积12h后,再清蒸45min,以达到降低原料中氰化物含量的目的,或适当提高原料粉碎度,排除效果较好。张娟娟等^[38]采用非晶态配合物法及浸渍提拉法在导电玻璃基底上制备了Bi₂MnO₆薄膜电极,进行了光电催化氧化处理氰化物的研究。张立明等^[39]在减少废水中氰含量的有效途径综述了对废水中氰化物控制的研究进展。王健等^[40]在模拟突发性水污染事件氰化物的去除试验中,研究了pH值、氧化剂NaClO投加量对氰化物去除效果的影响以及消毒副产物CNCl的控制。

4.4 白酒中金属离子的控制方法

工业生产中,对于白酒中的金属离子残留,其控制方法主要有:(1)严格控制蒸酒用甑桶、甑盖、冷凝器和冷凝选材,杜绝酒体与外来金属离子的接触,避免带入酒中;(2)由原料带入的金属离子大多经蒸馏后均会残留于糟醅中,能很好控制其进入酒体。对于金属离子的控制及降低方法,有很多的研究报道。主要包括化学法、物理化学法和生物化学法。在这些方法中生物化学法优点较多,吸附率高、投资成本低、不产生二次污染、选择性高等。曲景奎等^[41]在微生物去除金属离子的条件控制中,用生物法处理含单一状态金属离子的废水。试验了吸附时间、pH值和生物量对吸附量的影响及生物量对吸附容量的影响。王庆等^[42]采用化学沉淀剂和有机高分子絮凝剂构成的复合絮凝剂处理含有铁、钴、锰和银四种元素的模拟核电废水。

5 前景与展望

白酒组成的微量成分比较复杂,目前对于白酒中的香气成分和有益成分研究比较多,国内外学者虽然对白酒中有害成分做了一定的研究工作,但大部分集中在对一些有害成分的检测的研究,而对于白酒中的一些有害成分的产生机制以及控制措施研究都较少。在这些有害成分中,有一些是生产过程中微生物代谢产生的,有一些是生产过程中外部进入酒体的。近来研究者对于白酒成分中的氨基甲酸酯、塑化剂、农残、生物胺、黄曲霉毒素等比较关注,使今后对白酒中微量有害成分的研究成为热点。

对于白酒有害成分的研究应进一步加强对白酒生产工艺的探讨,如生产中微生物间的协同关系;蒸馏过程中的传质、传热效应与有害物质理化特性之间的关系;深入研究有害物质成分在生产过程中的变化机制,根据变化机制来更好地控制这些有害成分;另外要改进检测方法,丰富检测手段。这样才可以改善白酒品质,为消费者提供一

个安全的消费环境。

参考文献

- [1] 沈怡方. 白酒生产技术全书[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998.
Shen YF. Liquor production technology encyclopedia [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1998.
- [2] 胡光源, 范文来, 徐岩, 等. 董酒中萜烯类物质的研究[J]. 酿酒科技, 2011, (7): 29-33.
Hu GY, Fan WL, XU Y, *et al.* Research on terpenoids in Dongjiu [J]. Liquor Making Sci Technol, 2011, (7): 29-33.
- [3] 王明, 沈才洪. 白酒行业食品安全管理现状及趋势[J]. 酿酒科技, 2010, (1): 114-116.
Wang M, Shen CH. Present status and development trend of food safety management in liquor-making industry [J]. Liquor Making Sci Technol, 2010, (1): 114-116.
- [4] GB/T 5009. 48-1996 蒸馏酒及配制酒卫生标准的分析方法[S].
GB/T 5009. 48-1996 Distillation wine and the analysis method of the mixed liquor hygiene standards [S].
- [5] 温月珍, 王深晓, 廖洪林, 等. 兑制白引起115例甲醇中毒的调查分析[J]. 广东微量元素科学, 2006, 36(2): 18-22.
Wen YZ, Wang SX, Liao HL, *et al.* Investigation and analysis of 115 cases of methanol poisoning from liquor [J]. Guangdong Trace Elem Sci, 2006, 36(2): 18-22.
- [6] 郜仲霞, 吴志明. 白酒中甲醛含量的测定方法探析及对比[J]. 中小企业管理与科技, 2007, (11): 273-274.
Gui ZX, Wu ZM. Analysis and comparison of formaldehyde content in liquor [J]. Manag Technol SME, 2007, (11): 273-274.
- [7] 时应理, 乔瑞. 白酒中甲醇含量的检测进展[J]. 科技致富向导, 2012, (11): 30-31.
Shi YL, Qiao R. Advane on determination of methanol in distilled spirit. [J]. Guide Sci-tech Magaz, 2012, (11): 30-31
- [8] 朱丽霞. 白酒中甲醇测定的毛细管柱气相色谱法[J]. 微量元素与健康研究 2015, 32(1): 54.
Zhu LX. Determination of methanol in liquor by capillary column gas chromatography [J]. Study Trace Elem Health, 2015, 32(1): 54.
- [9] IARC. Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol [M]. Geneva: WHO Press, 2006.
- [10] Baan R, Grosse Y, Straif K, *et al.* A review of human carcinogens—Part F: chemical agents and related occupations [J]. Lancet Oncol, 2009, 10(12): 1143-1144.
- [11] US-EPA. Formaldehyde. Document 0419[R]. Washington, Environmental Protection Agency, 1998.
- [12] IPCS. Formaldehyde. Concise international chemical assessment document 40 [R]. Geneva, World Health Organization, 2002.
- [13] Soman A, Qiu Y, Li QC. HPLC-UV method development and validation for the determination of low level formaldehyde in a drug substance [J]. J Chromatogr Sci, 2008, 46(6): 461-465.
- [14] Lo KM, Yung YL. Integration of headspace solid phase micro-extraction with gas chromatography for quantitative analysis of formaldehyde [J]. Bull Korean Chem Soc, 2013, 34(1): 139-142
- [15] 佟琦, 黄丹丹, 王文琪, 等. 常见食品甲醛含量的调查[J]. 粮油食品科

- 技, 2010, 18(5): 48-50.
- Tong Q, Huang DD, Wang WQ, *et al.* Investigation of formaldehyde content in common food [J]. *Sci Technol Cereals Oils Foods*, 2010, 18(5): 48-50.
- [16] 朱梦旭, 范文来, 徐岩. 我国白酒蒸馏过程以及不同年份产原酒和成品酒中甲醛的研究[J]. *食品与发酵工业(优先出版)*.
- Zhu MX, Fan WL, Xu Y. Characterization of formaldehyde from distillation cut, raw liquor different vintage, and finished Chinese liquor [J]. *Food Ferment Ind* (in press).
- [17] Curtis AJ, Grayless CC, Fall R. Simultaneous determination of cyanide and carbonyls in cyanogenic plants by gas chromatography-electron capture/photoionization detection [J]. *Analyst*, 2002, 127(11): 1446-1449.
- [18] 胡建锋. 《食品安全国家标准蒸馏酒及其配制酒》(GB 2757-2012)新标准的解读[J]. *酿酒科技*, 2013, (2): 119-121
- Hu JF. Interpretation of "National Food Safety Standards: Distilled Spirits and Formulated Spirits" (GB2757-2012) [J]. *Liquor Making Sci Technol*, 2013, (2): 119-121
- [19] 平付军, 包伟华. 异烟酸-吡啶酮法测酒中氰化物的改进[J]. *中国卫生检验杂志*, 2014, 24(3): 453-456
- Ping FJ, Bao WH. Improvement of determination method of cyanide in liquor by ISO nicotinic acid method [J]. *Chin J Health Lab Technol*, 2014, 24(3): 453-456
- [20] 阎冠洲, 钟其顶, 李国辉, 等. 顶空气相色谱测定白酒中氰化物方法研究[J]. *酿酒科技*, 2013, (3): 89-92.
- Yan GZ, Zhong QD, Li GH, *et al.* Study on the determination of cyanide content in liquor by headspace gas chromatography [J]. *Liquor Making Sci Technol*, 2013, (3): 89-92.
- [21] 胡明燕, 车明秀, 刘睿, 等. 白酒中氰化物含量定性检测方法的研究[J]. *酿酒科技*, 2014, (10): 105-107.
- Hu MY, Che MX, Liu R. *et al.* Research on quantitative detection of cyanide in Baijiu(liquor) [J]. *Liquor Making Sci Technol*, 2014, (10): 105-107.
- [22] 苗西印. 对白酒中金属离子的认识[J]. *酿酒*, 2013, 40(1): 96-99.
- Miao XY. Understanding of the metal ions in liquor [J]. *Liquor Making*, 2013, 40(1): 96-99.
- [23] 王伟, 李志洲. 金属离子对白酒中酸和酯变化规律的影响[J]. *酿酒科技*, 2015, (5): 37-41.
- Wang W, Li ZZ. Effects of metal ions on acids and esters in Baijiu(Liquor) during the storage [J]. *Liquor Making Sci Technol*, 2015, (5): 37-41.
- [24] CN-GB 食品安全国家标准食品中污染物限量[S].
- CN-GB National food safety standard-Pollutant limits in food [S].
- [25] CN-GB 食品安全国家标准 食品中铅的测定[S].
- CN-GB National food safety standard-Determination of lead in foods [S].
- [26] Isabel MM, Dailos GW, Valerio G, *et al.* Determination of Al, Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr and Zn in red wine samples by inductively coupled plasma optical spectroscopy Evaluation of preliminary sample treatments [J]. *Microchem J*, 2008, 88(1): 56-61.
- [27] Wiliam B, Roger T, Morgana B, *et al.* Detection of the origin of Brazilian wines based on the determination of only four elements using high-resolution continuum source flame AAS [J]. *Talanta*, 2013, 111(15): 147-155.
- [28] 孙耀武. 中国食品安全问题的原因及对策研究[J]. *市场论坛*, 2009, (2): 5-7.
- Sun YW. Study of causes and countermeasures of China's food safety problems [J]. *Market Forum*, 2009, (2): 5-7.
- [29] 谭向勇. 中国食品工业的现状与发展趋势研究[J]. *北京工商大学学报*, 2010, 28(1): 1-7.
- Tan XY. The present situation and development trend of Chinese food industry [J]. *J Beijing Technol Busin Univ*, 2010, 28(1): 1-7.
- [30] Panosyan A, Mamikonyan G, Torosyan M, *et al.* Determination of the composition of volatiles in cognac (brandy) by headspace gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Anal Chem*, 2001, 56(10): 945-952.
- [31] 崔战友, 钟其顶, 李国辉, 等. 酒醋中氰化物的测定方法研究[J]. *酿酒科技*, 2015, (5): 101-103.
- Cui ZY, Zhong QD, Li GH, *et al.* The detection methods of cyanide in fermented grains [J]. *Liquor Making Sci Technol*, 2015, (5): 101-103.
- [32] 张书田, 冯勇, 李庆军. 白酒食品安全及有害物质的控制[J]. *酿酒科技*, 2012, (3): 54-56.
- Zhang ST, Feng Y, Li QJ. Liquor safety and the control of hazard substances in liquor production [J]. *Liquor Making Sci Technol*, 2012, (3): 54-56.
- [33] 梅燕, 贾振斌, 邱丽, 等. 负载型 TiO₂ 纳米薄膜电极光电催化氧化甲醇的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(8): 662-665.
- Mei Y, Jia ZB, Qiu Li. *et al.* Study on photo electro catalytic oxidation of methanol on supported TiO₂ nano thin film electrodes [J]. *Rare Metal Mater Eng*, 2003, 32(8): 662-665.
- [34] 田晓梅, 何翔, 陈艳. 利用光催化效应降低白酒中甲醇含量的研究[J]. *武汉科技学院学报*, 2006, 19(8): 69-73.
- Tian XM, He X, Chen Y. Study on reducing the content of methanol in liquor by using light catalytic effect [J]. *J Wuhan Univ Sci Eng*, 2006, 19(8): 69-73.
- [35] 寿晨燕, 朱泉, 潘建君, 等. 降低相变微胶囊制备过程中游离甲醛含量的方法研究[J]. *印染助剂*, 2010, 27(1): 27-30.
- Shou CY, Zhu Q, Pan JJ, *et al.* Study on lowering free formaldehyde content during the preparation of the phase change microencapsulation [J]. *Text Auxil*, 2010, 27(1): 27-30.
- [36] 李超, 白子竹, 韩军, 等. 皮革中甲醛含量检测控制点分析[J]. *西部皮革*, 2014, (4): 35-37.
- Li C, Bai ZZ, Han J. *et al.* Control points analysis of formaldehyde test procedure in leather [J]. *West Leather*, 2014, (4): 35-37.
- [37] 杨娟, 秦樱瑞, 曾艺涛, 等. 内源性甲醛、甲醛毒性及甲醛抑制物的研究进展[J]. *食品科学*, 2014, 35(1): 294-297.
- Yang J, Qin YR, Zeng YT. *et al.* Progress in endogenous formaldehyde, formaldehyde toxicity and formaldehyde inhibitors [J]. *Food Sci*, 2014, 35(1): 294-297.
- [38] 张娟娟, 襄远明, 李静, 等. Bi₂MnO₆ 薄膜电极光电催化氧化处理氰化物的研究[J]. *环境科学学报*. 2015, 35(3): 738-744.
- Zhang JJ, Dou MY, Li J, *et al.* Photoelectrocatalytic oxidation of cyanides at Bi₂MoO₆ film electrode [J]. *Acta Sci Circum*, 2015, 35(3): 738-744.
- [39] 张立明, 杨贵宝. 减少废水中氰含量的有效途径[J]. *燃料与化工*. 2015, 46(3): 45-46.

(责任编辑: 杨翠娜)

Zhang LM, Yang GB. Effective ways to reduce cyanide content in wastewater [J]. Fuel Chem Proc, 2015, 46 (3): 45-46.

- [40] 王健, 陆少鸣. 突发性水污染事件中氰化物的去除研究[J]. 水处理技术, 2009, 35(3): 27-30.

Wang J, Lu SM. Removal of cyanide in the event of sudden water pollution [J]. Technol Water Treat, 2009, 35(3): 27-30.

- [41] 曲景奎, 隋智慧, 周桂英, 等. 微生物去除金属离子的条件控制[J]. 水处理技术, 2003, 29(1): 30-34.

Qu JK, Sui ZH, Zhou GY. *et al.* Condition control of microbial removal of metal ions [J]. Technol Water Treat, 2003, 29(1): 30-34.

- [42] 王庆, 丁原红, 刘敏敏, 等. 复合絮凝剂对模拟核废水中金属离子去除效果的研究[J]. 现代化工, 2014, 34(5): 82-86.

Wang Q, Ding YH, Liu MM. *et al.* Removal effects of metal ions in simulated radioactive wastewater by composite coagulant [J]. Mod Chem Ind, 2014, 34(5): 82-86.

作者简介



张明赞, 硕士研究生, 主要研究方向为发酵工程及微生物酶学。

E-mail: zhangmingzan1@163.com



何腊平, 博士, 教授, 主要研究方向为发酵工程、生物催化与生物转化。

E-mail: helaping@163.com