

# 乙酰丙酮-目视判读法快速测定白酒中甲醇的含量

姚欢, 余晓琴\*, 刘美, 杜钢

(四川省食品药品检验检测院, 成都 610097)

**摘要:** **目的** 建立了乙酰丙酮-目视判读法快速测定白酒中甲醇的方法。**方法** 采用乙酰丙酮法, 白酒中甲醇经高锰酸钾氧化, 草酸还原过量高锰酸钾后, 在沸水浴中与乙酰丙酮发生反应, 并对分析条件进行了探讨优化, 对酒精度影响和干扰因素进行了深入研究并提出了解决办法。**结果** 对优化后的分析条件进行了多个实验室间验证。本快速检验方法灵敏度为 100%, 特异性为  $\geq 94\%$ , 假阴性为 0%, 假阳性率为  $\leq 6.0\%$ , 相对准确度  $\geq 98.5\%$ , 满足要求。**结论** 该方法灵敏、准确、快速, 适用于白酒中甲醇的含量的现场快速检测。

**关键词:** 乙酰丙酮; 甲醇; 白酒; 目视判读; 现场快速检测

## Rapid determination of methanol in liquor by acetylacetone-visual judgement

YAO Huan, YU Xiao-Qin\*, LIU Mei, DU Gang

(Sichuan Provincial Food and Drug Inspection Institute, Chengdu 610097, China)

**ABSTRACT: Objective** To establish a rapid method for determination of methanol in liquor by acetylacetone-visual judgement. **Methods** Adopting acetylacetone method, the methanol in liquor was oxidized by potassium permanganate, and after excess oxalic acid was reduced to potassium permanganate, it reacted with acetylacetone in a boiling water bath. The analysis conditions were discussed and optimized, and the influence and interference factors of alcohol content were studied in depth and solutions were put forward. **Results** The optimized analytical conditions were verified in several laboratories. The sensitivity of this rapid test method was 100%, the specificity was  $\geq 94\%$ , the false negative was 0%, the false positive rate was  $\leq 6.0\%$ , and the relative accuracy was  $\geq 98.5\%$ , which met the requirements. **Conclusion** The method is sensitive, accurate and fast, which is suitable for the field rapid detection of methanol content in liquor.

**KEY WORDS:** acetylacetone; methanol; spirits; visual judgement; field fast measurement

## 1 引言

甲醇又称木醇或木酒精<sup>[1,2]</sup>, 是一种具有较高毒性的有机物, 对中枢神经系统有较强的麻醉作用, 而对视神经和视网膜具有特殊的选择毒害作用<sup>[3]</sup>。有资料显示, 甲醇能在人体内积蓄, 即使少量饮入也可引起慢性中毒、头痛恶心、视力模糊。尤其是视神经损害严重, 5~10 mL 即可造成眼睛失明<sup>[4,5]</sup>。因此, 甲醇含量是酒类产品质量检测

的主要指标之一。

白酒中的甲醇主要来源于发酵过程产生<sup>[6]</sup>, 原料和辅料中果胶质内甲基酯在一定条件下分解生成甲醇。我国是酒类消费大国, 其中白酒消费量稳居世界第一<sup>[7]</sup>, 因此建立一个简单、快捷、可靠地分析方法尤为重要。

目前, 白酒中甲醇的分析方法主要有气相色谱法<sup>[8-10]</sup>、气相色谱法质谱联用法<sup>[11,12]</sup>、纳米钨模拟酶法<sup>[13]</sup>、紫外可见-分光光度法<sup>[14,15]</sup>、电位滴定法<sup>[16]</sup>、光子晶体平面波展开

\*通讯作者: 余晓琴, 副高级工程师, 主要研究方向为食品卫生检验。E-mail: yuxiaoqinhuan@163.com

\*Corresponding author: YU Xiao-Qin, Deputy Senior Engineer, Sichuan Provincial Food and Drug Inspection Institute, No.8, Xinwen Road, Gaoxin District, Sichuan 610097, China. E-mail: yuxiaoqinhuan@163.com

法<sup>[17]</sup>和离子色谱法<sup>[18]</sup>等检测方法。气相色谱法和气相色谱质谱联用法测定白酒中甲醇是目前实验室最常用的分析方法, 该方法具有准确性好, 精密度高, 灵敏度好等特点<sup>[19-21]</sup>。其中气相色谱法(GB 5009.266-2016《食品中甲醇的测定》)为食品安全国家标准<sup>[22]</sup>, 其检出限达到 7.5 mg/L。但此方法存在分析速度慢, 仪器昂贵等缺点, 不利于基层推广以及大批量白酒的快速检测。纳米钨模拟酶法, 电位滴定法, 光子晶体平面波展开法和离子色谱法存在前处理复杂, 分析时间长, 灵敏度差和选择性差等问题, 难以对白酒中甲醇进行现场快速筛查。

紫外分光光度法测定白酒中甲醇主要有品红亚硫酸法, 乙酰丙酮法, 变色酸法。其中乙酰丙酮法仍然存在显色不稳定, 灵敏度低(0.3 g/L), 酒精度影响显色等问题, 难以应用于白酒的现场快速筛查。

本研究对乙酰丙酮法进行了深入的探讨, 并对高锰酸钾加入量、氧化时间、反应温度、显色剂加入量等条件进行了优化, 同时对酒精度影响和干扰因素进行了深入研究, 并提出了解决方案和评估, 以期基层食品监管部门现场快速筛查提供了参考依据。

## 2 材料与方 法

### 2.1 试剂与仪器

冰乙酸(色谱级, 美国 Fishier 公司); 磷酸、乙酸铵、乙酰丙酮、硫酸(优级纯, 成都科龙试剂厂); 四无乙醇(分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 高锰酸钾(分析纯, 重庆川东化工厂); 草酸(分析纯, 成都科龙化工试剂厂); 实验室用水, 电阻率为 18.2 MΩ·cm。

CPA225D 电子天平(美国 Sartorius 公司); 移液枪(德国 Eppendorf 公司); Evolution 201 紫外分光光度计(美国 Thermo 公司)。

鸡尾酒、啤酒、干红葡萄酒、竹叶青酒、白酒来自于抽检样品。

### 2.2 实验方法

取白酒溶液 2 mL, 分别加入 1.00 mL 的高锰酸钾, 放置 30 min 后和加入同体积的草酸溶液, 在沸水浴下使高锰酸钾褪色。加入 2 mL 乙酰丙酮显色剂, 在沸水浴下反应 20 min 后用紫外分光光度计测定。

## 3 结果与分析

### 3.1 酒精度影响研究

查阅相关资料得知<sup>[23]</sup>, 酒精度影响白酒中甲醇限值的折算。在国家标准 GB 2757-2012《蒸馏酒及其配制酒》<sup>[24]</sup>明确规定, 甲醇含量需按 100%(V:V, 以下都为体积比)酒精度折算, 其规定了粮谷类蒸馏酒限制为 ≤0.6 g/L, 其他原料蒸馏酒为 ≤2.0 g/L。市售白酒的酒精度范围大致为

30%~60%, 不同酒精度的蒸馏酒酒样, 按限值点(0.6 g/L 或 2.0 g/L)折算后的限值各不一样。同时在相关文献也报道了白酒酒精度对显色有较大影响, 是目前方法应用的主要问题之一<sup>[25-27]</sup>。因此本研究的关键点就在于方法体系酒精度的确定。

从上述可知, 需要确定一个合适的酒精度, 将限值点 0.6 g/L 或 2.0 g/L 按照该酒精度进行折算后, 得到该酒精度条件下的实际限值。目视判读时, 将样品溶液和实际限值点对照溶液进行颜色深浅比较即可, 样品溶液显色深, 为阳性, 浅为阴性。

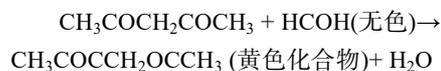
分别配置浓度为空白、0.6 g/L 和 2 g/L 甲醇溶液 2 mL, 酒精度分别为 5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%。向溶液中加入 1 mL 的高锰酸钾溶液, 放置 10 min 后和加入同体积的草酸溶液, 在 60 °C 下使高锰酸钾褪色。加入 1 mL 乙酰丙酮, 在 60 °C 下反应 10 min 后用紫外分光光度计比色。实验结果表明, 随着酒精度的增加, 吸光度值越低。同时进行空白试验, 实验结果表明空白乙醇溶液随着酒精度的增加, 吸光度值越高, 见图 1。

理论上, 将酒精度统一至较低水平(5%或 10%)时, 背景显色弱, 对照显色深, 灵敏度最佳。但是却存在如下问题: (1)酒精度值越低, 折算后的限值越小, 不利于目视判读。如表 1 所示, 参照液(对照液)中的甲醇含量越低, 显色越弱越不灵敏, 样液与对照液比较判读时难度大; (2)酒精度值越小, 样品取样体积也越小, 样品代表性不充分, 且误差较大。

综上实验结果并结合市场上的白酒酒精度多为 30%~60%, 且本方法为甲醇的快速检测, 须具备简便快捷, 能够在现场快速目视判读的优点, 因此本文最终确定显色酒精度为 50%, 在该条件下能有效地解决酒精度对甲醇限值和判读的影响。此时实际限值点为 0.3 g/L 或 1.0 g/L, 即酒精度 50%的样品, 当其甲醇含量超过 0.3 g/L 或 1.0 g/L 时, 甲醇就超过限值。实际样品在检测时, 均统一至 50%酒精度, 实际样品测定取样体积见表 2。

### 3.2 高锰酸钾和草酸条件选择

由方法原理可知白酒中的甲醇被高锰酸钾氧化为甲醛, 然后与乙酰丙酮发生反应, 生成黄色络合物, 因此高锰酸钾的加入量对显色反应有较大影响。



取适量甲醇标准溶液(20 g/L), 配置浓度为 2 g/L 的甲醇溶液 2 mL, 分别加入 0.05、0.10、0.15、0.20、0.30、0.50、0.80、1.00、1.50、2.00 mL 的高锰酸钾, 放置 10 min 后和加入同体积的草酸溶液, 在 60 °C 下使高锰酸钾褪色。加入 1 mL 乙酰丙酮显色剂, 在 60 °C 下反应 10 min 后用紫外分光光度计测定。结果见图 2。实验结果表明, 当高锰酸钾和草酸加入量为 1.0 mL 时, 显色最佳。

表 1 不同酒精度条件下的实际限值及各项相关参数对照表  
Table 1 Comparison of actual limits and related parameters under different alcoholic conditions

酒精度	实际限值/(g/L)		背景显色	甲醇(折算后不同限值)显色	甲醇(同一限值)显色	不同酒精度酒样取样体积/mL			
100%	0.60	2.0	\	\	\	30 度	40 度	50 度	60 度
5%	0.03	0.1	+	+	+++++	0.170	0.125	0.100	0.083
10%	0.06	0.2	++	++	++++	0.330	0.250	0.200	0.170
25%	0.15	0.5	+++	+++	+++	0.830	0.625	0.500	0.420
50%	0.30	1.0	++++	++++	++	1.700	1.250	1.000	0.830
70%	0.42	1.4	+++++	+++++	+	2.300	1.750	1.400	1.200

注：“+”表示不同酒精度显色后通过肉眼判别难易程度。

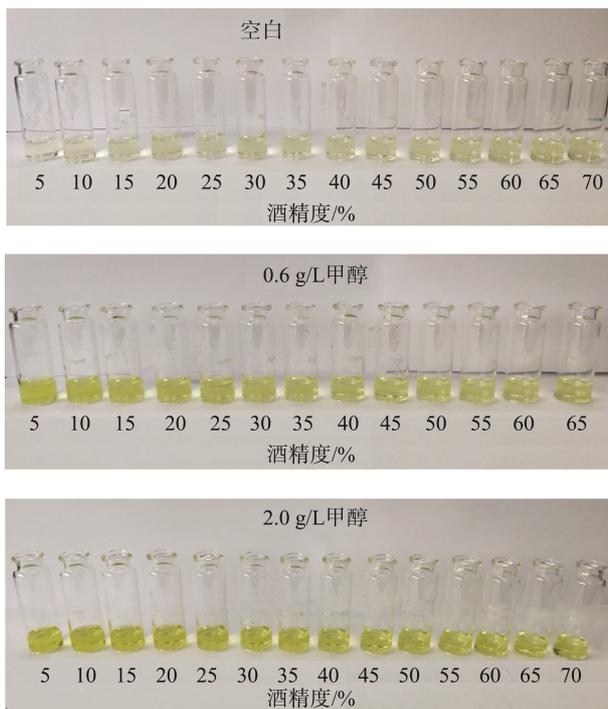


图 1 不同酒精度显色情况

Fig. 1 Color rendering of different alcohol contents

表 2 不同酒精度样品吸取体积表

Table 2 Sample absorption volume of different alcohol contents

酒精计示值/%	样品吸取体积/mL	补乙醇体积/mL	补水体积/mL
34 ~ 35	1.5	0.5	0.0
36 ~ 40	1.3	0.5	0.2
41 ~ 44	1.2	0.5	0.3
45 ~ 52	1.0	0.5	0.5
53 ~ 58	0.9	0.5	0.6
59 ~ 65	0.8	0.5	0.7
66 ~ 68	0.7	0.5	0.8

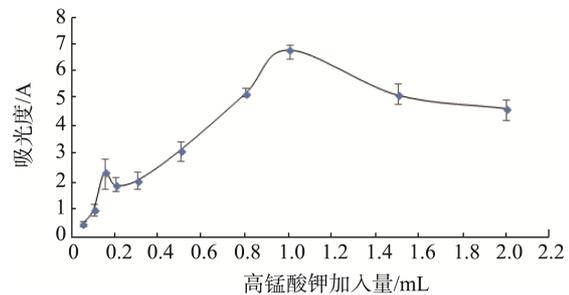


图 2 不同高锰酸钾及草酸加入量吸光度值(n=3)

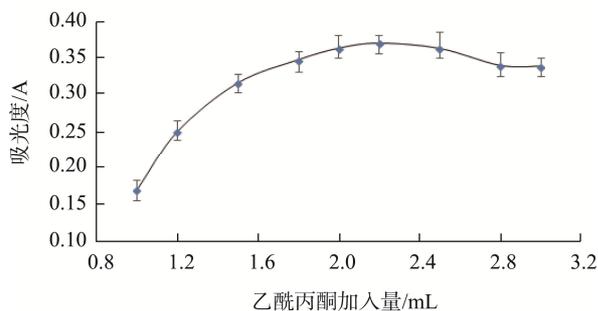
Fig.2 Absorbance value of different volume of addition of potassium permanganate and oxalic acid (n=3)

### 3.3 高锰酸钾氧化时间优化

在确定了高锰酸钾与草酸钠加入量后,考虑到高锰酸钾氧化时间对甲醇氧化为甲醛有较大影响,本研究对高锰酸钾氧化时间进行了优化。分别配置 0.2 g/L、0.6 g/L 和 2 g/L 的甲醇溶液,氧化时间分别为 5、10、15、20、30、60 min,考察氧化时间对吸光度的影响。实验结果表明,随着氧化时间的增加,样品吸光度值越大,但是 0.6 g/L 和 2 g/L 浓度点在氧化时间为 30 min 和 60 min 时,吸光度值没有明显区别。结合高中低 3 个浓度点,0.2 g/L、0.6 g/L 和 2 g/L,本研究最终确定氧化时间为 30 min(0.6 g/L 和 2 g/L 吸光度值过高,最终值为稀释 10 倍后吸光度值)。

### 3.4 乙酰丙酮显色液用量、显色温度和显色时间优化

实验中配置相同浓度的甲醇溶液 2 mL,经高锰酸钾溶液氧化后,分别加入 1.0、1.2、1.5、1.8、2.0、2.2、2.5、2.8、3.0 mL 乙酰丙酮显色液,在 60 °C 下反应 10 min 后上机。结果见图 3。由表可知,随着乙酰丙酮显色液的加入,样品吸光度也随之增加,当乙酰丙酮加入量达到 2.2 mL 时吸光度最大,当超过 2.2 mL 时,吸光度开始降低。由于丙酮加入量 2.0 mL 和 2.2 mL 相差较小,没有明显的吸光度差异,对目视判读影响不大,最终本研究选择最佳显色剂用量为 2.0 mL。

图 3 不同乙酰丙酮加入量吸光度值( $n=3$ )Fig.3 Absorbance values of different acetone dosage( $n=3$ )

查阅相关资料可知<sup>[26]</sup>, 该反应速度较慢, 需要加热以提高反应速度。相关文献均推荐采用沸水浴以提高显色速度。因此本文对显色温度进行了优化。

分别配置 0.2、0.6、2 g/L 的甲醇溶液, 显色温度分别 50、60、70、80、90 °C 和沸水浴。实验结果表明, 高中低 3 个浓度的甲醇溶液均随着显色温度的升高, 吸光度值也随之升高。因此显色最佳温度条件为沸水浴。

在确定了显色剂加入量和显色温度后, 本研究对显色时间进行了优化。分别配置相同浓度的甲醇溶液, 经高锰酸钾溶液氧化后, 加入 2.0 mL 乙酰丙酮显色液, 在沸水浴条件下分别反应 10、15、20、30、45、60 min 后测定吸光度值。随着显色时间的增加, 样品吸光度也随之增加, 当显色时间为 30 min 时吸光度值最大, 当显色时间超过 30 min 时, 吸光度开始降低, 当显色时间为 60 min 时, 样品吸光度值最低。因此确定最佳显色时间为 30 min。

### 3.5 显色剂和显色稳定性

乙酰丙酮在放置的过程中易被氧化而显黄色, 考虑到本方法主要应用于基层现场白酒中甲醇的快速检测, 不便采用蒸馏的方式提纯乙酰丙酮。同时考虑到现场快速检测的特殊性, 也需要显色后能具有一定的稳定性。因此本研究对显色剂及显色稳定性进行了考察。

使用未经蒸馏的乙酰丙酮配置显色剂, 对已知阳性样品(酒精度 50%)进行了测定, 同时随行甲醇标准限值点(0.3 g/L, 粮谷类白酒), 并分别在显色后 0、30、180 min 内判读和测定。实验结果表明, 显色后放置 0~180 min, 均不影响目视判读结果, 均为阳性。使用分光光度计测定吸光度值, 在 30 min 内比色, 吸光度值与 0 min 时的吸光度值没有明显变化。而在 180 min 时, 样品吸光度值有较小的降低。但考虑到本方法为白酒中甲醇的现场快速检测, 显色后 30 min 内比色能够满足测定要求。

### 3.6 干扰实验

#### 3.6.1 食品添加剂干扰实验

取相同白酒基质样品, 分别加入苯甲酸、山梨酸、糖精钠、甜蜜素、三氯蔗糖、乙二胺四乙酸、乙酸、乳酸、

己酸乙酯和乙酸乙酯, 浓度分别为 0.250、0.250、0.075、0.375、0.125、0.0125、0.050、0.050、0.050、0.050 mg/mL。按本方法前处理样品, 目视判读。实验结果表明, 三滤蔗糖浓度大于 0.025 mg/mL 时对显色有干扰, 当乙二胺四乙酸浓度大于 0.005 mg/mL 时对显色有干扰。

#### 3.6.2 合成着色剂干扰实验

经查阅 GB 2760-2014《食品添加剂使用标准》<sup>[27]</sup>酒中允许使用的合成着色剂及其最大使用量, 各合成着色剂最大使用量范围: 0.025~0.1g/kg。配制了 0.02 g/L 的柠檬黄、日落黄、赤藓红、诱惑红、亮蓝、靛蓝、新红、酸性红以及胭脂红溶液, 该浓度溶液的颜色基本与市售常见的添加有合成着色剂的配制酒颜色深浅基本一致, 采用本方法显色后, 各色素溶液颜色与空白基本一致, 且明显浅于 0.3 g/L 甲醇, 见图 4。实验结果表明上述 10 种合成着色剂对本方法无干扰。



图 4 各合成着色剂干扰情况

Fig.4 Interference of each synthetic colorant

#### 3.6.3 糖分干扰实验

为考察糖分干扰试验, 确定酒样中糖分干扰情况, 查阅 GB 15037-2006《葡萄酒》<sup>[28]</sup>, 发现各类型葡萄酒的总糖(以葡萄糖计)的允许含量范围: 干型 $\leq 4.0$  g/L, 甜型 $\geq 50.1$  g/L。目前市面上常见的配制酒、饮料酒等添加了不等量的白砂糖或、果葡糖浆等。配制了 1~100 g/L 系列浓度的白砂糖溶液, 采用本方法显色后, 当糖分含量大于 4 g/L 时, 其颜色深于空白, 即可产生一定干扰, 糖分含量大于 10 g/L 时, 干扰明显, 结果见图 5。

#### 3.6.4 实际酒样干扰实验

通过文献资料发现发酵酒及其配制酒酒样基质本身含天然色素和糖分, 因此, 为进一步考察其干扰, 选取了啤酒(基质含糖)、干红葡萄酒(基质呈红色, 含天然色素, 基质总糖 $< 4$  g/L)、鸡尾酒和竹叶青配制酒 4 种代表酒样进行试验。另外, 考虑有些配制的饮料酒中添加的白砂糖和/或其他糖类含量未标识, 为此, 还选取 Rio 鸡尾酒进行试验, 采用本方法显色后, 发现试验的 4 种酒样干扰明显, 结果见图 6。

综上所述, GB 2760-2014 酒中允许使用的合成着色剂对显色基本无干扰; 啤酒、葡萄酒、露酒等发酵酒及其配制酒由于原料发酵、浸提、复蒸馏过程产生的天然色素或

添加的糖分会干扰显色,为消除干扰,确定本方法仅适用于白酒等蒸馏酒。

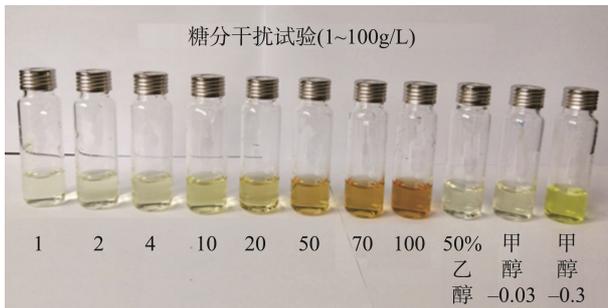


图 5 糖分干扰情况

Fig.5 Interference of sugar



图 6 RIO、啤酒、干红、竹叶青干扰情况

Fig. 6 Interference of RIO, beer, dry red and zhuyeqing

### 3.7 检出限

考虑到本方法必须满足操作简便,适用性强,能够满足基层食品监管部门对白酒中甲醇进行现场快速筛查的特点,本方法采用了样品与标准品对照目视判读。因此本文配置一定浓度的甲醇酒样和基质空白酒样,按本方法前处理样品,通过目视判读。实验结果表明当甲醇浓度为 0.3 g/L 时,甲醇酒样显色明显深于基质空白酒样。当甲醇浓度低于 0.3 g/L 时,则难于区别,因此本方法检出限为 0.3 g/L。见图 7。

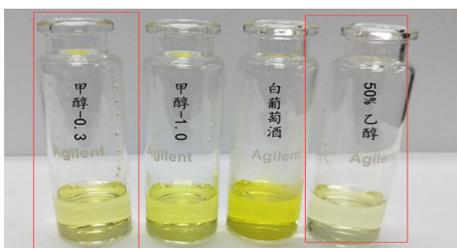


图 7 检出限浓度显色情况

Fig. 7 Color of detection limit concentration

### 3.8 标准曲线建立

本方法通过配置不同甲醇浓度点(分别为 0.05、0.10、0.20、0.30、0.60、1.00、2.00 g/L)考察了线性范围。实验

结果表明在 0.05~2.00 g/L 范围内具有较好的线性,  $Y = 13.54X - 0.0627$ ,  $r^2 = 0.9996$ , 实验结果表明该方法显色呈线性关系,能够满足目视判读要求。见图 8。

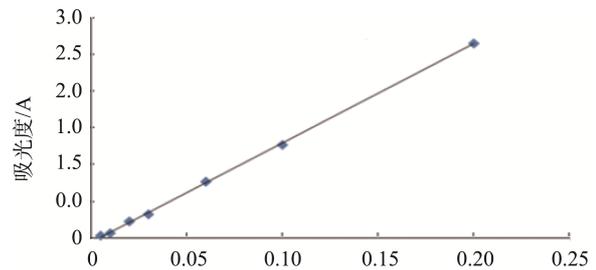


图 8 甲醇标准曲线及线性关系

Fig. 8 Standard curve and linear relation of methanol

### 3.9 精密度和准确度

本方法通过空白基质样品加标的方式考察方法准确度和精密度。分别配置 6 个甲醇含量为 0.2、0.6、2 g/L 的基质样品,用本方法测定。结果见表 3。实验结果表明,该方法回收率为 94.0%~110.9%,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 2.3%~4.9%。低中高 3 种浓度的基质加标均具有较高的回收率和精密度。

表 3 方法准确度和精密度( $n=6$ )  
Table 3 Accuracy and precision of method( $n=6$ )

序号	加标浓度 /(g/L)	加标量 /μg	测得量 /μg	回收率 /%	平均 回收率/%	RSD /%
L1	0.2	200	211.18	105.6	110.9	3.3
L2	0.2	200	228.96	114.5		
L3	0.2	200	214.21	107.1		
L4	0.2	200	223.77	111.9		
L5	0.2	200	227.47	113.7		
L6	0.2	200	225.77	112.9		
M1	0.6	600	541.77	90.3	97.1	4.9
M2	0.6	600	563.62	93.9		
M3	0.6	600	607.70	101.3		
M4	0.6	600	597.70	99.6		
M5	0.6	600	570.66	95.1		
M6	0.6	600	613.99	102.3		
H1	2.0	2000	1862.51	93.1	94.0	2.3
H2	2.0	2000	1926.59	96.3		
H3	2.0	2000	1922.14	96.1		
H4	2.0	2000	1809.18	90.5		
H5	2.0	2000	1863.62	93.2		
H6	2.0	2000	1894.73	94.7		

### 3.10 实际样品分析

在上述优化的方法条件下对 100 份盲样进行分析测定, 经国标方法 GB 5009.266-2016《食品中甲醇的测定》<sup>[22]</sup> 确证甲醇含量在未检出~0.6 g/L 的酒样进行分析测定并目视判读。

结果参照《食品快速检测方法评价技术规范》(食药监办科〔2017〕43号)评价指标<sup>[29]</sup>, 综合 5 个评价指标(假阴性率和假阳性率、特异性、灵敏度和显著性差异)对该方法较全面、合理的评价。同时邀请 4 个实验室进行该方法的实验室间比对。结果见表 4。

从各单位验证结果看, 本快检方法的灵敏度、特异性、假阴性率和假阳性率均可达到要求。从相对准确度来看, 各验证单位验证结果基本一致, 乙酰丙酮法的特异性为 94%, 假阴性为 0%, 假阳性率≤6.0%, 相对准确度可达到 98.5%

以上。实验结果表明本方法在灵敏度、特异性、假阴性率和假阳性率等指标均满足要求, 且与参比方法结果一致, 能够满足基层食品监管部门现场快速筛查白酒样品的要求。

### 4 结 论

本文建立了乙酰丙酮-目视判读快速测定白酒中甲醇的分析方法, 对酒精度影响和干扰实验进行了深入研究并提出了解决办法, 同时对高锰酸钾和草酸溶液加入量、反应时间、反应温度等分析条件进行了优化。经验证, 该方法精密度和准确度高, 且显色呈线性关系。同时多个实验室间进行了方法验证及盲样验证, 结果能够满足《食品快速检测方法评价技术规范》要求和基层食品监管部门现场对白酒的快速筛查, 为基层食品监管部门现场快速筛查提供了参考依据。

表 4 实验室间验证结果表  
Table 4 Verification results between laboratories

序号	验证单位	灵敏度/%	特异性/%	假阴性率/%	假阳性率/%	相对准确度/%
1	规范要求	≥95	≥85	≤5	≤15	/
2	陕西	100	100	0	0	100
3	湖北	100	94.0	0	6.0	98.5
4	南昌	100	100	0	0	100
5	企业	100	100	0	0	100

### 参考文献

[1] 刘红河, 黎源倩, 孙成均. 顶空固相微萃取-气相色谱法测定酒中的甲醇和杂醇油[J]. 色谱, 2002, 20(1): 90-93.  
Liu HH, Li YQ, Sun CJ. Determination of methanol and fusel oil in alcohol by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography [J]. Chin J Chromatogr, 2002, 20(1): 90-93.

[2] 罗艺, 杨琳, 俞文清. 白酒中甲醇检测方法的优化[J]. 现代食品, 2016, 1(1): 94-98.  
Luo Y, Yang L, Yu WQ. Optimization of methanol detection method in liquor [J]. Mod Food, 2016, 1(1): 94-98.

[3] 翟艳燕. 白酒中甲醇含量化验检测的问题分析[J]. 科技创新与应用, 2014, (6): 289-289.  
Zhai YY. Analysis of the problems of methanol content test in liquor [J]. Sci Technol Innovat Appl, 2014, (6): 289-289.

[4] 练有南, 化经纬, 杜建中. 分光光度法测定市售白酒中甲醇含量[J]. 湛江师范学院学报, 2014, (3): 67-71.  
Lian YN, Hua JW, Du JZ. Determination of methanol content in commercial liquor by spectrophotometry [J]. J Zhanjiang Normal Univ, 2014, (3): 67-71.

[5] 龙德清, 周新, 王娟, 等. 分光光度法测定白酒中微量甲醇的研究[J]. 邵阳师范高等专科学校学报, 2002, 22(3): 63-65.  
Long DQ, Zhou X, Wang J, et al. Determination of trace methanol in white wine by spectrophotometry [J]. J Yunyang Teachers Coll, 2002, 22(3): 63-65.

[6] 王丽, 杨永红. 品红-亚硫酸法测白酒中甲醇条件优化[J]. 当代化工, 2015, (8): 1987-1989.  
Wang Li, Yang YH. Optimization of methanol condition in white wine by fuchsin-sulfite method [J]. Contemp Chem Ind, 2015, (8): 1987-1989.

[7] 王培仁, 张丁, 吴绍斌, 等. 河南省市售蒸馏酒卫生状况及现行国家卫生标准的适用性探讨[J]. 中国食品卫生杂志, 1999, (4): 41-43.  
Wang PR, Zhang D, Wu SB, et al. Discussion on hygienic status of distilled liquor sold in Henan province and applicability of current national hygienic standard [J]. Chin J Food Hyg, 1999, (4): 41-43.

[8] 徐万秀. 毛细管白酒专用柱气相色谱法测定白酒中甲醇含量[J]. 上海计量测试, 2014, (5): 27-29.  
Xu WX. Determination of methanol in liquor by gas chromatography with capillary liquor [J]. Shanghai Metrol Test, 2014, (5): 27-29.

[9] Wang ML, Wang JT, Choong YM. A rapid and accurate method for determination of methanol in alcoholic beverage by direct injection capillary gas chromatography [J]. J Food Compos Anal, 2004, 17(2): 187-196.

[10] Anthony RM, Sutheimer CA, Sunshine I. Acetaldehyde, methanol, and ethanol analysis by headspace gas chromatography [J]. J Anal Toxicol, 1980, 4(1): 43.

[11] Savary BJ, Nuñez A. Gas chromatography-mass spectrometry method for determining the methanol and acetic acid contents of pectin using headspace solid-phase microextraction and stable isotope dilution [J]. J

- Chromatogr A, 2003, 1017(1-2): 151-159.
- [12] Zhu W. Determination of methanol in food additives by headspace-gas chromatography/mass spectrometry method [J]. *Flavour Fragrance Cosmet*, 2013, 2013: 26-29.
- [13] 孔君. 探讨白酒中甲醇检验方法[J]. *民营科技*, 2017, (3): 32.  
Kong J. Discussion on the method of testing methanol in liquor [J]. *Private Sci Technol*, 2017, (3): 2017, (3): 32.
- [14] 张金玲. 近红外光谱法快速检测白酒基酒中甲醇含量[J]. *酿酒*, 2019, (3): 120-122.  
Zhang JL. Detection of methanol content in liquor based liquor by near-infrared spectroscopy [J]. *Liquor Mak*, 2019, (3): 120-122.
- [15] Verma P, Gupta VK. A sensitive spectrophotometric method for the determination of methyl alcohol in air and water C [J]. *Talanta*, 1984, 31(5): 394-396.
- [16] 钱树伟, 谭庆荣, 罗继洁. 自动电位滴定法测定甲醛含量[J]. *云南化工*, 2001, 28(5): 31-32.  
Qian SW, Tan QR, Luo JJ. Determination of formaldehyde content by automatic potentiometric titration [J]. *Yunnan Chem Ind*, 2001, 28(5): 31-32.
- [17] 张帅, 焦圣喜. 基于二维光子晶体的甲醇浓度检测研究[J]. *激光杂志*, 2017, 38(11): 54-57.  
Zhang S, Jiao SX. Detection of methanol concentration based on two-dimensional photonic crystals [J]. *J Laser*, 2017, 38(11): 54-57.
- [18] 周亚新, 胡荣宗, 戴深峻, 等. 燃烧氧化偶联离子色谱法检测甲醇中的硫[J]. *厦门大学学报(自然版)*, 2002, 41(3): 326-329.  
Zhou YX, Hu RZ, Dai SJ, *et al.* Detection of sulfur in methanol by combustion oxidation coupling ion chromatography [J]. *J Xiamen Univ (Nat Ed)*, 2002, 41(3): 326-329.
- [19] Tulashie SK, Appiah AP, Torqu GD, *et al.* Determination of methanol and ethanol concentrations in local and foreign alcoholic drinks and food products in Ghana [J]. *Int J Food Contam*, 2017, 4(1): 14.
- [20] Garrigues JM, Perezponce A, Garrigues S, *et al.* Direct determination of ethanol and methanol in liquid samples by means of vapor phase-Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Vib Spectrosc*, 1997, 15(2): 219-228.
- [21] Hagman G, Roeraade J. Rapid determination of volatiles in alcoholic beverages by precolumn-backflush gas chromatography [J]. *J High Resol Chromatogr*, 1990, 13(2): 99-103.
- [22] GB 5009.266-2016 食品安全国家标准 食品中甲醇的测定[S].  
GB 5009.266-2016 National food safety standard-Determination of methanol in food [S].
- [23] Zhang ZY, Hidajat K, Ray AK. Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl tert-butyl ether synthesis from tert-butyl alcohol and methanol [J]. *J Catal*, 2001, 200(2): 209-221.
- [24] GB 2757-2012 蒸馏酒及其配制酒[S].  
GB 2757-2012 Distilled spirits and their compounds [S].
- [25] 罗艺, 杨琳, 俞文清. 白酒中甲醇检测方法的优化[J]. *粮食流通技术*, 2016, 1(1): 94-98.  
Luo Y, Yang L, Yu WQ. Optimization of methanol detection method in liquor [J]. *Food Circul Technol*, 2016, 1(1): 94-98.
- [26] 姚春德, 李旭聪, 徐元利, 等. 应用气相色谱法在线检测甲醇裂解气成分[J]. *中国仪器仪表*, 2009, (7): 57-59.  
Yao CD, Li XC, Xu YL, *et al.* The components of methanol pyrolysis gas were determined online by gas chromatography [J]. *Chin Instrumen*, 2009, (7): 57-59.
- [27] GB 2760-2014 食品添加剂使用标准[S].  
GB 2760-2014 Standards for the use of food additives [S].
- [28] GB 15037-2006 葡萄酒[S].  
GB 15037-2006 Wine [S].
- [29] 食品药品监督管理总局. 食品快速检测方法评价技术规范[Z]. 2017.  
General Administration of Food and Drug Administration. Evaluation technical specification for food rapid detection methods [Z]. 2017.

(责任编辑: 韩晓红)

## 作者简介



姚欢, 硕士, 主要研究方向为食品安全监测。  
E-mail: 766045380@qq.com

余晓琴, 副高级工程师, 主要研究方向为食品卫生检验。  
E-mail: yuxiaoqinhuan@163.com