

几种甲醇含量测定方法的比较

张荣欣¹,张道雷²,国天庆³

(1.山东轻工业学院食品与生物工程学院,山东 济南 250353;2.济南铁道职业技术学院,生物工程系,山东 济南 250013;3.山东省食品质量监督检验站,山东 济南 250013)

摘要: 白酒中甲醇含量的测定方法包括比色法、气相色谱法、高效液相色谱法、蒸馏法等。采用气相色谱法和比色法,对不同酒精度和不同甲醇含量的样品进行检测。结果表明,两种检测方法之间存在一定的差异,在实际检验过程中应根据不同情况选用相应的测定方法。

关键词: 白酒; 甲醇; 检测; 气相色谱

中图分类号:TS262.2;TS261.7;O657.7

文献标识码:B 文章编号:1001-9286(2009)04-0111-03

Comparison of Several Measurement Methods of Methanol Content

ZHANG Rong-xin¹, ZHANG Dao-lei² and GUO Tian-qing³

(1. Food Science & Bioengineering College of Shandong Light Industry College, Ji'nan, Shandong 250353;

2. Ji'nan Railway Occupational Techniques College, Ji'nan, Shandong 250013; 3. Shandong Food

Quality Supervision & Examination Station, Ji'nan, Shandong 250013, China)

Abstract: The measurement methods of methanol content in liquor include colorimetry, gas chromatography, HPLC, distillation etc. In this paper, gas chromatography and colorimetry were applied separately for the measurement of methanol content in liquor of different alcoholicity. The results showed that there was certain difference between the two methods and each one should be chosen according to the practical situations.

Key words: liquor; methanol; detection; Gas Chromatography

甲醇是白酒中对人体有害的成分,为保障人体的健康安全,国家发布的蒸馏酒及配制酒卫生标准中对白酒中甲醇含量提出了严格的上限要求,以谷类为原料的白酒中甲醇含量不得超过 0.04 g/100 mL,以薯干及代用品为原料的白酒中甲醇含量不得超过 0.12 g/100 mL^[1]。但是在白酒生产发酵过程中会自然产生甲醇,同时由于甲醇和乙醇的沸点接近,目前绝大部分白酒生产厂家的蒸馏设备很难将其完全分离开来,所以白酒中不可避免地含有一定量的甲醇。

目前,国内外检测酒中甲醇含量的方法主要有比色法、气相色谱法、高效液相色谱法、固定化酶流动注射分析法、酶电极法、激光拉曼光谱法、Fourier 变换红外光谱法、折射法、蒸馏法等^[2]。白酒生产企业中的甲醇检测,既要保证结果的准确性,又要节约检测成本,准确及时地出具检测结果。因此,许多企业根据自身实际情况,选用了不同的检测方法。

DNP 气相色谱法因具有稳定性好、操作简便、检测速度快、成本低等优点,在白酒企业得到广泛的应用,但该方法用于甲醇检测的准确度变化尚不明确;毛细管气相

色谱法为 GB/T394.2 规定的醇类测定第一法,该法具有灵敏度高、分离效能和选择性好的优点,但检测所用时间较长。比色法是 GB/T5009.48 规定的甲醇检测方法,该法使用的仪器简单,但操作较为繁琐,吸光度易受温度、时间等因素影响,对检验员的操作水平要求较高。本文拟就上述 3 种方法在测定白酒甲醇时的准确性进行对比实验。

1 材料与方法

1.1 试剂

甲醇(色谱纯)、无甲醇酒精、蒸馏水、高锰酸钾-磷酸溶液、草酸-硫酸溶液、品红-亚硫酸溶液。

1.2 设备

气相色谱(上海分析仪器厂 1102 型色谱仪)、气相色谱(上海天美分析仪器厂 7890 型色谱仪)、紫外-可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司 754N)。

1.3 方法

1.3.1 样品的制备

为对比不同酒精度、不同甲醇含量的白酒按照上述

收稿日期:2009-02-27

作者简介:张荣欣(1973-),男,山东省临沂市人,质量工程师,从事白酒质量管理工作。

3种方法进行检测时的误差情况,笔者结合目前市场上常见成品白酒的酒精度分布,采用无甲醇酒精、蒸馏水配制34%vol、39%vol、44%vol、52%vol 4种不同酒精度样品各1000 mL,然后,将每个酒精度的样品分为4份共计16个样品,再量取一定量的色谱纯甲醇分别加入到16个样品中,使样品的甲醇含量分别为0.1 g/L、0.4 g/L、0.8 g/L和1.2 g/L。具体样品规格见表1。

表1 样品规格

样品编号	甲醇含量(g/L)	乙醇浓度(%vol)	样品编号	甲醇含量(g/L)	乙醇浓度(%vol)
1号	0.1	34	9号	0.8	34
2号	0.1	39	10号	0.8	39
3号	0.1	44	11号	0.8	44
4号	0.1	52	12号	0.8	52
5号	0.4	34	13号	1.2	34
6号	0.4	39	14号	1.2	39
7号	0.4	44	15号	1.2	44
8号	0.4	52	16号	1.2	52

注:在称取甲醇时,由于甲醇极易挥发,直接称重较困难,因此根据比重将该重量换算为吸取体积,以减少称量误差。

1.3.2 气相色谱法之一(固定相DNP)

选用上海分析仪器厂生产的1102色谱仪,色谱柱采用填充柱,固定相为20%DNP。

色谱条件:载气(N₂)流速为150 mL/min;氢气(H₂)流速为40 mL/min;空气流速为400 mL/min;气化室温度为160℃;检测器温度为150℃;柱温为90℃。

打开N2000色谱工作站,选取正确的方法文件,吸取样品1 μL进样检测,检测结果见表2。

1.3.3 气相色谱法之二(毛细管柱)

选用上海天美分析仪器厂7890色谱仪,色谱柱为交联石英毛细管柱。

色谱条件:载气(N₂)流速1 mL/min;氢气(H₂)流速30 mL/min;空气流速300 mL/min;检测器温度200℃^[3],柱温采用程序升温:初始温度40℃,保持3 min,升温速率为5℃/min,升至100℃后保持5 min,然后升温至200℃保持5 min。

打开N2000色谱工作站,选取正确的方法文件,吸取样品1 μL进样检测,检测结果见表2。

1.3.4 比色法

根据试样中乙醇浓度适当取样置于25 mL具塞比色管中。吸取甲醇标准使用液分别置于25 mL具塞比色管中,并加入0.5 mL无甲醇的乙醇。于试样管及标准管中各加水至5 mL,再依次各加2 mL高锰酸钾-磷酸溶液,混匀,放置10 min,各加2 mL草酸-硫酸溶液,混匀使之褪色,再各加5 mL品红-亚硫酸溶液,混匀,于20℃静置30 min,用2 cm比色杯,以零管调节零点,于

波长590 nm处测吸光度,绘制标准曲线比较,或与标准系列目测比较。此外,还可以采用建立线性回归方程的方法来计算。检测结果见表2。

表2 不同检测方法结果

样品编号	检测结果(g/L)		
	气相色谱法一 (固定相DNP)	气相色谱法二 (毛细管柱)	比色法
1号	0.095	0.098	0.10
2号	0.080	0.100	0.10
3号	0.082	0.105	0.10
4号	0.077	0.104	0.10
5号	0.413	0.417	0.40
6号	0.415	0.421	0.40
7号	0.418	0.426	0.40
8号	0.411	0.437	0.40
9号	0.953	0.876	0.80
10号	0.958	0.888	0.80
11号	0.981	0.884	0.80
12号	0.938	0.895	0.80
13号	1.499	1.370	1.20
14号	1.490	1.308	1.20
15号	1.580	1.317	1.20
16号	1.538	1.481	1.20

2 结果与分析

2.1 甲醇含量对测定结果的影响

由表2可以看出,样品中甲醇含量的多少,对3种检测方法有着较为明显的影响,其变化曲线见图1。

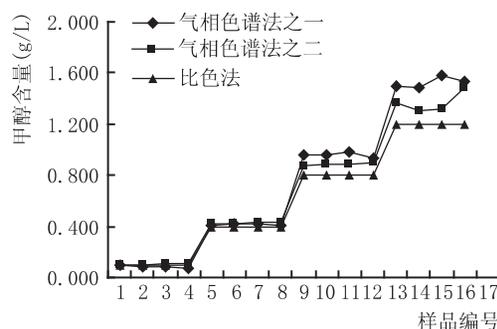


图1 3种不同方法检测白酒中甲醇含量结果对比情况

从图1可明显看出,当试样中甲醇含量小于0.4 g/L时(样品1~4甲醇含量为0.1 g/L、样品5~8甲醇含量为0.4 g/L),3种方法的检测结果差异较小;当甲醇含量大于0.4 g/L时(样品9~12甲醇含量为0.8 g/L、样品13~16甲醇含量为1.2 g/L),3种方法的检测结果差异较大。

2.2 酒精度对测定结果的影响

酒精度对测定结果的影响也比较显著,以甲醇含量0.1 g/L的样品(样品1~4)为例,3种检测方法的结果见图2,其中横坐标1~4分别代表酒精度为34%vol、

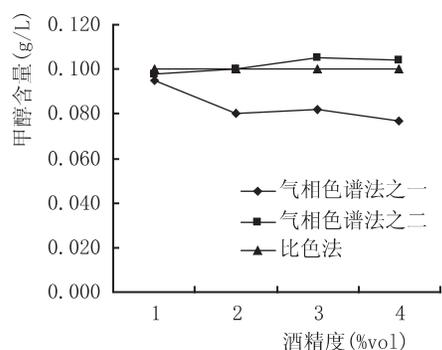


图2 酒精度对测定结果的影响

39 %vol、44 %vol 和 52 %vol 的样品。

从图2可以看出,随着酒精度的增加,气相色谱法测定的甲醇含量误差有增大的趋势,其中,DNP气相色谱法受酒精度影响较大,毛细管柱气相色谱法次之。

3 结论

3.1 从检测结果看,当酒样中甲醇含量为 0.1 g/L 和

0.4 g/L 时,不同酒精度酒样,分别用3种检测方法检测所得结果之间差异较小;而当酒样中甲醇含量为 0.8 g/L 和 1.2 g/L 时,3种不同检测方法所得结果之间的差异较大,相比而言,DNP法的检测结果误差最大,结果偏高,毛细管柱次之。

3.2 酒精度为 34 %vol 和 39 %vol 的酒样采用3种检测方法的结果之间差异较小,而酒精度为 44 %vol 和 52 %vol 的酒样采用3种方法检测结果之间的差异较大,相比而言,DNP法的检测结果误差最大,毛细管柱次之。因此,在实际检验工作中,当酒精度含量大于 40 %vol 时,不推荐使用 DNP 气相色谱法。

参考文献:

- [1] GB/T5009.48-2003, 蒸馏酒与配制酒卫生标准的分析方法[S].
- [2] 李永生,齐娇娜,高秀峰. 酒中甲醇测定方法的研究进展[J]. 酿酒科技,2006,(1):84-89.
- [3] GB/T394.2-1994, 酒精通用实验方法[S].

(上接第 110 页)

具有很好的相关性,相关系数为 0.9994,因此可以根据荧光值的大小直接判断和比较蛋白酶 A 活力的高低。

参考文献:

- [1] Lanoe, J.,Dunningan. J.Improvements of the Anson Assay for measuring proteolytic activities in acidic pH range[J]. Anal. Biochem.,1978, 89:461-471.
- [2] Maddox, I. S.,Hough, J. S. Proteolytic enzymes of *Saccharomyces cerevisiae*[J].Biochem. J.,1970,117:843-852.
- [3] Dreyer, T.,Biedermann, K.Yeast proteinase in beer[J]. Carlsberg Res Commun., 1983,48:249-253.
- [4] Yokosawa, H., Ito, H.,Murata, Si.,et al.Purification and fluorometric assay of proteinase A from yeast[J]. Analytical Biochemistry,1983,(134):210-215.
- [5] Kondo, H.,Shibano, Y.,Fukui, N.,et al.Development of A novel and sensitive method for measurement of proteinase A in beer [J].EBC Congress 1995,669-677.
- [6] Kondo, H.,Yomo, H.,Fumkubo, S.,et al.Advanced method for measuring proteinase A in beer [J]. Proceedings-25th Convention of the Institute of Brewing-ASIA Pacific Section: 119-124.
- [7] 周艳明,等.现代农业仪器分析[M].北京:中国农业出版社,2004.

中国广告协会呼吁药品酒类广告停用儿童做宣传

本刊讯 药品、医疗、酒、医疗器械等广告里,不应出现儿童形象,食品广告不应怂恿儿童过量食用。近日,中国广告协会向社会发出倡议书,呼吁清理规范广告中不利于青少年儿童身心健康的现象。并透露正在组织制订有关儿童广告的自律规则,有望年内出台。

中国广告协会法律服务中心彭晔指出,一些广告含有腐朽落后、低俗媚俗文化和影响青少年儿童的不良内容,容易对青少年儿童消费和身心带来影响。像一些酒的广告里安排儿童送礼的情景,药品广告中经常有儿童感冒发烧吃药的场景,食品广告常能听见一些孩子说“我只吃……”,保健品里孩子用稚嫩的童声强力推荐,不孕不育医院广告里出现婴儿的形象,“这些儿童形象都是不应该使用在广告中的”。尤其是药品,国外很多国家都规定儿童不能在任何药品中做广告。

广告协会因此呼吁广告行业全面清查,药品、医疗、医疗器械、酒类、烟草等广告中不应以青少年儿童的形象做宣传。食品广告不应怂恿青少年儿童过量食用可能影响健康的食品。同时,对不适于青少年儿童使用的产品,广告不应利用其形象进行演示。(小小)