

地理标志产品镇江香醋标准符合性验证分析

张 敏, 丁洪流*

(苏州市产品质量监督检验院, 苏州 215104)

摘要: 目的 从理化指标、特征有机酸以及检验方法等对 2018 年江苏镇江地理标志产品镇江香醋进行标准验证。**方法** 对 5 个质量等级, 共计 20 批次镇江香醋样品进行抽检, 采用 GB/T 18623-2011 标准对特征性成分进行分析检测, 并对检验标准进行验证。**结果** 镇江香醋 5 个等级产品理化特性均符合标准规定, 未检测到致病菌, 菌落总数以及大肠菌群均未超过标准规定的限量要求; 重金属铅和总砷、真菌毒素黄曲霉毒素 B₁ 以及食品添加剂苯甲酸和山梨酸均符合标准规定技术限量要求; 具有镇江香醋标志性特征有机酸(乳酸、乙酸、焦谷氨酸和琥珀酸), 且随着等级要求越高, 其有机酸含量越高。**结论** 镇江香醋特征性成分完全符合其标准规定要求, 镇江香醋标准与国家强制性标准一致, 建议可对有机酸的液相检测方法进行优化, 尝试离子排斥色谱柱或耐酸 C₁₈ 柱, 以满足镇江香醋有机酸液相检测更高的分析要求。

关键词: 镇江香醋; 标准验证; 有机酸

Standard compliance verification analysis of geographical indication product Zhenjiang aromatic vinegar

ZHANG Min, DING Hong-Liu*

(Suzhou Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Suzhou 215104, China)

ABSTRACT: Objective To verify the physical and chemical indicators, characteristic organic acids and testing methods of Zhenjiang aromatic vinegar in Zhenjiang, Jiangsu province in 2018. **Methods** Totally 20 samples of Zhenjiang aromatic vinegar in 5 quality grades were sampled. The characteristic components were analyzed and tested according to GB/T 18623-2011 standard and the test standards were verified. **Results** The physical and chemical properties of 5 grades of Zhenjiang aromatic vinegar products were in compliance with the standard. No pathogenic bacteria was detected and colonies and coliforms were below the limits set by the standard. Heavy metal lead and total arsenic, mycotoxins aflatoxin B₁ and food additives benzoic acid and sorbic acid were all in accordance with the standard. The samples had the characteristics of Zhenjiang aromatic vinegar organic acids (lactic acid, acetic acid, pyroglutamic acid and succinic acid), and the organic acid content became higher as the grade became higher. **Conclusion** The characteristic components of Zhenjiang aromatic vinegar meet the requirements of the standard. The Zhenjiang aromatic vinegar standard is consistent with the national mandatory standard. And it is suggested that the liquid phase detection method of organic acids can be optimized by using ion exclusion column or acid resistant C₁₈ column in order to satisfy the higher analysis requirements of organic acid liquid phase detection Zhenjiang

基金项目: 国家质检总局科研项目(2017QK137)

Fund: Supported by Scientific Research Projects of the State Administration of Quality Supervision and Inspection (2017QK137)

*通讯作者: 丁洪流, 高级工程师, 主要研究方向为食品安全与质量控制。E-mail: 123153648@qq.com

*Corresponding author: DING Hong-Liu, Senior Engineer, Suzhou Institute of Product Quality Supervision and Inspection, Suzhou 215104, China. E-mail: 123153648@qq.com

aromatic vinegar.

KEY WORDS: Zhenjiang aromatic vinegar; standard verification; organic acid

1 引言

食醋在中国历史悠久,是人们生活中不可或缺的一种调味品。随着人们健康观念的提升,食醋也逐渐由传统调味品向着新型功能性食品发展^[1]。科学研究表明:食醋具有降血压、降血脂、抗菌杀菌、调节血糖、抗氧化等功效^[2]。镇江香醋是产自镇江地区的一种风味独特的酿造米醋,它是以糯米、麸皮为主要原料,采用传统复式糖化、酒精发酵、固态分层醋酸发酵、加炒米色淋醋等特殊工艺制作,再经陈酿而成的香气浓郁、酸而不涩的食醋^[3]。食醋的滋味来源于有机酸、氨基酸、糖类物质,这些物质是原料经曲霉、酵母菌、醋酸菌、乳酸菌等微生物发酵后产生的^[4],此外,发酵食醋中有机酸种类丰富,除乙酸外,还存在乳酸、苹果酸、柠檬酸、草酸、酒石酸、琥珀酸、焦谷氨酸等多种不挥发酸。有机酸的组成和含量对食醋的酸味质量以及产品特色有重大影响,不同地域的食醋由于酿造工艺、原料、地理环境等的不同,其有机酸的组成和含量存在着较大的差异性^[5]。根据 GB/T 18623-2011《地理标志产品 镇江香醋》^[3]标准规定,按照理化指标不同,可将镇江香醋分为特酿级、特级、优级、一级、二级 5 个等级。由于原料配比、工艺、季节、储存时间等的不同,镇江香醋各种指标成分以及有机酸也会产生很大的变化^[6]。

本文从镇江香醋的理化特征指标、特征有机酸、重金属、黄曲霉毒素 B₁、食品添加剂以及微生物等指标对现行标准 GB/T 18623-2011《地理标志产品 镇江香醋》进行验证,从标准的符合性以及同类产品的区别进行比较,分析目前方法是否有优化空间,以期为企业提高镇江香醋的质量,并为镇江香醋的质量监督等提供更多数据。

2 材料与方

2.1 材料、试剂与仪器

抽检样品为 2018 年江苏镇江产地分属于 5 个等级镇江香醋 20 批次,产品覆盖生产企业 20 家。

标准物质:葡萄糖(纯度 99.5%)、乳酸(纯度 89.9%)、乙酸(纯度 99.9%)、焦谷氨酸(纯度 99.0%)、琥珀酸(纯度 99.5%)、苯甲酸(1.0 mg/mL)、山梨酸(1.0 mg/mL)、黄曲霉毒素 B₁(纯度 98.0%)(德国 Dr Ehrenstorfer Gmb H 公司);铅(1.0 mg/mL)、砷(1.0 mg/mL)(国家标准物质中心);大肠菌、志贺氏菌、沙门氏菌、金黄色葡萄球菌标准菌株(国家标准物质中心);乙腈、甲醇、甲酸、乙酸铵(色谱纯,美国 Merck 公司);硝酸、盐酸、高氯酸(优级纯,苏州晶锐化学有限公司);氨水、亚铁氰化钾、乙酸锌、正己烷(分析纯,国药

集团试剂有限公司);实验室用水为 Milli-Q 超纯水一级水。

仪器:e2695 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司);7700X 电感耦合等离子质谱仪(美国 Agilent 公司);Analyst700 原子吸收光谱仪(美国 PE 公司);生化培养箱(德国 Binder 公司);自动压力蒸汽灭菌器(上海申安医疗器械厂);台式高速离心机(德国艾本德公司)。

2.2 检测项目和依据

检验项目为感官特性、特征有机酸(乳酸、乙酸、焦谷氨酸、琥珀酸)、总酸(以乙酸计)、不挥发酸(以乳酸计)、氨基酸态氮(以氮计)、还原糖(以葡萄糖计)、可溶性无盐固形物、氯化物(以 NaCl 计)、游离矿酸、总砷(以 As 计)、铅(以 Pb 计)、黄曲霉毒素 B₁、菌落总数、大肠菌群、致病菌(沙门氏菌、志贺氏菌、金黄色葡萄球菌)、苯甲酸及其钠盐以及山梨酸及其钾盐 16 项指标项目,覆盖了 GB/T 18623-2011 标准要求的检验指标。检验方法和判定标准如表 1 所示。

3 结果与分析

3.1 理化指标

抽检 20 批次镇江香醋,检测结果显示:不挥发性酸(以乳酸计)检测结果在 3.0~4.0 g/100 mL 之间,均符合 GB/T 18623-2011 标准规定 ≥ 1.00 (二级)、 ≥ 1.20 (一级)、 ≥ 1.40 (优级)技术指标,且含量均远高于优级 1.40 g/100 mL 的规定。挥发性酸主要为乙酸,不挥发性酸以乳酸为主,其他不挥发酸种类较丰富;氨基酸态氮是判定发酵产品发酵程度的特性指标,镇江香醋 GB/T 18623-2011 标准规定氨基酸态氮(以氮计)二级 ≥ 0.10 g/100 mL、一级 ≥ 0.12 g/100 mL、优级 ≥ 0.15 g/100 mL。本次验证检验 20 批次镇江香醋的氨基酸态氮含量为 0.11~0.2 g/100 mL 之间,符合标准规定;镇江香醋中还原糖(以葡萄糖计)和可溶性无盐固形物含量较高,还原糖含量在 1.09~2.70 g/100 mL 之间、可溶性无盐固形物在 4.56~12.30 g/100 mL 之间,等级越高其含量越多,均符合 GB/T 18623-2011《地理标志产品 镇江香醋》标准规定。

另外,本实验对不同等级的镇江香醋选择性测试了总酯和总糖项目,结果发现总糖含量在 1.75~3.40 g/100 mL 之间,还原糖含量在 1.09~2.70 g/100 mL 之间,总糖含量相对高于还原糖含量,由于镇江香醋固态发酵主要原料中含有少量白砂糖(非还原性糖)成分,因此总糖含量也随产品等级以及还原糖含量的增加而增加。镇江香醋含有一定量总酯成分,选择性测试的样品中二级总酯含量 1.01 g/100 mL、优级含量 2.01~3.93 g/100 mL 之间,和地理标志产品山西老陈醋^[22]一样,镇江香醋也是固态发酵,总酯(以己酸乙酯计)也是其主要成分之一。

表 1 镇江香醋验证项目检验标准和判定标准
Table 1 Inspection and judgment standards for Zhenjiang vinegar of verification project

序号	检验项目	判定标准	检验标准
1	总酸(以乙酸计)/(g/100 mL)	GB 18623-2011	GB/T 18187 ^[7]
2	不挥发酸(以乳酸计)/(g/100 mL)	GB 18623-2011	GB/T 18187
3	还原糖(以葡萄糖计)/(g/100 mL)	GB 18623-2011	GB 5009.7 ^[8]
4	氨基酸态氮(以氮计)/(g/100 mL)	GB 18623-2011	GB 5009.235 ^[9]
5	可溶性无盐固形物/(g/100 mL)	GB 18623-2011	GB/T 18187
6	氯化物(以 NaCl 计)/(g/100 mL)	GB 18623-2011	GB 5009.44 ^[10]
7	游离矿酸	GB 18623-2011	GB 5009.233 ^[11]
8	乙酸/(g/100 mL)	GB 18623-2011	GB 18623-2011 附录 B
9	乳酸/(g/100 mL)	GB 18623-2011	GB 18623-2011 附录 B
10	焦谷氨酸/(g/100 mL)	GB 18623-2011	GB 18623-2011 附录 B
11	琥珀酸/(g/100 mL)	GB 18623-2011	GB 18623-2011 附录 B
14	铅(以 Pb 计)	GB 2719-2003 ^[12]	GB 5009.268 ^[13]
15	总砷(以 As 计)	GB 2719-2003	GB 5009.268
16	苯甲酸及其钠盐(以苯甲酸计)	GB 2760-2014 ^[14]	GB 5009.28 ^[15]
17	山梨酸及其钾盐(以山梨酸计)	GB 2760-2014	GB 5009.28
18	黄曲霉毒素 B ₁	GB 2719-2003	GB 5009.22 ^[16]
19	大肠菌群/(MPN/100 mL)	GB 2719-2003	GB 4789.3 ^[17]
20	菌落总数/(cfu/mL)	GB 2719-2003	GB 4789.2 ^[18]
21	沙门氏菌	GB 2719-2003	GB 4789.4 ^[19]
22	志贺氏菌	GB 2719-2003	GB 4789.5 ^[20]
23	金黄色葡萄球菌	GB 2719-2003	GB 4789.10 ^[21]

3.2 特征有机酸

本次验证分析检测了乙酸、乳酸、琥珀酸以及焦谷氨酸 4 种特征有机酸。采样的 20 家镇江香醋企业产品结果显示,所有样品均含有乙酸、乳酸、琥珀酸以及焦谷氨酸 4 种特征有机酸,其中含量最高的乙酸在 2.8~5.5 g/100 mL 之间,乙酸含量占 4 种有机酸总含量的 42%~77%,不超过 GB/T 18623-2011 标准规定的 78%,符合 GB/T 18623-2011《地理标志产品 镇江香醋》国家标准第 1 号修改单中将乙酸含量不高于 4 种特征有机酸总含量的 65%更改为 78%这一指标。

依据 GB/T 18623-2011 标准附录 B 规定,在酸性 pH2.7 条件下(液相色谱要求 C₁₈ 色谱柱流动相 pH 在 2.0 以上)有机酸能实现基本分离,但未达到完全分离效果,色谱峰对称性相对较差,乙酸峰有拖尾现象,建议可尝试离子排斥色谱柱或耐酸 C₁₈ 柱对检测方法参考优化。

食醋酸味强度的高低主要是由其所含醋酸的多少所决定,如山西老陈醋的酸味较浓,而镇江香醋的酸味酸中

带柔,酸而不烈,主要由于其含有特征有机酸,乳酸。乳酸是除乙酸以外的主要有机酸。抽检 20 家企业检验结果表明乳酸含量在 0.5~3.6 g/100 mL,占 4 种特征有机酸总含量的 11%~47%之间,符合 GB/T 18623-2011《地理标志产品 镇江香醋》国家标准规定的乳酸含量不低于 4 种特征有机酸总含量的 10%的指标。

所有抽检样品均含有琥珀酸和焦谷氨酸,不过含量较少,在 0.003~0.730 g/100 mL 之间,为镇江香醋特征的有机酸。本次验证中同样对执行 SB/T10337-2012《配制食醋》^[23]标准的液态配制白醋进行液相色谱分析,结果表明配制食醋仅含有乙酸成分,对山西老陈醋进行了有机酸分析,结果表明山西老陈醋同样具有乙酸、乳酸、琥珀酸以及焦谷氨酸 4 种特征有机酸,与镇江香醋特征的有机酸组成含量具有一定相似性,且随着产品等级的升高,有机酸含量亦随之增加,乙酸和乳酸的增长最为明显,镇江香醋中乳酸和乙酸的含量决定了有机酸的总量。

3.3 微生物

本次抽检镇江香醋产品中,大肠菌群 <3 、菌落总数 <10 ,未检出致病菌(沙门氏菌、志贺氏菌、金黄色葡萄球菌),符合GB 2719-2003《食品安全国家标准 食醋》标准规定大肠菌群 ≤ 3 、菌落总数 $\leq 10\ 000$ 、致病菌(沙门氏菌、志贺氏菌、金黄色葡萄球菌)不得检出的限量要求,食品安全国家标准GB 2719-2003是国家强制性标准,是各类食品必须满足的,从本次抽查和以往检验结果看,在正常生产条件下各企业产品均符合标准要求。

3.4 重金属、总砷、黄曲霉毒素 B_1 与食品添加剂

在抽样的20家企业镇江香醋中,总砷(以As计)均小于限量 0.5 mg/kg ,铅(以Pb计)在1个批次中有检出,但含量 $\leq 1.0\text{ mg/kg}$,黄曲霉毒素 B_1 在镇江香醋中未检出。符合GB 2719-2003《食品安全国家标准 食醋》规定要求,同时与GB 2762-2017^[24]及GB 2761-2017^[25]规定限量指标一致,不冲突。

共有2家企业的镇江香醋中检出山梨酸,含量为 $0.1\sim 0.2\text{ g/kg}$,其限量值均小于GB 2760-2014^[10]中规定的 1.0 g/kg 的限量。苯甲酸具有抑制真菌、细菌、霉菌生长的作用,广泛应用于调味料酱油、醋等产品中,在本次20批次产品中也有7批次检出,含量为 $0.1\sim 0.8\text{ g/kg}$,符合GB/T 18623-2011《地理标志产品 镇江香醋》国家标准第1号修改单中将“标签标注镇江香醋产品不得添加苯甲酸及其钠盐”,修改为“使用添加剂应符合GB 2760的规定”这一要求。

4 结论与讨论

本研究验证了镇江香醋的各项指标符合GB/T 18623-2011《地理标志产品 镇江香醋》的标准。从标准引用关系来讲,此标准与现行国家强制性标准完全符合一致,不存在相互矛盾的情况;从各项指标的验证结果来看,此标准较为客观准确地反映了该地理标志产品的品质特点,与GB/T 19777-2013《地理标志产品 山西老陈醋》标准相比,二者特征指标以及理化指标一致,而镇江香醋具有严格细致的等级分类(特酿级、特级、优级、一级、二级),并且不同产品均符合相应的等级指标要求,山西老陈醋则使用通用指标。在检测方法方面,建议采用离子排斥色谱柱或耐酸 C_{18} 柱对有机酸检测方法进行优化,以满足镇江香醋中有机酸液相检测分析的更高要求。

参考文献

- [1] 王奇,刘钟栋,熊岑,等. HPLC-IRMS技术在食醋中有机酸的检测及其产地溯源中的研究[J]. 食品工业, 2018, 39(4): 199-203.
Wang Q, Liu ZD, Xiong C, et al. Study on determination of organic acids in vinegars and its origin analysis by HPLC-IRMS technology [J]. Food Ind, 2018, 39(4): 199-203.

- [2] 信亚伟,孙惜时,谈甜甜,等. 食醋的营养价值和保健功能作用研究进展[J]. 中国调味品, 2015, 40(2): 124-127.
Xin YW, Sun XS, Tan TT, et al. Research progress of nutritional value and health functions of vinegar [J]. China Cond, 2015, 40(2): 124-127.
- [3] GB/T 18623-2011 地理标志产品 镇江香醋[S].
GB/T 18623-2011 Product of geographical indication-Zhenjiang vinegar [S].
- [4] 金鸿娟,林颖,管彬彬,等. 基于多变量分析结合HPLC的镇江香醋有机酸季节差异性分析[J]. 中国食品学报, 2015, 15(4): 218-226.
Jin HJ, Lin H, Guan BB, et al. Analysis of fixed acid in Zhenjiang aromatic vinegar with different season using multivariate combined with HPLC [J]. J Chin Inst Food Sci Technol, 2015, 15(4): 218-226.
- [5] 李国权,陆震鸣,余永健,等. 镇江香醋有机酸风味特征的分析[J]. 中国调味品, 2013, 38(11): 63-65.
Li GQ, Lu ZM, Yu YJ, et al. Analysis of flavor characteristics of organic acids in Zhenjiang aromatic vinegar [J]. China Cond, 2013, 38(11): 63-65.
- [6] 强敏,吕复强,王伟岗. 地理标志产品镇江香醋主要理化指标影响因素分析[J]. 中国调味品, 2018, 43(7): 154-157.
Qiang M, Lv FQ, Wang WG. Analysis of influencing factors for main physicochemical indexes of geographical indication product Zhenjiang vinegar [J]. China Cond, 2018, 43(7): 154-157.
- [7] GB/T 18187-2000 酿造食醋[S].
GB/T 18187-2000 Fermented vinegar [S].
- [8] GB 5009.7-2016 食品安全国家标准 食品中还原糖的测定[S].
GB 5009.7-2016 National food safety standard-Determination of reducing sugar in foods [S].
- [9] GB 5009.235-2016 食品安全国家标准 食品中氨基酸态氮的测定[S].
GB 5009.235-2016 National food safety standard-Determination of amino nitrogen in foods [S].
- [10] GB 5009.44-2016 食品安全国家标准 食品中氯化物的测定[S].
GB 5009.44-2016 National food safety standard-Determination of Chloride in foods [S].
- [11] GB 5009.233-2016 食品安全国家标准 食醋中游离矿酸的测定
GB 5009.233-2016 National food safety standard-Determination of free mineral acid in foods [S].
- [12] GB 2719-2003 食醋卫生标准[S].
GB 2719-2003 Hygienic standard for vinegar [S].
- [13] GB 5009.268-2016 食品安全国家标准 食品中多元素的测定[S].
GB 5009.268-2016 National food safety standard-Determination of multi-elements in foods [S].
- [14] GB 2760-2014 食品安全国家标准 食品添加剂使用标准[S].
GB 2760-2014 National food safety standard-Use standard of food additives [S].
- [15] 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[S].
GB 5009.28-2016 National food safety standard-Determination of benzoic acid, sorbic acid and sodium saccharin in foods [S].
- [16] GB 5009.22-2016 食品安全国家标准 食品中黄曲霉毒素B族和G族的测定[S].
GB 5009.22-2016 National food safety standard- Determination of aflatoxin B and G in foods [S].
- [17] GB 4789.3-2016 食品安全国家标准 食品微生物学检验 大肠菌群计数[S].

- GB 4789.3-2016 National food safety standard Food microbiological: Enumeration of coliforms [S].
- [18] GB 4789.2-2016 食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定[S].
GB 4789.2-2016 National food safety standard-Food microbiological examination-Aerobic plate count [S].
- [19] GB 4789.4-2016 食品安全国家标准 食品微生物学检验 沙门氏菌检验[S].
GB 4789.4-2016 National food safety standard-Food microbiological: Examination of *Salmonella* [S].
- [20] GB 4789.5-2012 食品安全国家标准 食品微生物学检验 志贺氏菌检验[S].
GB 4789.5-2012 National food safety standard-Food microbiological: Examination of *Shigella* [S].
- [21] GB 4789.10-2016 食品安全国家标准 食品微生物学检验 金黄色葡萄球菌检验[S].
GB 4789.10-2016 National food safety standard-Food microbiological-Examination of *Staphylococcus aureus* [S].
- [22] GB/T 19777-2013 地理标志产品 山西老陈醋[S].
GB/T 19777-2013 Product of geographical indication-Shanxi extra aged vinegar [S].
- [23] SB/T 10337-2012 配制食醋[S].
SB/T 10337-2012 Blended vinegar [S].
- [24] GB 2762-2017 食品安全国家标准 食品中污染物限量[S].
GB 2762-2017 National food safety standard-Maximum levels of contaminants in foods [S].
- [25] GB 2761-2017 食品安全国家标准 食品中真菌毒素限量[S].
GB 2761-2017 National food safety standard-Maximum levels of mycotoxins in foods [S].

(责任编辑: 李磅礴)

作者简介



张敏, 工程师, 硕士, 主要研究方向为食品安全与质量控制。

E-mail: zhangmin840818@163.com



丁洪流, 高级工程师, 博士, 主要研究方向为食品安全与质量控制。

E-mail: 123153648@qq.com