技术与方法 文章编号：0253-3626（2011）08-0962-03

酸性重铬酸钾法快速鉴别酿造、勾兑酱油和醋的方法研究

郭春红[1]，代兴碧[1]，吕长富[2]，廖 莉[1]，肖艺珊[1]

（1. 重庆医科大学公共卫生学院卫生检验教研室，重庆 400016；2. 重庆市质量技术监督局食品生产监管处，重庆 401147）

【摘 要】目的：研究快速鉴别真假酿造酱油、醋的新方法。方法：取少量酱油、醋蒸馏，收集蒸馏液（成分乙醇），利用重铬酸钾氧化剂在酸性条件下氧化酿造酱油、醋的特有成分，产生明显颜色变化。结果：酸性条件下酿造酱油、醋均可使 2%重铬酸钾溶液颜色由橙色转变为绿色或蓝色。而勾兑酱油、醋的蒸馏液颜色无变化。结论：该法所需样品量少、灵敏度高，可以快速、简便、准确地定性鉴别真假酿造酱油和醋。

【关键词】酿造酱油；酿造醋；伪劣；快速鉴别；重铬酸钾法

【中国图书分类法分类号】R115 【文献标志码】A 【收稿日期】2010-12-06

A method for rapid distinction between the genuine and fake fermented soy sauce or vinegar by the acidic potassium dichromate process

GUO Chun-hong[1], DAI Xing-bi[1], LV Chang-fu[2], LIAO Li[1], XIAO Yi-shan[1]

(1. Department of Health Laboratory, School of Public Health, Chongqing Medical University; 2. Food Production Management Services, Quality and Technical Supervision in Chongqing)

【Abstract】***Objective***: To study a new method for rapid distinction between the genuine and fake fermented soy sauce or vinegar. ***Methods***: By using the oxidants of the potassium dichromate, the unique ingredient of the genuine fermented soy sauce or vinegar was oxidized, under the acidic condition, which would obviously change the color of potassium dichromate. ***Results***: Genuine soy sauce or vinegar could make the color of 2% potassium dichromate solution turn into green or blue from orange. while on the same condition the blended soy sauce and vinegar failed. ***Conclusion***:

作者介绍：郭春红（1987-），女，硕士，
研究方向：环境污染与人体健康。

通信作者：代兴碧，女，副教授，Email:cyddxb@163.com。

果均明显增高，偏倚达 7.56%，与 Hb/MCHC 法校准仪器的结果差异均有统计学意义（$P<0.05$）。因此，使用非配套校准品或质控品校准仪器时，不同的校准品将使不同仪器对新鲜血测定偏倚增大的程度不同，其原因是由于仪器的测定原理与校准品的特性不匹配所致。

目前，国内临床实验室的血细胞分析仪以进口品牌为主，其配套校准品的使用保证了仪器测定结果的可溯源性，但由于其价格昂贵、效期短、人关手续复杂且难以及时获得等原因，使一些实验室的血细胞分析仪因缺乏校准品，而从未对使用的仪器进行过校准或使用非配套校准品、质控品进行校准，严重影响了仪器测定结果的准确性和不同实验室测定结果的可比性[2]。因此，在配套校准品难于及时获得或缺乏时，Hb/MCHC 法作为新鲜血 Hct 定值的参考方法，具有使检测系统测定的 Hct 结果溯源至参考方法的良好效果，可满足校准工作的需要，值得临床应用推广。

参 考 文 献

[1] 彭明婷，申子瑜.血细胞分析溯源体系的建立及有关问题探讨[J].中华检验医学杂志，2004，27(3)：132-133.

[2] 彭明婷，谷小林，陆 红.我国血细胞分析参考系统的建立[J].中华检验医学杂志，2006，29(3)：196-198.

[3] 杨 晏，廖 璞，王忠诚.Hb/MCHC 比值法测定红细胞压积参考方法的建立及临床应用研究[J].中华检验医学杂志，2010，33(6)：565-567.

[4] Clinical and Laboratory Standards Institute. Procedure for determining packed cell volume by the microhemetocrit method, approved standard, H7-A3[S]. USA: CLSI, 2000.1-18.

[5] Clinical and Laboratory Standards Institute. Evaluation of precision performance of quantative measurement methods, approved guideline, EP5-A2[S]. USA: CLSI, 2004.1-39.

[6] Bull BS, Fujimoto K, Klee G, et al. International council for standardization in haematology (ICSH) recommendations for "surrogate reference" method for the packed cell volume[J]. Lab Hematol, 2003, 9(1): 1-9.

[7] Assendelft Q W, Bull B S, Fujimoto K, et al. Recommendations for reference method for packed cell volume (ICSH standard 2001)[J]. Lab Hematol, 2001, 7(2): 148-170.

（责任编辑：冉明会）

This method can distinct qualitatively between genuine and fake fermented soy sauce or vinegar rapidly, simply and accurately, Moreover it needs only a small sample quantity, and with high sensitivity.

【Key words】fermented soy sauce; fermented vinegar; fake; rapid distinction; potassium dichromate process

酱油、醋是人们饮食生活常用食品，目前我国酱油年销售量已达 500 多万吨[1]。酿造酱油和醋是以粮食为原料通过微生物发酵而成，味道鲜美，色泽红亮。但在酱油、醋的生产和销售过程中制假、掺杂、伪造屡有发生，且总是排在国家每年质量报告的前 10 位，严重影响酱油、醋的安全。酱油制假主要是用工业盐代替食用盐，直接用水、酱色等勾兑酱油或用毛发水解胱氨酸废液加工酱油；醋制假者则是将硫酸，“冰乙酸”、“酱色素”、“陈醋精”和自来水等原料勾兑到一起。假酱油、假醋无需酿造设备、成本低廉，以酿造酱油、醋的价格卖出牟取暴利或以其低价的优势冲击市场，严重危害人体健康及行业的健康发展。

为了保证酱油、醋食品的安全，国家制定了酱油、醋食品的质量标准和质量检验标准方法以及掺伪检验方法。但这些传统方法操作过程复杂，所需时间长。为快速、简便、准确地定性鉴别真假酿造酱油、醋，我们做了“酸性重铬酸钾法快速鉴别真假酿造酱油和醋的方法研究”。

1 材料与方法

1.1 方法原理

酿造酱油、醋在自然发酵酿造过程中可产生特有的还原性物质即乙醇，是其正常成分[1,2]，在日本被已作为酿造酱油的质量指标之一[2]。乙醇在硫酸酸性条件下可还原重铬酸钾，使重铬酸钾溶液颜色由橙色转变为绿色或蓝色，产生明显颜色变化[3]。勾兑酱油、醋没有发酵产生的乙醇，不能使重铬酸钾溶液发生颜色变化。由此判断真假酿造酱油、酿造醋。同时做阴性对照和阳性对照[4]，保证测定准确可靠。

1.2 试剂

乙醇；2%重铬酸钾溶液；浓硫酸。

1.3 仪器

100 ml 全玻蒸馏器；电热套；塑料离心管。

1.4 样品

GB18186-2000 高盐稀态 1 号酿造酱油；GB18186-2000 低盐固态 2 号酿造酱油；GB18187-2000 酿造食醋；保宁醋（袋装二级醋）；散装酱油、醋；勾兑酱油、醋。

1.5 方法

1.5.1 还原性物质标准系列的测定实验 以乙醇作为酿造酱油、醋在自然发酵酿造过程中产生的还原性物质的标准物。取 8 个 50 ml 容量瓶，分别配制浓度为 0.00%、0.01%、0.05%、0.10%、0.20%、0.50%、1.00%、5.00%标准溶液各 50 ml。再取 8 支 2 ml 塑料离心管编号，加入上述各浓度标准液各 0.5 ml，再各加 4 滴 2%重铬酸钾溶液，摇匀，最后各加 4 滴浓硫酸，摇匀。静置 2~4 min 观察颜色变化。

1.5.2 样品处理 分别取一定量（约 20 ml）1、2 号酿造酱油、酿造食醋于 3 个于 100 ml 全玻蒸馏器中，加 10 ml 水，蒸馏 5 min，用 2 ml 塑料离心管收集蒸馏液 0.5 ml 左右。

1.5.3 样品测定 酿造样品的测定：分别取各样品的馏出液各 0.5 ml 及 0.20%乙醇（阳性对照）0.5 ml，蒸馏水（阴性对照）0.5 ml，于 5 支 2 ml 塑料离心管中，各加 4 滴 2%重铬酸钾溶液，摇匀，再各加 4 滴浓硫酸，摇匀。静置 2~4 min 观察颜色变化。非酿造样品的测定：分别取散装酱油、散装食醋、勾兑酱油和勾兑醋的馏出液和 0.20%乙醇（阳性对照）、蒸馏水（空白）约 0.5 ml 于 6 支 2 ml 塑料离心管中，各加 4 滴 2%重铬酸钾溶液，摇匀，然后再各加 4 滴浓硫酸，摇匀。静置 2~4 min 观察。

1.5.4 取样量实验 分别取 1 号酿造酱油，2 号酿造酱油和酿造醋 3 种样品各 6 种取样量（20、10、5、3、2、1 ml），于 100 ml 全玻蒸馏器中，加 10 ml 水，蒸馏 5 min 左右，用 2 ml 塑料离心管收集蒸馏液 0.5 ml。然后各加 4 滴 2%重铬酸钾溶液，摇匀，再各加 4 滴浓硫酸，摇匀。静置 2~4 min 观察颜色变化。

1.5.5 蒸馏液收集时间和收集量的实验 分别取 5 ml 1 号酿造酱油，2 号酿造酱油和酿造食醋，按 1.5.1 操作，依次连续接收 3 管蒸馏液，每管 0.5 ml，再按 1.5.2 操作，观察各管颜色变化。找出馏出液在哪个时间段（即哪一管）乙醇收集浓度最高。

1.5.6 样品重复检验 分别取酿造酱油 1、2 号、散装酱油、勾兑酱油各 5 ml，取酿造食醋、保宁醋、散装醋、勾兑醋各 3 ml，按 1.5.1 操作，各收集蒸馏液 0.5 ml，再按 1.5.2 操作。同时用蒸馏水做空白对照，用 0.2%乙醇溶液作标准对照。每个样品各作 50 次。

2 结 果

2.1 标准比色列变色情况

由不同浓度的还原性物质标准物的测定实验可见，在硫酸酸性条件下重铬酸钾能与乙醇产生由浅至深的橙色转变为绿色或蓝色的反应，其颜色明显变化的最低浓度为 0.2%（见图 1）。

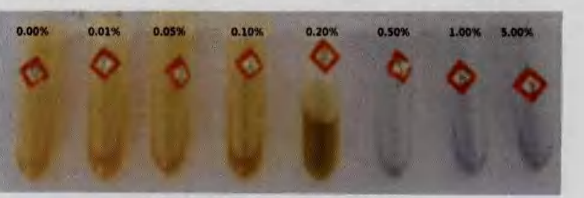


图 1 标准比色列颜色变化

2.2　酿造酱油、醋样品的颜色变化

酿造酱油和醋样品测定中阳性对照管和空白管颜色反应正常，1 号酿造酱油、2 号酿造酱油和酿造食醋均有还原性物质存在。其中 1 号酿造酱油还原性物质量高（见图 2）。

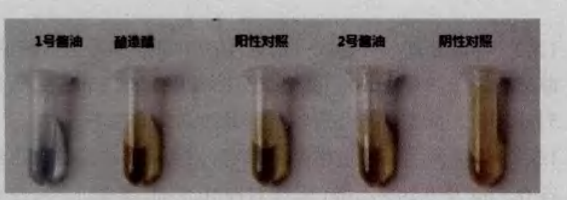


图 2　酿造酱油、醋样品的颜色变化

2.3　非酿造酱油、醋样品的颜色变化

非酿造酱油和醋样品测定中阳性对照管和空白管颜色反应正常，散装酱油、散装食醋及勾兑酱油、勾兑醋均无还原性物质存在（见图 3）。



图 3　非酿造酱油、醋样品的颜色变化

2.4　确定取样量

由表 1 中 3 个样品 6 种取样量颜色变化情况可知 1 号酱油取样量 2 ml，2 号酱油取样量 5 ml，酿造醋取样量 3 ml。

表 1　3 个样品 6 种取样量颜色变化情况表

样品	颜色					
	20(ml)	10(ml)	5(ml)	3(ml)	2(ml)	1(ml)
酿造酱油 1	蓝	蓝	蓝	蓝	蓝	橙
酿造酱油 2	蓝	蓝	绿	橙色带灰	橙	橙
酿造食醋	蓝	蓝	浅蓝	绿	橙	橙

2.5　确定蒸馏液收集量

由表 2 中 3 种样品连续依次取的 3 管蒸馏液的颜色变化情况可知酿造酱油、醋均能在第一时间第一管馏出浓度最高的还原性物质，则蒸馏液收集量为 0.5 ml。

表 2　3 种样品 3 管蒸馏液的颜色变化情况

样品	管号		
	1	2	3
酿造酱油 1	蓝	绿	橙
酿造酱油 2	绿	淡绿	橙
酿造食醋	绿	绿	橙

2.6　实验结果可信度

由表 3 可见作 50 次实验结果：酿造酱油 1 阳性率 100%、酿造酱油 2 阳性率 100%、散装酱油阳性率 0%、勾兑酱油阳性率 0%、酿造食醋阳性率 96%、保宁醋阳性率 94%、散装醋阳性率 0%、勾兑醋阳性率 0%，可见酿造酱油检出率 100%，酿造食醋检出率在 94%~96%。

表 3　8 种样品 50 次检验结果统计表

各管名称	阳性率%	阴性率%
空白对照管	0	100
标准对照管	100	0
酿造酱油 1	100	0
酿造酱油 2	100	0
散装酱油	0	100
勾兑酱油	0	100
酿造食醋	96	4
保宁醋	94	6
散装醋	0	100
勾兑醋	0	100

3　讨　论

现行国家酱油、醋食品质量检验标准方法主要有感官鉴别法、化学检验法。掺伪检验方法主要有氨基酸态氮的测定，掺入尿素的测定和乙酰丙酸的测定[5]。这些方法的优点是经典、全面。但操作复杂、费时，有的需要反复提取、蒸馏，有的需要较精密的仪器，如酸度计、分光光度计，有的干扰明显不易观察等，在实际的应用中受到很大局限。

本实验快速检验真假酿造酱油、醋所需样品量少、灵敏度高、仪器设备简单，可以快速、准确的定性鉴别真假酿造酱油、醋。在 8 种样品各 50 次的样品测定实验中，标准品，真酿造酱油的检出率为 100%，真酿造食醋的检出率为 94%~96%，而空白管、假酿造酱油、假酿造食醋的阴性率均为 100%，由此可见，此方法准确可靠，可以用于快速检验真假酿造酱油和食醋。为国家制定完善酱油标准——将乙醇含量作为酿造酱油质量指标提供依据。且可以根据本实验进行进一步的研发，利用重铬酸钾在酸性条件下可使乙醇氧化变色的原理做成类似 pH 试纸的重铬酸钾试纸，便于质检人员快速检验真假酿造酱油、醋。

参　考　文　献

[1]　汤　斌，陈中碧，张庆庆，等.酒精糟发酵产燃料乙醇的研究[J].食品发酵工艺，2008，34(12)：69-71.

[2]　骆　红.酱油醋将执行新标准[J].质量跟踪，2001，12(2)：47.

[3]　王君高.酱油乙醇含量及其对质量的影响[J].中国调味品，1994(1)：16-17.

[4]　黎源倩.《食品理化检验》[M].第 1 版.北京：人民卫生出版社，2006.229-230.

[5]　顾燕平.依据标准严把质量关——对酱油、酱产品小型企业的质量问题分析及改进措施[J].监督与选择，2006，6：30.

（责任编辑：关蕴良）