

食用酒中甲醇及其分析方法研究

刘兴平¹, 张 良², 刘火安¹

(1. 四川轻化工学院, 四川 自贡 643033; 2. 泸州老窖股份有限公司, 四川 泸州 646000)

摘要: 对甲醇的来源、性质、分析方法及分析方法存在的问题进行了详细的论述, 指出了为确保食用者生命安全, 食用酒中甲醇分析方法准确、快速的重要性, 提出了进一步改进甲醇分析方法的研究方向。

关键词: 食用酒; 甲醇; 分析方法; 研究方向

中图分类号: TS262; O623. 411

文献标识码: A

文章编号: 1001- 9286(2001)02- 0066- 03

The Methanol Existing in the Edible Wine and It's Present Situation of Analytical Methods

LIU Xing- ping¹, ZHANG Liang² and LIU Huo- an¹

(1. Sichuan Inst. of Light Ind. & Chem. Tech., Zi gong, Sichuan 643033, China; 2. Luzhou Laojiao Co. Ltd., Luzhou, Sichuan 646000, China)

Abstract: The source, specific property, physiological action, analytical methods of methanol and the existing problems of analytical methods was reviewed in the paper in detail. To assure the safety of consumer, the importance of accurate and high- speed method to analyse methanol in the edible wine was put forward; and the next studying direction to improve the analytical method was pointed out here.

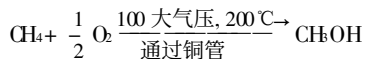
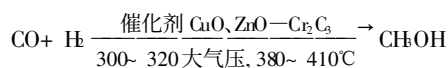
Key words: edible wine; methanol; analytical method; studying direction

0 前言

甲醇(Methanol 或 Methyl alcohol, 缩写 MeOH), 又名木醇, 是脂肪族醇类中最简单的醇类^[1]。它是食用酒中的有害成分^[2], 也是最重要的卫生指标之一^[3]。为确保食用者生命安全, 国家对食用酒中 MeOH 含量进行了严格控制。国标规定, 60 度酒中 MeOH 最高允许含量不超过 0.04g/100ml^[4]。然而, MeOH 对人体的毒害事件近些年时有报道。为什么在如此严格的国标之下仍有这类事件的发生呢? 究其原因, 除不法行为外, 还可能与分析方法方面的原因。

1 MeOH 的来源

MeOH 最早是由木材干馏而得, 故又称木精^[5]。近代工业上则以合成气(CO+ H₂)或天然气(CH₄)为原料, 在高温、高压和催化剂存在下合成^[5]。



酒(食用酒, 食用酒精, 工业酒精)中 MeOH 则来源于酿酒的原料(谷物、甘薯等)。这些植物原料在酿酒过程中, 经过蒸煮和发酵, 由其中的果胶质水解而生成, 即由果胶质中所含半乳糖醛酸的甲氧基(-OCH₃)分解而生成^[1]。

2 MeOH 的性质

MeOH 为易挥发、有毒性、具有酒味的无色透明液体, 易燃,

其爆炸极限为 6.0%~36.5% (体积), 沸点 64.7℃, 分子式 CH₃OH, 分子量 32.03。

MeOH 能与水和乙醇、乙醚等多种有机溶剂互溶, 并与这些溶剂间形成氢键。其分子间也形成氢键, 氢键键能 6.2 千卡/mol。

MeOH 的化学性质主要由它的醇羟基(-OH)所决定。它具有一般醇所具有的一切化学性质。其中, CH₃OH^[O] HCHO^[O] HCOOH 的反应中, 其生成物 HCHO 与 HCOOH 对人体的生理机能具有重要的影响。

3 MeOH 的生理作用

MeOH 对人体的毒性很大, 它在人体内氧化为 HCHO 和 HCOOH, HCHO 毒性较 CH₃OH 大 30 倍, HCOOH 毒性较 CH₃OH 大 6 倍^[6]。MeOH 在人体内能逐渐累积, 不易排出体外, 即使少量也能引起人慢性中毒; 食用 4~10ml 可引起人恶性中毒, 损害神经系统; 食用 10ml 以上可致失明; 30ml 可致死亡^[6,7], MeOH 的蒸汽与眼接触, 也可引起失明^[5]。其慢性中毒表现为头晕、头痛、视力模糊以及耳鸣等。急性中毒可出现恶心、胃痛、呼吸困难、昏迷等症状, 甚至死亡^[6]。

正是由于 MeOH 具有以上生理作用, 加上 MeOH 与乙醇气味相近^[1,6,7], 导致人们对食用酒中 MeOH 含量超标或 MeOH 含量的差异根本无法用感官辨析出来。因而, 近几年因食用酒中 MeOH 而中毒的事件时有发生。

4 食用酒中 MeOH 分析方法现状及存在的问题

近年来, 酿酒行业提倡食用酒精改制酒^[8]。市场上食用酒精勾兑的白酒及其他酒, 品种和数量越来越多, 仅白酒, 到 1994 年

收稿日期: 2000- 10- 08

基金项目: “铭瑞基金”。

作者简介: 刘兴平(1966-A), 女, 重庆人, 硕士, 讲师, 参加课题多项, 获得省科技成果三等奖一项, 市级科技成果三等奖一项。

www.cnki.net

市场上出现的食用酒精勾兑品已达到全国总产量的半数以上^[8]。而我国生产食用酒精的原料主要为木薯及糖蜜等^[6]。与谷物原料相比,这类原料的果胶质含量较高,经过蒸煮和发酵之后,醪液中 MeOH 含量也较高^[1,2],若蒸馏不理想,极易造成食用酒精中 MeOH 含量超标^[9]。而这些 MeOH 含量超标的食用酒精很可能被那些并不具备分析测试条件(或不经分析测试)的个体、私营业等直接用来配制食用酒,并将产品非法投向市场,造成严重的 MeOH 中毒事件。要防止这类事件的发生,就必须准确、及时地对产品市场进行监控。那么,除了严格执法以外,MeOH 分析方法的快速、简便、及时就显得非常重要了。

关于 MeOH 的测定,国外报道可用 HPLC(High-performance liquid Chromatography, 高效液相色谱法)、GC(Gas Chromatography, 气相色谱法)分析和化学分析。在化学分析法中, determination of methanol using alcohol oxidase(醇氧化酶法)与 permanganate oxidation method(高锰酸盐氧化法)或 spectrophotometry(分光光度法)相比,分析时间缩短了一半,具有“rapid, selective and sensitive”等优点^[10]。但该方法与 GC 法相比仍较费时。另,国外报道,通过 FIA(flow injection analysis, 简称 FIA, 流动注射分析)可对 MeOH 进行酶法分析^[11]以及固定醇氧化酶法(utilizing alcohol oxidase)分析^[10]。国内 MeOH 的分析, 国标 GB5009, 48-85 规定, 蒸馏酒和配制酒中 MeOH 的测定方法为: 碱性品红亚硫酸比色法和 GC 法(GDX-102 柱)^[4]。碱性品红亚硫酸比色法为 MeOH 测定的经典方法, 但操作繁琐、费时^[7,12], 不利于快速分析; 在 MeOH 浓度较高或较低时, 测定 MeOH 的工作曲线不符合朗伯比尔定律^[13], 因而影响 MeOH 测定的准确度。GC 法于 1903~1906 年由俄国植物学家 Tswett 在创立色谱法之后, 于 1952 年由英国生物学家 Martin 等人创立^[14]。由于 GC 法与经典方法相比, 具有快速、简便、选择性好、灵敏度高等优点, 因而在各领域获得迅速发展和广泛应用^[15]。在我国于 1976 年由内蒙轻化所沈尧绅等人首次推荐使用 DNP-Tween 混合柱对白酒中醇、酯等主要成分采用液体直接进样法进行 GC 分析之后, GC 法在我国白酒等酒的成分分析中的应用越来越广泛^[6], 并将 GDX-102 柱用于食用酒中 MeOH 的分析测定。但由于 GDX-102 在保存和使用中较易吸附水分而失去活性, 使用前和用过一段时间后需进行活化处理^[14,15]; 同时由于 GDX 的疏水性, 水在大多数有机化合物之前流出色谱柱, 水的干扰使基线上漂, 影响 MeOH 测定的准确性^[17]。DNP-Tween 混合柱作为乙酸乙酯分析测定的标准柱而出现^[4], 虽生产企业也常用于测定 MeOH, 但各厂在实际应用时又经常出现分析误差大和重现性差的情况^[16], 甚至出现 MeOH、乙醇分不开^[18]或 MeOH 出不了峰的情况^[3]。其他如 402 有机担体、Porapal QS 等的应用也时有报道^[6], 但用于 MeOH 测定是很不成熟的应用。轻工部食品发酵研究所蔡心尧等人开发用 PEG-20M 对白酒等酒中醇、酯进行分析, 但受该柱性能的限制, 进行程序升温操作也无法将 MeOH 完全分离开来(与乙缩醛重合并与乙酸乙酯分离不够好)^[6]。

除此之外, GC 法与经典方法相比, 虽快速、省时, 但所采用的是液体直接进样法, MeOH 峰出来之后, 仍需等其他成分全部流出色谱柱后方可再进样, 而 MeOH 出峰时间较早(1min or so), 这对只分析 MeOH 的卫生检测来说, 需要很长的等待时间^[19], 分析周期长, 仪器占用的时间也长, 不利于快速分析。同时, 由于食用酒的成分复杂, 有的高沸点成分流不出柱子而留于气化室和色谱柱, 污染气化室和色谱柱, 对分析造成干扰, 缩短色谱柱

的使用寿命^[6,20,21,22]。

由此看来, 碱性品红亚硫酸比色法存在操作繁琐、费时的缺点, 不利于实现快速分析。而 GC 法由于食用酒的成分复杂, 采用液体直接进样法仍相对费时, 在色谱柱固定相性能方面, 还不十分令人满意。

5 食用酒中 MeOH 分析方法研究方向

由以上可知, MeOH 对人体的毒性较大, 它在人体内会逐渐累积。为减少其对人类的毒害, 必须严格把好 MeOH 检测关。要实现对 MeOH 快速、准确、及时的分析, 就得有相应的快速分析方法。传统的 GC 分析方法是可取方法。但还可针对 MeOH 本身的性质, 选择更加优良的固定液, 提高 MeOH 峰的分离性; 此外, 液体直接进样法相对费时, 考虑改变国标规定的这一方法。根据文献及实践, 本人认为静态顶空气体进样可避免由于液体直接进样所带来的诸多不足。

顶空取样分为动态顶空取样与静态顶空取样。用动态顶空气体进样分析, 灵敏度极高, 但分析程序复杂, 重现性差, 且无精确的定量方法。静态顶空气体进样分析对中高沸点组分灵敏度低, 但对低沸点组分的灵敏度高, 且操作简单, 重现性好, 使用标准添加法, 可以进行准确的定量分析^[23]。由于所要分析的组分是低沸点的 MeOH, 故适合采用静态顶空气体进样分析。

静态顶空取样是将样品置于一定空间的密闭系统中, 待达到热力学平衡之后, 取其气体进行分析。对于分析复杂混合物中微量或痕量的易挥发组分, 具有快速、简便、无基体干扰等优点^[21,22,24]。将这种取样技术同 GC 法结合, 形成所谓的顶空气相色谱法(Head-space Gas Chromatographic Analysis, 简称 HS-GC)。由于取其气相进样分析, 进入色谱柱中成分十分简单, 避免了柱子的污染和对分析造成的干扰, 出峰时间缩短, 分析速度大大提高。该法在国外应用十分广泛^[10,24-30], 国内也有不少报道^[20-22,31-33], 可广泛应用于固体化学物质与包装材料中残留溶剂、臭味物质以及主食品和美味食品中芳香成分等的分析测定领域^[24,34]。

将静态顶空取样技术同 GC 法结合, 用于食用酒中 MeOH 的分析测定, 改变传统的液体直接进样法, 避免由于液体直接进样所带来的诸多不足。进一步研究适合 MeOH 分析测定的固定液, 建立适于 MeOH 分析测定的快速、简便、灵敏度高、分辨率高、选择性强的 GC 法, 推进 MeOH 分析方法的发展, 为日益发展的多酒种市场提供行之有效的 MeOH 卫生检测保证, 以确保广大消费者的生命安全。

参考文献:

- [1] 陈声. 发酵工业辞典[M]. 北京: 轻工业出版社, 1991.
- [2] 陆寿鹏. 白酒工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.
- [3] 邓锦霞, 曾祖训. 色谱分析白酒醇、酯的误差剖析[J]. 酿酒科技, 1994, (2): 30.
- [4] 宋顺达. 食品标准大全[M]. 沈阳: 辽宁大学出版社, 1992.
- [5] 徐寿昌. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1986.
- [6] 贡献, 陈周平. 气相色谱法与白酒分析[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1989.
- [7] 王兰英. 对白酒甲醇检测中获得准确结果的探讨[J]. 辽宁食品与发酵, 1991, (4): 53.
- [8] 龚文昌. 节约用粮, 提倡酒精改制白酒[J]. 酿酒科技, 1996, (3): 79.
- [9] 许开天. 论甲醇在酒精蒸馏过程中的动态(上)[J]. 酿酒科技, 1995, (5): 22.
- [10] Jerome A. Klavons and Raymond D. Bennet, Determination Of Methanol

- Using Alcohol Oxidase and Its Application to Methyl Ester Content of Pections[J]. J. Agric. Food Chem., 1986, 34: 597.
- [11] A. Maquieira, M. D. Luque DE Castro. Simultaneous Enzymatic Determination of Methanol and Ethanol by Flow Injection Analysis[J]. Microchemical Journal, 1987, 36: 309.
- [12] 李文奇. 标准曲线法在食用酒中甲醇含量测定上的运用[J]. 酿酒科技, 1995, (6): 37.
- [13] 王福荣. 白酒生产分析检验[M]. 北京: 轻工业出版社, 1985.
- [14] 徐葆筠, 杨概. 实用仪器分析[M]. 北京: 北大出版社, 1993.
- [15] 达世禄. 色谱学导论[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1988.
- [16] 沈尧坤, 曹桂英, 等. 关于白酒中醇酯等主成分气相色谱法分析方法的探讨[J]. 酿酒, 1994, (2): 32.
- [17] 寇登民, 云希勤, 等. 程序涂渍气相色谱柱的应用——微量有机物的定量分析[J]. 色谱, 1993, 11(2): 89.
- [18] 佟晓芳. 浅谈采用 DNP- 吐温 60 混合柱进行白酒中醇酯分析常见的问题[J]. 酿酒, 1999, (3): 41.
- [19] 吴志勇, 王明信, 等. 我国白酒气相色谱法分析现状及其发展[J]. 酿酒, 1994, (2): 4.
- [20] 史晓滨, 齐力汇. 液上顶空气相色谱法测定化妆品中甲醇[J]. 理化检验—化学分册, 1993, 29(3): 38.
- [21] 梁瑞娥, 韩菊. 顶空气相色谱法测定葡萄酒中甲醇、乙醛的方法研究[J]. 河北化工, 1992, (2): 54.
- [22] 张强. 顶空气相色谱法测定香水中的甲醇[J]. 色谱, 1995, 13(2): 45.
- [23] (日) 长井裕美. 食品工业学会志, 1992, 39(3): 264.
- [24] Hachenbery H., Schmidt A. P., Gas Chromatographic Headspace[M]. Heyden, 1981.
- [25] B. Kolb. Applied Headspace Gas Chromatography[M]. London: Heyden & Son Ltd, 1980.
- [26] Ioffe B. V. Fresenius' z Anal[J]. Chem., 1989, 335(1): 77.
- [27] Ettre L. S. Kolb B., [J]. Chromatographia, 1991, 32(1/2): 5.
- [28] A. Thomes, Hollingworth, et al[J]. J. AoAc., 1986, 68(3): 524.
- [29] C. D. Baker, [J]. J. Inst Brew., 1987, 95: 267.
- [30] Dtsch Lebensm[J]. Rundsch, 1987, 83: 42.
- [31] 符展明, 姚聂婷. 顶空气相色谱法测定六神香水中的甲醇[J]. 分析仪器, 1994, (1): 40.
- [32] 胡国栋, 陆久瑞, 等. 采用静态顶空取样技术分析白酒的微量易挥发组分[J]. 酿酒, 1992, (1): 67.
- [33] 葛心. 顶空分析法用于天然香料油气味分析[J]. 北京农业学院学报, 1994, 9(1): 96.
- [34] 洪庆慈, 沈崇钰. 顶空取样法分离陈米臭味物质的条件选择[J]. 郑州粮食学院学报, 1993, (1): 65.

(上接第64页)

标准、质量控制等方面认真地调查、研究和总结, 形成相应的原产地域命名产品的标准系统, 并强制性地实施。同时, 国家技术监督局还应建立与这些标准相适应的监控和质量监督体系, 以进行日常的监督管理。

3.2 将要发展的葡萄酒产区

对于希望发展葡萄酒的新产区, 必须应用相应指标体系首先对全国进行科学的葡萄和葡萄酒种区域化。凡是不在适宜区的地区, 均不能发展葡萄酒。而对于处于适宜区的地区, 如果要发展葡萄酒, 则必须按照《原产地域产品保护规定》的有关规定, 进行科学的论证以后, 同样在国家技术监督局的质量监督体系的监控下进行实施。

3.3 建立中国葡萄酒原产地域产品研究中心

由上述分析可知, 由于世界上各主要葡萄酒生产国, 特别是 WTO 的成员国都先后建立了各自的葡萄酒地理标志或原产地标志系统, 所以, 要想减小我国在加入 WTO 后外国葡萄酒对我国葡萄酒产业的冲击, 使我国葡萄酒行业在新世纪实现持续、快速、健康发展, 就必须建立并实施葡萄酒的原产地域命名系统, 而且在进行这项工作时, 应主要参考英语地区国家(如美国、澳大利亚)的标准和做法, 同时还应制定与国际标准相适应的有关标准。要完成这样庞大的系统工程, 就必须在国家技术监督局的指导下, 建立由各类专家和工程师组成的中国葡萄酒原产地域产品研究中心, 并由该中心进行我国葡萄酒原产地域产品的认证、监控及日常监督管理工作。●

酿酒科技杂志社邮购书刊

书刊名	邮购价
《酿酒科技精选(1980~1985)》	20元/册
《酿酒科技》1998年合订本	58元/册
《酿酒科技》1999年合订本	60元/册
《酿酒科技》2000年合订本	65元/册
《酿酒科技》2001年	65元/年
《酒眼观潮》—酒界营销参考书	40元/册
《酿酒活性干酵母的生产与应用技术》	12元/册
《世界蒸馏酒的风味》	6元/册
《中国酒曲》	35元/册

需订购以上书刊者, 请直接汇款到本社社邮购。地址: 贵阳市沙冲中路58号(550002); 电话: (0851)5796163; 传真: (0851)5776394

1999年世界啤酒生产大国

名次	国名	生产量 (kl)	较上年增加率 (%)	构成比 (%)
1	美国	23650000	1.2	17.3
2	中国	20738800	5.6	15.2
3	德国	11280000	1.0	8.3
4	巴西	7880000	-3.4	5.8
5	日本	7224400	0.1	5.3
6	墨西哥	5807300	4.3	4.3
7	英国	5785400	2.1	4.2
8	俄罗斯	4320000	27.2	3.2
9	西班牙	2585200	3.4	1.9
10	南非	2565000	0.2	1.9
世界合计		136489300	2.8	100

鹿晓摘自日本酿酒协会志. 2000, 95(11): 770.