

# 预防和减少核果馏出物中氨基甲酸乙酯污染的操作规范

CXC 70-2011

## 1. 引言

1. 氨基甲酸乙酯是一种天然存在于面包、酸奶、酱油、葡萄酒、啤酒等发酵食品和酒精饮料中的化合物，特别存在于主要由樱桃、李子、黄香李和杏子制成的核果馏出物中。
2. 氨基甲酸乙酯可由食品和饮料中固有的各种物质形成，包括氰化氢（或氢氰酸）、尿素、瓜氨酸和其他N-氨基甲酰化合物。大多数情况下，氰酸盐很可能是最终前体，与乙醇反应形成氨基甲酸乙酯。因此，减少氨基甲酸乙酯的措施应着重于氢氰酸和其他氨基甲酸乙酯的前体。
3. 氨基甲酸乙酯在动物中具有基因毒性和多部位致癌性，对人类可能具有致癌性。
4. 特别是核果馏出物所含氨基甲酸乙酯的浓度比其他发酵食品和饮料高出很多倍。在核果馏出物中，氨基甲酸乙酯可由果核的天然成分氰甙形成。在捣碎水果时，果核可能被损坏，果核中的氰苷可能与果泥中的酶接触。然后氰苷被降解成氢氰酸/氰化物。在发酵果泥的长期储存中，氢氰酸也可能会从完整的果核中释出。在蒸馏过程中，氢氰酸可能会在所有馏分中富集。馏出物中的氰化物可能被氧化成氰酸盐，而氰酸盐可以与乙醇反应形成氨基甲酸乙酯。某些环境条件，如暴露在光线下、高温和铜离子的存在，会促进馏出物中氨基甲酸乙酯的形成。
5. 尽管到目前为止，氢氰酸含量与氨基甲酸乙酯之间尚未确定强相关性，但在某些条件下，高浓度的氢氰酸显然会导致较高含量的氨基甲酸乙酯。最终馏出物中氢氰酸含量达到或超过每升1毫克时，氨基甲酸乙酯的形成可能会增加，两者之间具有相关性。根据实际经验，可以假设1毫克的氢氰酸有可能以非等摩尔关系形成0.4毫克的氨基甲酸乙酯。

## 2. 范围和定义

---

6. 本操作规范旨在为国家和地方主管部门、制造商和其他相关机构提供指导，预防和/或减少核果馏出物中氨基甲酸乙酯的形成。本规范不涉及其他酒精饮料和食品中的氨基甲酸乙酯形成。
7. 以下定义适用于本规范：
- a) **核果**在本规范中指属于玫瑰科（Rosaceae）李属的某些可食用果实，即樱桃、李子、桃子和杏子。
  - b) **馏出物**在本操作规范中指经过蒸馏工艺后获得的富含酒精的产品，可供食用。
  - c) **核果馏出物**在本操作规范中指以下各项经蒸馏后获得的可供食用的馏出物：
    - 由粉碎的核果发酵制备的果泥，
    - 发酵的核果渣（果渣），
    - 由粉碎的和/或完整的核果在乙醇或酒精饮料中发酵和/或浸泡而获得的果泥。

## 3. 总论

---

8. 本规范涵盖所有已被证明能预防和/或减少核果馏出物中高含量氨基甲酸乙酯的可能措施。在对特定核果馏出物应用本规范时，应从效益和可行性的角度出发，谨慎选择所采用的措施。此外，应根据相关的国家和国际立法和标准来实施这些措施。
9. 人们认识到，可以采取合理适用的技术措施，即良好生产规范（GMP），来预防和减少核果馏出物中明显偏高的氨基甲酸乙酯含量。可采用两种不同的方法减少氨基甲酸乙酯：第一，降低主要前体物质（如氢氰酸和氰化物）的浓度；第二，减低这些物质反应形成氰酸盐的趋势。

## 4. 典型的生产工艺

---

10. 核果馏出物的生产工艺包括用整个核果或其残渣作为原料制备果泥，然后进行发酵和蒸馏。该工艺通常遵循以下步骤：
  - a) 压碎整个成熟的水果，制备用于蒸馏核果烈酒饮料的果泥，或使用核果渣制备核果渣烈酒饮料；
  - b) 在不锈钢罐或其他合适的发酵容器中发酵果泥；
  - c) 在使用浸渍工艺的情况下，将压碎的果实或整个果实在乙醇或酒精饮料中浸渍并储存一段时间，制备果泥，而不经过发酵过程；
  - d) 将发酵后的果泥转移到蒸馏装置中，通常是铜锅；
  - e) 用适当的加热方法加热发酵的果泥，以便慢慢汽化酒精；
  - f) 在适当的（如不锈钢）圆柱塔形容器中冷却酒精蒸汽，使其冷凝并收集冷凝液。
  - g) 分离三种不同的酒精馏分：“头部”、“中部”和“尾部”。
  - h) 稀释成最终的酒精度等级。
11. 在蒸馏过程中，“头部”首先汽化。沸点低的成分（如乙酸乙酯和乙醛）是头部的一部分。这一部分通常不适合食用消费，应予以丢弃。
12. 在中间蒸馏过程中（“中部”），所有烈酒的主要酒精（乙醇）被蒸馏出来。在蒸馏过程的这一部分，除乙醇外的挥发物含量最低，而且有最纯正的果香，这一部分都会被收集起来。
13. 蒸馏的“尾部”包括乙酸和杂醇油，通常带有令人不快的醋酸味和植物气味，可通过这些气味加以识别。这部分也被丢弃，但可以重新蒸馏，因为尾部始终含有一定的乙醇。

## 5. 基于GMP的推荐做法

### 5.1 原料和果泥的制备

14. 果泥的原料和制备方法应适合于避免释放氢氰酸，即氨基甲酸乙酯的前体。
15. 核果一般应是优质的，没有机械损伤，没有微生物腐败，因为损伤和腐败的水果可能含有更多的游离氰化物。

16. 水果最好去核。

17. 如果水果没有去核和/或用水果的残留物（残渣）制备果泥，则应轻轻捣碎，避免压碎果核。如果可能，应从果泥中去除果核。

## 5.2 发酵

18. 用于生产烈酒饮料的精选酵母制剂应根据制造商的使用说明添加到捣碎的水果中，以便进行快速的“清洁”发酵。

19. 操作处理发酵果泥时应保持高标准的卫生，并尽量少暴露在光线下。含有果核的发酵果泥在蒸馏前的储存时间应尽可能短，因为在长时间的储存中，完整的果核也可能会释放出氢氰酸。

20. 如果果泥是通过将核果浸泡在酒精饮料或乙醇中制备的，在充分提取核果的香气后，应尽快取出核果。

## 5.3 蒸馏设备

21. 蒸馏设备和蒸馏工艺应适当，以确保氢氰酸不会转移到馏出物中。

- a) 使用铜制蒸馏器将限制会形成氨基甲酸乙酯的前体物质转移至馏出物中。
- b) 蒸馏设备最好包括自动冲洗装置和铜制催化转化器。自动冲洗装置将保持铜制蒸馏器的清洁，而铜制催化转化器将在氢氰酸进入馏出物之前与之结合。
- c) 在非连续蒸馏的情况下，自动冲洗装置并非必需。蒸馏设备应通过系统化彻底清洗程序进行清洗。
- d) 在没有铜催化转换器或其他专用的氰化物分离器时，可在蒸馏前将氯化铜（I）制剂添加到发酵的果泥中。这些含有铜（I）离子制剂的用途是在氢氰酸进入馏出物之前与氢氰酸结合。铜（II）离子没有作用，不应使用。

22. 虽然铜离子可以抑制果泥和蒸馏器中氨基甲酸乙酯前体的形成，但会促进馏出物中氨基甲酸乙酯的形成。因此，在蒸馏装置的末端使用不锈钢冷凝器而不是铜冷凝器，将限制铜在馏出物中的存在，并降低氨基甲酸乙酯的形成率。

## 5.4 蒸馏过程

23. 不应将沉淀在发酵果泥中的果核泵入蒸馏装置中。
24. 蒸馏时，应以缓慢且可控的方式（例如，用蒸汽而不是直接火焰作为加热源）使酒精汽化。
25. 馏出物的最初部分（称为“头部”）应仔细加以分离。
26. 中间的部分（称为“中部”）应收集起来，并储存在阴暗处。当集酒器中实际馏出物的酒精度达到50%时，应转而收集“尾部”，以便在尾部中分离出可能已经形成的氨基甲酸乙酯。
27. 一些制造商可能会重新蒸馏分离出来的尾部，其中可能含有氨基甲酸乙酯。如果尾部用于再蒸馏，应单独进行再蒸馏，但为了降低氨基甲酸乙酯的浓度，最好丢弃尾部。

## 5.5 馏出物的检查、再蒸馏和储存

### 5.5.1 氢氰酸

28. 氢氰酸的检测可作为对馏出物中氨基甲酸乙酯的简单检测。因此，应定期检查馏出物中的氢氰酸含量。可以通过特定的测试进行测定，包括用于快速测试氢氰酸水平的试剂盒。
29. 如果馏出物中的氢氰酸浓度超过每升1毫克，建议使用催化转换器或铜制剂进行再蒸馏。
30. 馏出物应储存在不透光（或能过滤紫外线）的瓶子中或有盖的盒子里，不要在较高的温度下储存。

### 5.5.2 氨基甲酸乙酯

31. 建议对可能已经形成氨基甲酸乙酯的馏出物进行氨基甲酸乙酯检测（如生产历史不明的馏出物、氢氰酸含量较高的馏出物，或在光照或高温下储存的馏出物）。
32. 为了减少馏出物中的氨基甲酸乙酯，进行额外的蒸馏是有效的做法。

## 6. 一般建议

---

33. 国家、州和地方政府以及非政府组织（NGO、商业协会与合作社）应提供各自的基本培训，并更新关于减少核果馏出物中氨基甲酸乙酯的信息。
34. 非工业化、小规模制备此类饮料，应准备好相关的材料，提供基于良好生产规范的具体建议，以及关于预防和减少核果馏出物中氨基甲酸乙酯的指导意见。具体而言，应向核果馏出物的小规模生产者提供可用的材料。