

# 水果蒸馏酒中甲醇产生与控制机理及检测方法研究进展

蔡昊恩<sup>1,2</sup>, 黄科辉<sup>1,2</sup>, 向小凤<sup>1,2</sup>, 李进<sup>3</sup>, 张海军<sup>4</sup>, 刘秀海<sup>4</sup>, 石英<sup>1,2</sup>, 段长青<sup>1,2</sup>, 兰义宾<sup>1,2\*</sup>

(1. 中国农业大学 食品科学与营养工程学院 葡萄与葡萄酒研究中心, 北京 100083; 2. 农业农村部葡萄酒加工重点实验室, 北京 100083; 3. 山东省酿酒葡萄与葡萄酒技术创新中心, 山东 烟台 265600; 4. 吐鲁番楼兰酒庄股份有限公司, 新疆 吐鲁番 838201)

**摘要:** 水果蒸馏酒因其独特的水果香气以及绵柔的口感, 深受消费者的喜爱, 然而水果蒸馏酒中甲醇含量的问题是限制其产业发展的重要因素之一。该文阐述了甲醇的危害, 汇总了国内外关于水果蒸馏酒中甲醇含量的限量要求, 从酿造原材料、前处理工艺、发酵菌种、发酵工艺和蒸馏工艺等方面对水果蒸馏酒中影响甲醇含量的因素进行分析, 总结了当前生产中应用的有效控制措施, 并对目前水果蒸馏酒中甲醇的主要检测方法进行概述, 以期对我国水果蒸馏酒中甲醇控制工艺集成研究提供一定的理论和实践基础。

**关键词:** 水果蒸馏酒; 甲醇; 影响因素; 控制措施; 检测方法

中图分类号: TS262.6

文章编号: 0254-5071(2025)08-0001-08

doi:10.11882/j.issn.0254-5071.2025.08.001

引文格式: 蔡昊恩, 黄科辉, 向小凤, 等. 水果蒸馏酒中甲醇产生与控制机理及检测方法研究进展[J]. 中国酿造, 2025, 44(8): 1-8.

## Research progress on production and control mechanism of methanol in fruit distilled spirits and detection methods

CAI Haoen<sup>1,2</sup>, HUANG Kehui<sup>1,2</sup>, XIANG Xiaofeng<sup>1,2</sup>, LI Jin<sup>3</sup>, ZHANG Haijun<sup>4</sup>, LIU Xiuhai<sup>4</sup>, SHI Ying<sup>1,2</sup>, DUAN Changqing<sup>1,2</sup>, LAN Yibin<sup>1,2\*</sup>

(1. Center for Viticulture and Enology, College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Viticulture and Enology, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Beijing 100083, China; 3. Shandong Technology Innovation Center of Wine Grape and Wine, Yantai 265600, China; 4. Turpan Loulan Chateau Co., Ltd., Turpan 838201, China)

**Abstract:** Fruit distilled spirits are highly favored by consumers for their unique fruity aroma and smooth taste. However, the issue of methanol contents in fruit distilled spirits remains a significant factor limiting the industry's development. In this paper, the hazards of methanol were discussed, the domestic and international regulations regarding methanol limits in fruit distilled spirits were summarized, and the factors influencing methanol contents in fruit distilled spirits were analyzed from various aspects, including brewing raw materials, pretreatment process, fermentation strains, fermentation process and distillation methods. Additionally, the effective control measures currently applied in production were summarized, and the primary detection methods for methanol in fruit distilled spirits were outlined, aiming to provide a certain theoretical and practical basis for the integrated research on methanol control processes in fruit distilled spirits in China.

**Key words:** fruit distilled spirits; methanol; influencing factor; control measure; detection method

我国是水果生产大国, 主要用于鲜食, 而水果加工与综合利用方面存在规模小或形式单一的特点, 主要产品为浓缩果汁及果汁饮料等<sup>[1-2]</sup>。水果采收期短, 易腐烂变质, 水果深加工可以有效实现水果采摘后的减损增值, 将水果加工为水果酒或蒸馏酒是较好的产品转型<sup>[3]</sup>。以李子、樱桃和葡萄等原料酿造、蒸馏制备的水果蒸馏酒由于其独特的水果香气, 逐渐成为深受消费者欢迎的酒精饮品<sup>[4-6]</sup>。

水果蒸馏酒是以水果为原料, 经挑选、破碎、带皮或压榨取汁和发酵等工序, 再经蒸馏和调配而成<sup>[7-8]</sup>。几乎所有的酒类饮料中都含有甲醇, 其中水果蒸馏酒中甲醇含量相对较高<sup>[9]</sup>, 水果蒸馏酒原料均含有一定的果胶成分, 使其产品不可避免的含有甲醇, 特别是一些高果胶含量的水果(如荔枝、李子、大枣和苹果等)生产的蒸馏酒, 存在甲醇含量

超标的风险<sup>[2,9-10]</sup>。众所周知, 甲醇超标摄入对人体造成的损害是不可逆的, 需严格控制其在水果蒸馏酒中的含量<sup>[11]</sup>。本文阐述了甲醇的危害, 汇总了国内外关于水果蒸馏酒中甲醇含量的规定, 明确了水果蒸馏酒中甲醇的产生机制、影响因素、相应的控制措施和目前的检测方法, 这对推动中国水果蒸馏酒行业的发展起到了积极作用。

### 1 甲醇的危害及国内外对酒类饮料中甲醇含量的规定

#### 1.1 甲醇危害

甲醇(分子式为CH<sub>3</sub>OH), 也称为“木醇”, 是分子质量最小的醇, 其外观透明无色, 气味和物理性质与乙醇相近, 人在饮用时无法仅凭口感对二者进行区分, 是一种公认的有毒有害物质<sup>[12]</sup>。甲醇对人体的危害极大, 当摄入量达到340 mg/kg时就会出现中毒反应, 甚至死亡<sup>[13]</sup>。甲醇通常通

收稿日期: 2024-07-10

修回日期: 2024-08-27

基金项目: 山东省重点研发计划重大科技创新工程项目(2022CXGC010605); 新疆维吾尔自治区中央引导地方科技发展资金项目(ZY2023C24); 新疆维吾尔自治区重大科技专项(2022A02002)

作者简介: 蔡昊恩(1995-), 男, 博士研究生, 研究方向为葡萄酒酿造。

\*通讯作者: 兰义宾(1990-), 男, 副教授, 博士, 研究方向为葡萄酒风味化学。

过呼吸道、消化道及皮肤进入人体,由于其极易溶于水的特性,可快速分布在人体组织中,经体内甲醇脱氢酶作用转化为甲醛,甲醛又会经甲醛脱氢酶作用转化为甲酸<sup>[14]</sup>。所生成的甲醛和甲酸不易排出体外,二者的毒性也远高于甲醇<sup>[15]</sup>。甲醇及其代谢产物对人体都有毒害作用,甲醇可麻痹人体的呼吸系统,影响神经系统,特别是会对视神经系统造成损害<sup>[13]</sup>;甲酸对某些氧化酶有抑制作用,甲酸根阴离子作为甲醇代谢的产物,通过抑制线粒体细胞色素C氧化酶活性引起组织缺氧,具有很强的细胞毒性作用<sup>[16]</sup>。此外,还会造成体内有机酸和甲酸的积累,引起酸中毒,其症状为恶心和呕吐,最后导致昏迷甚至死亡<sup>[17-18]</sup>。还有研究证明,甲醇还会造成胎儿神经发育畸形,并有潜在的致癌性<sup>[19]</sup>。

## 1.2 国内外对酒类饮料中甲醇限量规定

### 1.2.1 我国相关标准对酒类饮料中甲醇含量的规定

GB/T 15037—2006《葡萄酒》规定白、桃红葡萄酒中甲醇含量应 $\leq 250$  mg/L,红葡萄酒中甲醇含量应 $\leq 400$  mg/L。GB 2757—2012《蒸馏酒及其配制酒》规定以粮谷类为原料生产的蒸馏酒甲醇含量应 $\leq 0.6$  g/L,其余原料生产的蒸馏酒甲醇含量应 $\leq 2.0$  g/L。GB 31640—2016《食用酒精》中规定甲醇含量应 $\leq 150$  mg/L。

### 1.2.2 国外相关标准对甲醇含量的规定

欧盟、美国、澳大利亚和新西兰对于蒸馏酒中甲醇含量的规定见表1<sup>[20]</sup>,对于水果蒸馏酒中甲醇限量规定,按100%的酒精度折算,我国的标准与国外相比,甲醇指标均严于国外,这与我国严格的食品安全监管有关<sup>[21]</sup>。

表1 水果蒸馏酒中甲醇含量的国外相关标准规定

Table 1 Foreign relevant standards and regulations on methanol contents in fruit distilled spirits

	甲醇最大限量/(g·L <sup>-1</sup> ) (按100%的酒精度折算)	酒种类别
	2	葡萄蒸馏酒及白兰地
欧盟理事会 787.2019	10	葡萄渣蒸馏酒
	10	水果蒸馏酒
美国食品药品 监督管理局合 规性政策指南 Sec 510.200	3.5	白兰地
澳大利亚与 新西兰法典	0.4	威士忌、朗姆酒、金酒和伏特加
	8	果酒、其余烈酒

## 2 水果蒸馏酒中甲醇的产生

正常生产的水果蒸馏酒中甲醇主要来自于果胶降解<sup>[4,22]</sup>,由水果原料中果胶所含的 $\alpha$ -D-半乳糖醛的甲氧基在果胶酯酶(pectin esterase, PE)作用下分解产生<sup>[23]</sup>。内源性果胶酯酶天然的存在于水果果实中。水果中的果胶根据其可溶性主要分为四种类型:原果胶、果胶酸、果胶酯酸和

果胶<sup>[24]</sup>。除了原果胶以外,其余类型的果胶都溶于水。所有的高等植物中都含有果胶,果胶与纤维素以结合的形态存在于初生细胞壁和细胞间层<sup>[25]</sup>。果胶是一种杂多糖,主要是由 $\alpha$ -D-半乳糖醛酸通过 $\alpha$ -1,4糖苷键连接形成主链,侧链由中性糖连接构成,如阿拉伯糖、木糖和鼠李糖等<sup>[26]</sup>。谢明勇等<sup>[27]</sup>详细的描述了果胶的基本结构(图1),果胶主要由光滑区及毛糙区组成,光滑区主要由同型半乳糖醛酸聚糖(homogalacturonan, HG)构成;木糖半乳糖醛酸聚糖(xylogalacturonan, XG)、鼠李半乳糖醛酸聚糖I(rhamngalacturonan I, RGI)和鼠李半乳糖醛酸聚糖II(rhamngalacturonan II, RGII)组成毛糙区。

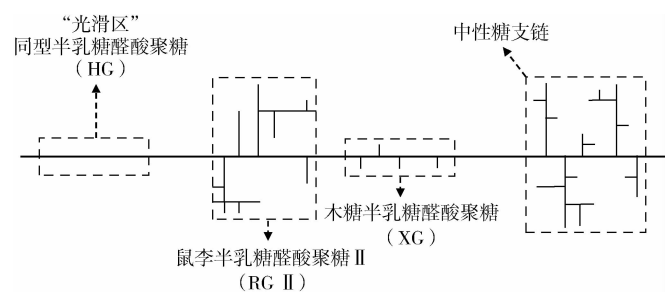


图1 果胶的基本结构示意图

Fig. 1 Basic structure diagram of pectin

此外,甘氨酸的酵母代谢也被认为是甲醇的一种主要来源,在酿酒过程中,甘氨酸的酵母代谢主要包括以下两种途径:第一种是甘氨酸在蛋白降解的过程中脱氨脱羧直接产生甲醇;第二种是甘氨酸在甘氨酸脱羧酶作用下脱羧形成的甲胺,随后甲胺与亚硝酸盐反应生成甲醇,其中亚硝酸盐被认为是来自人工施加氮肥的结果<sup>[28]</sup>。

## 3 影响水果蒸馏酒中甲醇含量的因素

### 3.1 酿造原料

水果蒸馏酒中甲醇的产生主要是由于果胶酯酶对果胶的酶解作用,果实中果胶含量对水果蒸馏酒中甲醇含量有直接影响。高果胶含量的水果相应的蒸馏酒中甲醇含量也较高<sup>[10,29]</sup>。HANG Y D等<sup>[29]</sup>采用5种葡萄品种的皮渣为原料发酵制备蒸馏酒,结果发现,不同葡萄品种皮渣发酵的蒸馏酒中甲醇含量差异显著,说明酿造原料对甲醇的含量有显著影响;JANUSZEK M等<sup>[30]</sup>研究发现,不同品种的苹果原料中果胶含量存在显著差异,其苹果白兰地中甲醇含量也具有显著性差异;夏娜等<sup>[31]</sup>使用库尔勒香梨果渣、带肉果汁及清汁为原料发酵制备蒸馏酒,结果发现,得到的香梨蒸馏原酒中甲醇含量由高到低依次为果渣蒸馏酒、带肉果汁蒸馏酒和清汁蒸馏酒,同时对原料中的果胶含量进行测定,发现果渣中果胶含量更高,这致使其相应的蒸馏酒中甲醇含量也更高;ZHANG H等<sup>[32]</sup>研究发现,采用7个李子品种发酵制备的蒸馏酒中甲醇含量存在显著性差异;POPOVIC B T等<sup>[33]</sup>采用红色与黑色品种黑加仑为原料发酵

制备蒸馏酒,结果发现,不同品种黑加仑蒸馏酒中的甲醇含量为0.67~0.94 g/L;GEROGIANNAKI-CHRISTOPOULOU M<sup>[34]</sup>采用11种不同品种的葡萄皮渣为原料生产蒸馏酒,结果发现,红葡萄皮渣蒸馏酒中的甲醇含量高于白葡萄皮渣蒸馏酒。

即使是同一种水果,不同年份生产的水果蒸馏酒中甲醇含量也存在显著差异。如ZHANG H等<sup>[32]</sup>连续3年研究了以同一品种李子为原料酿造的李子白兰地中的甲醇含量,结果发现,蒸馏酒中的甲醇含量分别为443.6 mg/mL、501.6 mg/mL和283.7 mg/mL,存在显著差异。果实成熟度不同,其果胶含量与酯化程度也不同,对应的酒中甲醇含量也有所差异<sup>[4]</sup>。尚未成熟的果实中果胶类型主要为原果胶,在成熟过程中原果胶逐渐向可溶性果胶转变,原果胶与甲醇含量呈正相关,随着成熟度上升,原果胶及相应蒸馏酒中的甲醇含量下降<sup>[29,35-36]</sup>。果实中内源性果胶酯酶活性随着成熟度的不断增加,活性呈现先上升后下降的趋势<sup>[37]</sup>。WEI X F等<sup>[10]</sup>研究结果表明,优质、成熟度高的果实酿造的蒸馏酒中甲醇含量更低;卢鹭滨等<sup>[38]</sup>以不同成熟度的金桔为原料酿造蒸馏基酒,结果表明,以成熟度为90%的原料酿造的蒸馏酒甲醇含量最低;金宇宁等<sup>[39]</sup>研究发现,通过对北冰红葡萄果实做延迟采收处理,能够有效降低北冰红蒸馏酒中甲醇的含量。

### 3.2 前处理工艺

发酵前处理降低甲醇含量主要有两种途径:一是降低发酵原料中的果胶含量,二是降低果胶酯酶的活性<sup>[4]</sup>。夏娜等<sup>[31]</sup>基于游离的钙离子能与果胶结合形成沉淀的原理,向香梨清汁中加入氯化钙后进行发酵,结果表明,添加氯化钙显著降低了发酵液中的果胶含量,从而降低了甲醇含量。HOU C Y等<sup>[40]</sup>在葡萄酒发酵过程中加入酚酸,结果表明,酚酸(香豆素酸、没食子酸和咖啡酸等)的加入对果胶酯酶活性有抑制作用,对应的葡萄酒中甲醇含量有所下降。有研究发现,发酵前进行加热处理可以降低内源性果胶酯酶的活性,从而能够显著影响蒸馏酒中甲醇含量<sup>[41]</sup>;XIA Y N等<sup>[42]</sup>通过煮沸加热红枣原料后发酵蒸馏得到红枣白兰地,经过沸腾处理的红枣白兰地甲醇含量为0.21g/L,而未经过沸腾处理的红枣白兰地甲醇含量为1.77g/L,结果表明在发酵蒸馏前煮沸加热原料,可以显著性降低红枣白兰地酒中的甲醇含量;HANG Y D等<sup>[43]</sup>研究表明,巴氏杀菌(72℃加热15s)处理原料可以降低最终水果蒸馏酒中甲醇的含量;MILJIC U等<sup>[44]</sup>通过微波和超声波等非传统加热方式对原料进行处理后,发现相对于传统加热,微波处理对原料中果胶酯酶活性抑制效果更好,降甲醇的效果更加明显;SAMPEDRO F等<sup>[45]</sup>研究发现,超高压处理可以显著降低果胶酯酶的活性。pH是影响果胶酯酶活性的主要因素之一,果胶酯酶最适pH为4~5,有研究发现,通过降低发酵液的

pH,可以有效减少蒸馏酒中的甲醇含量<sup>[41,46]</sup>。GLATTHAR J等<sup>[47]</sup>通过将梨发酵液的pH从4.0降低到2.5,可使梨蒸馏酒中甲醇含量减少50%;MILJIC U D等<sup>[9]</sup>设置5个不同的李子发酵液pH梯度,测定对应的蒸馏酒中甲醇含量,结果发现,李子蒸馏酒随着发酵液pH的升高,甲醇含量由1.004 g/L增加至1.240 g/L;NIKICEVIC N等<sup>[41]</sup>研究表明,通过降低发酵液的pH,蒸馏酒中甲醇含量显著降低。

前人的研究证实,果胶酯酶能脱去半乳糖醛酸主链上的甲基,释放出果胶酸酯与甲醇<sup>[48]</sup>。也有研究发现,水果蒸馏酒生产中添加果胶酶可以提高酚类物质的浸渍效果,缩短发酵周期,改善发酵酒风味,但是,发酵过程中伴随着果胶酶的添加,往往会导致蒸馏酒中甲醇含量的显著增加<sup>[44]</sup>。ANDRAOUS J I等<sup>[49]</sup>添加果胶水解酶对三种不同品种的苹果进行前处理后发酵,所得苹果蒸馏酒中甲醇含量超出了法规上限;LIANG M H等<sup>[28]</sup>设置5个不同梯度的果胶酶添加量实验,结果表明,甘蔗蒸馏酒中甲醇含量与果胶酶添加量呈正相关;WEI X F等<sup>[10]</sup>研究发现,随着果胶酶添加量(0~35 mg/L)的增加,刺葡萄蒸馏酒中甲醇含量显著增加。

水果中富含果胶,长时间的浸渍使得果胶进入果汁中,导致发酵后蒸馏酒中甲醇含量升高<sup>[50]</sup>。WEI X F等<sup>[10]</sup>研究不同浸渍时间(3~15 d)对刺葡萄蒸馏酒中甲醇含量的影响,结果显示,随着浸渍时间的增加,蒸馏酒中甲醇含量在前12 d存在显著差异。

### 3.3 发酵微生物

水果蒸馏酒中甲醇含量与发酵微生物有关。水果蒸馏酒酿造时采用的部分酵母菌在发酵阶段能够产生果胶酶,它们能够分解原料中的果胶产生甲醇<sup>[35,51]</sup>。酵母菌株能够产生3种类型的果胶分解酶,选择不产生果胶酯酶的酵母菌有利于减少甲醇的生成<sup>[52]</sup>。SCHEHL B等<sup>[53]</sup>采用实验室筛选的易突变二倍体酵母HHD1与商业酵母Uvaferm CGC62在相同条件下发酵、蒸馏得到樱桃蒸馏酒,结果发现,实验室筛选出的易突变二倍体酵母HHD1发酵、蒸馏获得的樱桃蒸馏酒具有更低含量的甲醇;武晓娜<sup>[54]</sup>采用硫酸二乙酯添加量分别为0.4%、0.8%、1.2%的麦芽培养液诱变商业酿酒酵母30 min、60 min,筛选出甲醇产量最低的酵母菌,利用该菌株发酵、蒸馏得到的蒸馏酒中甲醇含量显著下降;JIANG C等<sup>[52]</sup>利用不同的商业酵母进行发酵制备的蒸馏酒中的甲醇含量范围为1.02~44.44 mg/L,存在显著差异。

### 3.4 发酵温度

水果蒸馏酒生产过程中应该选择合适的发酵温度,发酵温度过高会增加果胶酶分解果胶的活性,同时高温加强果胶的浸提,导致蒸馏酒中甲醇含量增加。GEROGIANNAKI-CHRISTOPOULOU M<sup>[34]</sup>以葡萄皮渣为原料,分别在0℃、20℃和30℃条件下(其他发酵条件相同)进行发酵生产蒸

馏酒,结果表明,在30℃条件下发酵、蒸馏获得的蒸馏酒中甲醇含量显著高于其余两组;WEI X F等<sup>[10]</sup>测定不同发酵温度(16~34℃)下发酵并蒸馏获得的刺葡萄蒸馏酒甲醇的含量,结果表明,随着发酵温度的升高,相应蒸馏酒中甲醇含量显著增加;贾澄军等<sup>[55]</sup>研究表明,许多蓝莓蒸馏酒生产中无法保证低温发酵(<28℃),蓝莓发酵液中果胶酶活性较高,导致蓝莓蒸馏酒中甲醇含量偏高。

### 3.5 蒸馏工艺

蒸馏工艺是决定水果蒸馏酒中甲醇含量的另一个重要因素。水果蒸馏酒中甲醇含量受蒸馏方式及蒸馏参数的影响<sup>[34,56]</sup>。在整个蒸馏过程中,根据馏出液的酒精度,馏分被切成三个部分:酒头、酒身和酒尾<sup>[5]</sup>。酒头含有较多的低沸点化合物(如高级醇、酯类等),而酒尾主要含有挥发性酚和中短链脂肪酸等<sup>[57]</sup>。甲醇的馏出并不是单纯的与物质沸点有关,水、乙醇、甲醇三元混合体系的分离取决于分子间引力<sup>[58]</sup>,在溶液酒精度低时(<30%vol),甲醇与水的结合力大于甲醇与乙醇的结合力,甲醇主要集中在酒尾;酒精度高时(>30%vol),甲醇与水的结合力小于甲醇与乙醇的结合力,甲醇主要集中在酒头<sup>[59]</sup>。弓玉红等<sup>[60]</sup>研究发现,在苹果蒸馏酒的二次蒸馏过程中,与不截取酒头、酒尾工艺相比,截取1%酒头和2%酒尾的工艺能够使蒸馏酒中甲醇的含量显著降低26.3%;同时,酒头与酒尾的截取比例对蒸馏酒中甲醇含量有显著影响。SILVAAP D等<sup>[61]</sup>提出采用二次蒸馏方式能降低蒸馏酒中的甲醇含量,第一次蒸馏过程甲醇主要聚集在酒头,第二次蒸馏过程甲醇主要聚集在酒尾,二次蒸馏方式通过截取酒头和酒尾可以更好的除去甲醇。NIKICEVIC N等<sup>[41]</sup>研究连续精馏、不连续精馏及不连续部分精馏3种不同的蒸馏方式对蒸馏酒中甲醇含量的影响,结果发现,不同的蒸馏方式之间甲醇含量存在显著差异。蒸馏塔内在酸和热的作用下,残存的果胶物质可被分解从而产生甲醇。LUNA R等<sup>[56]</sup>研究表明,慢火加热蒸馏有利于减少甲醇的积累,急火加热会造成原酒中残留的果胶分解为甲醇而造成甲醇含量升高。在水果蒸馏酒蒸馏过程中,设置最佳的蒸馏参数可以有效的降低蒸馏酒中的甲醇含量<sup>[41]</sup>。马惠玲等<sup>[62]</sup>利用填料连续精馏降低苹果渣蒸馏酒中甲醇,当回流比高至80:1以上时,能够加快甲醇去除,又相对减少了乙醇的损失。

## 4 控制水果蒸馏酒中甲醇含量的措施

### 4.1 原料的选择

一方面,水果原料如果受到机械损伤后发生腐烂,受到霉菌污染,由于黑曲霉(*Aspergillus niger*)产果胶酶的能力很强,发酵、蒸馏得到的水果蒸馏酒中甲醇含量显著增加<sup>[51]</sup>。水果中的果胶含量随成熟度的增加不断降低,为了避免水果蒸馏酒中甲醇含量超标,应该选择成熟度良好、新鲜和无霉菌污染的原料进行生产<sup>[9]</sup>。另一方面,要选择果

胶含量低的水果原料,同时在水果蒸馏酒生产的过程中,应根据生产工艺的要求选择浸渍程度,原料的浸渍作用加强了果皮中果胶的溶解,浸渍时间越长,发酵液中果胶含量越高,其蒸馏酒中甲醇含量越高<sup>[8]</sup>。

### 4.2 果胶酶的选择

果胶酶是一类能够降解果胶分子的多种酶的总称,包括聚半乳糖醛酸酶(polygalacturonase,PG)、果胶酯酶(PE)和果胶裂解酶(pectate lyase,PL),不同类型的果胶酶作用不同<sup>[63]</sup>。果胶裂解酶可使果胶的长链分子断裂,形成众多的短链果胶分子;而果胶酯酶和聚半乳糖醛酸酯酶的主要作用是将短链果胶水解成更小的分子,使其得以凝聚并沉降分离,从而促进澄清。对于高果胶含量的水果原料,澄清方面应以聚半乳糖醛酸酶和果胶酯酶为主,而在减少水果蒸馏酒中甲醇含量时,考虑使用以果胶裂解酶为主的果胶酶,该类酶不会裂解果胶侧链的甲氧基酯键释放甲醇<sup>[64]</sup>。

### 4.3 原料自身果胶酯酶活性抑制

水果中本身含有果胶酶,抑制果胶酯酶活性的有效方法为低温发酵<sup>[10,41]</sup>。对于果胶含量高的水果如红枣、山楂和柑橘等,可以通过发酵前适当的热处理来降低果胶酯酶活性,可以更有效的降低蒸馏酒中甲醇含量<sup>[65]</sup>。

### 4.4 蒸馏工艺条件

水果基酒发酵结束后到蒸馏前的储存,会发生各种化学反应,发酵产物的化学组成会发生改变,通常对蒸馏酒产生负面的影响。因此,在发酵结束后应该立即进行蒸馏,或者尽量减少储藏时间<sup>[66]</sup>。有研究表明,增加发酵结束后与蒸馏前的储藏时间会提高酒中的甲醇含量<sup>[67]</sup>,可能是由于发酵结束后接触氧气,受到微生物的污染<sup>[41]</sup>。对于两次蒸馏方式,第一次蒸馏加大对头馏分的切除,第二次蒸馏加大对尾馏分的切除,能够有效的降低蒸馏酒中甲醇的含量。在蒸馏过程中,在塔顶进行冷却提高回流效率,以及增加塔板数等手段均可以有效降低甲醇的含量<sup>[59]</sup>。在蒸馏结束后的储藏期间,前期研究表明,利用橡木桶陈酿的蒸馏酒中甲醇含量降低,这可能与甲醇与微氧结合发生的缩醛反应有关<sup>[42]</sup>。对于成品蒸馏酒,钠A型(4A)分子筛对甲醇有较强的吸附作用<sup>[62]</sup>。

## 5 水果蒸馏酒甲醇的检测方法

目前,水果蒸馏酒中甲醇含量的主要测定方法包括气相色谱(gas chromatography,GC)法、比色法、振动光谱法(近红外光谱(near-infrared spectroscopy,NIRS)法)以及核磁共振(nuclear magnetic resonance,NMR)检测技术<sup>[50]</sup>。

### 5.1 气相色谱法

气相色谱法原理是根据各组分在固定相与流动相中溶解度不同,组分中不同物质在色谱柱中运动速度不同,按照溶解度顺序依次出峰,将浓度信号转变为电信号后由记录仪或工作站软件记录下来,根据色谱峰保留时间可以

定性分析,根据峰面积可以进行定量分析<sup>[68]</sup>。目前,采用气相色谱法测定甲醇含量常用的几种检测器包括气相色谱-氢离子火焰检测器(flame ionization detection, FID)、气相色谱-热导检测器(thermal conductivity detector, TCD)、质谱(mass spectrometry, MS)等。

气相色谱法检测水果蒸馏酒中甲醇含量,根据加标方法可分为外标填充柱法和毛细管柱内标法。陈静等<sup>[69]</sup>研究发现,外标法的准确度受仪器及操作员稳定性影响较大,内标法可以克服仪器和人为等误差,提高结果准确度。从色谱柱类型来看,填充柱出峰时间快,但甲醇与乙醇分离度不高,毛细管柱准确度与回收率更高。蔡伊娜等<sup>[70]</sup>按照国标GB 5009.266—2016《食品安全国家标准 食品中甲醇的测定》,以毛细管色谱柱为分离柱,采用气相色谱-氢离子火焰检测器(FID)测定不同类型蒸馏酒中甲醇含量,结果表明,水果蒸馏酒类采用直接进样法进行检测,结果准确,重复性良好;TULASHIE S K等<sup>[71]</sup>则是以填充柱为分离柱,采用气相色谱-热导检测器(TCD)的分析方法,对当地20种常见酒精饮料的甲醇含量进行定量研究,其含量范围在“未检出”到0.161%之间,低于当地法规。

顶空气相色谱法(headspace gas chromatography, HS-GC)是在进样小瓶内加热待测组分,使其达到气液平衡状态,抽取上方气相部分进行分析,该类方法可以有效减少非挥发物质对样品的干扰。采用HS-GC分析甲醇含量准确度很高,但是需要自动进样仪器,成本较高。QIN Y等<sup>[72]</sup>采用顶空气相色谱法对蒸馏酒中甲醇含量进行检测,所有化合物的检出限均较低,并对该方法进行验证,结果表明该方法能快速、准确的对甲醇进行定量检测;李琴<sup>[73]</sup>采用顶空气相色谱法测定白酒中甲醇残存含量,结果表明该方法的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为0.47%,检出限为1.0  $\mu\text{g/L}$ ,相关系数 $R=0.999\ 9$ ,具有准确度较高、重现性较好、分离度高、样品预处理简便和分析时间短等优点。

整体来说,气相色谱法是一种高效、快速和灵敏的分离检测技术,是世界上测定酒类饮料中甲醇含量最优的方法。随着仪器设备的普及推广,该方法检测仪器成本逐渐降低、数据处理变得更为便捷。

## 5.2 比色法

### 5.2.1 品红-亚硫酸比色法

品红-亚硫酸比色法是GB/T 15038—2006《葡萄酒、果酒通用分析方法》规定的检测酒中甲醇含量的一种标准方法。原理为甲醇经过高锰酸钾的氧化后变为甲醛,甲醛与品红-亚硫酸指示剂作用生成蓝紫色络合物,在波长590 nm处进行比色测定。杨潇等<sup>[74]</sup>采用品红-亚硫酸法进行甲醇含量的测定,通过改变显色时间、氧化时间和吸收波长,对甲醇含量测定的条件进行优化,结果表明,测定甲醇最优的条件为吸收波长590 nm、氧化时间10 min、显色时间

25 min;李艳等<sup>[75]</sup>利用品红-亚硫酸法检测2款不同白酒中甲醇含量,同样也对甲醇的测定条件进行优化,结果显示,最佳检测条件为波长590 nm,草酸-硫酸添加量0.5 mL,显色时间0.5 h,显色温度介于20~25  $^{\circ}\text{C}$ ;利用标准曲线回归方程计算甲醇含量,相对标准偏差(RSD)均 $<5\%$ ,回收率为90.0%~92.5%,表明优化后的测定条件精密度良好。

### 5.2.2 变色酸比色法

变色酸比色法测定甲醇含量的原理与品红-亚硫酸比色法的类似。该方法利用高锰酸钾将甲醇氧化成甲醛,甲醛与变色酸在浓硫酸存在下先缩合氧化,生成对醌结构的蓝紫色化合物,在波长570 nm处进行比色测定<sup>[69]</sup>。SAADAT F等<sup>[76]</sup>利用一种改进的变色酸半定量法检测中草药蒸馏酒中的甲醇含量,用最小的反应物体积代替常规的变色酸比色法,检测范围为50~200  $\text{mg/L}$ ,与气相色谱测定结果相比较,表现出较好的准确度;刘美等<sup>[77]</sup>建立了一种基于变色酸比色原理快速筛查白酒中甲醇含量的方法,方法检出限为0.2  $\text{g/L}$ ,能够实现白酒中甲醇含量的现场快速检验。

比色法作为一种简便有效的检测方式,不依赖精密的仪器,但所得的标准曲线、回收率、准确度均不理想,显色不稳定,容易受到实验条件的影响且消耗大量的浓硫酸,对样品破坏严重,具有潜在的腐蚀性。基于传统显色法的基础上,有研究者开发出一种快速检测甲醇含量的试剂盒。SAADAT F等<sup>[78]</sup>利用一种新型试剂盒对草本蒸馏酒的甲醇进行快检,并与气相色谱分析的结果进行比较,结果表明,所用试剂盒用于中草药蒸馏酒中甲醇含量的定量测定具有较好的效果,试剂盒的检出限为5  $\text{mg/L}$ ,但是样本数据的重复性差。

## 5.3 振动光谱法

振动光谱根据每种分子的特征光谱的不同,特别是官能团的特征频率为参考来测定酒中甲醇含量。振动光谱(即近红外光谱(NIRS)、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform-infrared spectroscopy, FT-IR)、傅里叶变换拉曼光谱和拉曼光谱)由于获取结果快、所需样品量少等原因,已被广泛用于众多研究中,以检测不同酒中的化学成分。近红外光谱原理主要依据是分子振动的非谐性使分子从基态向高能级跃迁,记录主要含氢基团 $\text{X-H}$ ( $\text{X}=\text{C}, \text{N}$ 和 $\text{O}$ )振动的倍频和合频吸收,不同基团(如甲基、亚甲基和苯环等)或同一基团在不同化学环境中的近红外吸收波长与强度都有明显差别,使用这种分析技术可以根据每个样品的化学成分的分子键产生一个特征光谱,可以利用近红外光谱来检测酒类饮料中的甲醇含量。ANJOS O等<sup>[79]</sup>使用近红外光谱技术,在12 555~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 波数范围内进行扫描,区分不同陈酿方式与橡木差异对白兰地造成的影响,也有效的检测到酒中甲醇的含量;MA X等<sup>[80]</sup>采用红外光谱与化学计量学相结合的方法对葡萄酒的主要质量参数进行预测,

有效的检测葡萄酒中甲醇的含量; ANJOS O等<sup>[81]</sup>利用傅里叶变换红外光谱在波数4 000~400 cm<sup>-1</sup>光谱范围内检测葡萄蒸馏酒中甲醇的含量, 结果表明回归系数R<sup>2</sup>为0.994, 具有较好的精密度。

#### 5.4 其他检测方法

核磁共振波谱已经被成功的引入作为食品分析的筛选技术<sup>[82]</sup>。KUBALLA T等<sup>[83]</sup>利用核磁共振(NMR)的方法成功的鉴定出假酒中的甲醇物质, 该方法不需要内标, 记录一组<sup>1</sup>H-NMR, 其中二维光谱用来分析鉴定物质, 一维光谱用来定量, 基于脉冲长度的浓度测定方法, 依据不同化合物的特征信号曲线拟合来计算浓度, 甲醇检测限为2 mg/L, 定量限为5 mg/L。该方法的优点是可以同时分析样品的多种化合物, 不需要利用多种检测方法对样品进行检测, 但成本昂贵, 结果计算复杂。

#### 6 结语

本文总结了水果蒸馏酒中甲醇的来源、影响因素、控制措施和检测方法。甲醇是水果蒸馏酒中不可避免的副产物, 而饮用甲醇含量超标的水果蒸馏酒会对人身健康造成危害。因此, 明晰水果蒸馏酒酿造及蒸馏过程中甲醇的产生来源、影响因素及控制措施, 优化甲醇的检测方法, 对于工业生产中改善水果蒸馏酒的产品质量具有重要的实践意义。目前, 有关水果蒸馏酒甲醇的研究主要集中在如何控制甲醇含量的工艺方法, 而控制甲醇含量的同时, 水果蒸馏酒中香气物质等核心风味组分以及感官品质的变化还有待进一步研究, 后续可以进一步利用现代仪器分析技术结合感官分析评价不同工艺对水果蒸馏酒风味形成与调控的影响机制, 最终集成优化优质水果蒸馏酒生产的关键技术, 提高水果蒸馏酒的安全质量和风味品质。

#### 参考文献:

- [1] 邓秀新. 中国水果产业供给侧改革与发展趋势[J]. 现代农业装备, 2018(4): 13-16.
- [2] 姜英林, 冯霄汉. 农业供给侧改革对水果产业发展趋势的影响及见解[J]. 中国园艺文摘, 2018, 34(4): 49-50.
- [3] FEJZULLAHU F, KISS Z, KUN-FARKAS G. Influence of non-Saccharomyces strains on chemical characteristics and sensory quality of fruit spirit[J]. *Foods*, 2021, 10(6): 1336.
- [4] BLUMENTHAL P, STEGER M C, EINFALT D, et al. Methanol mitigation during manufacturing of fruit spirits with special consideration of novel coffee cherry spirits[J]. *Molecules*, 2021, 26(9): 2585.
- [5] XIANG X F, LAN Y B, GAO X T, et al. Characterization of odor-active compounds in the head, heart, and tail fractions of freshly distilled spirit from Spine grape (*Vitis davidii* Foex) wine by gas chromatography-olfactometry and gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Food Res Int*, 2020, 137: 109388.
- [6] PERDIGAO J, CANAS S. Portuguese aged wine spirit: Production, marketing and characterization of the sector[J]. *Cienc Tecn Vitivinicola*, 2021, 36(1): 55-74.
- [7] PUENTES C, JOULIA X, VIDAL J P, et al. Simulation of spirits distillation for a better understanding of volatile aroma compounds behavior: Application to Armagnac production[J]. *Food Bioprod Process*, 2018, 112: 31-62.
- [8] SLIWINSKA M, WISNIEWSKA P, DYMERSKI T, et al. The flavour of fruit spirits and fruit liqueurs: A review[J]. *Flavour Frag J*, 2015, 30(3): 197-207.
- [9] MILJIC U D, PUSKAS V S. Influence of fermentation conditions on production of plum (*Prunus domestica* L.) wine: A response surface methodology approach[J]. *Hem Ind*, 2014, 68(2): 199-206.
- [10] WEI X F, FRANCOISE U, QIN M Y, et al. Effects of different fermentation and storage conditions on methanol content in Chinese spine grape (*Vitis davidii* Foex) wine[J]. *Cyta-J Food*, 2020, 18(1): 367-374.
- [11] HADIPOURZADEH M, EBRAHIMI S, ZIAEEFAR P, et al. Comparing the clinical characteristics, laboratory findings, and outcomes between epidemic and episodic methanol poisoning referrals; a cross-sectional study[J]. *Arch Acad Emerg Med*, 2021, 9(1): e46.
- [12] ASKARIAN M, KHAKPOUR M, TAGHRIR M H, et al. Investigating the epidemiology of methanol poisoning outbreaks: A scoping review protocol[J]. *JB I Evid Synth*, 2020, 19(6): 1388-1393.
- [13] ZAKHAROV S, NURIEVA O, NAVRATIL T, et al. Acute methanol poisonings: Folate administration and visual sequelae[J]. *J Appl Biomed*, 2014, 12(4): 309-316.
- [14] MANA J, VANECKOVA M, KLEMPER J, et al. Methanol poisoning as an acute toxicological basal ganglia lesion model: Evidence from brain volumetry and cognition[J]. *Alcohol Clin Exp Res*, 2019, 43(7): 1486-1497.
- [15] PRESSMAN P, CLEMENS R, SAHU S, et al. A review of methanol poisoning: A crisis beyond ocular toxicology[J]. *Cutan Ocul Toxicol*, 2020, 39(3): 173-179.
- [16] JANSBEKEN J R H, VLOEMANS A, TEMPELMAN F R H, et al. Methylated spirit burns: An ongoing problem[J]. *Burns*, 2012, 38(6): 872-876.
- [17] DOREEN B, EYU P, OKETHWANGU D, et al. Fatal methanol poisoning caused by drinking adulterated locally distilled alcohol: Wakiso district, uganda, june 2017[J]. *J Environ Public Health*, 2020, 2020: 5816162.
- [18] THEOBALD J, LIM C. Folate as an adjuvant therapy in methanol poisoning[J]. *Nutr Clin Pract*, 2019, 34(4): 521-527.
- [19] SIU M T, SHAPIRO A M, WILEY M J, et al. A role for glutathione, independent of oxidative stress, in the developmental toxicity of methanol[J]. *Toxicol Appl Pharmacol*, 2013, 273(3): 508-515.
- [20] PANG X N, LI Z J, CHEN J Y, et al. A comprehensive review of spirit drink safety standards and regulations from an international perspective[J]. *J Food Protect*, 2017, 80(3): 431-442.
- [21] 胡建锋. 《食品安全国家标准蒸馏酒及其配制酒》(GB 2757—2012)新标准的解读[J]. 酿酒科技, 2013(2): 119-121.
- [22] 孙娅芸. 苦荞酒中甲醇的来源[J]. 现代食品, 2020(8): 188-189.
- [23] DOROKHOV Y L, SHESHUKOVA E V, KOMAROVA T V. Methanol in plant life[J]. *Front Plant Sci*, 2018, 9: 1623.
- [24] 李文, 陆海勤, 黄玘, 等. 果胶酶在果蔬汁加工中的应用研究进展[J]. 食品工业, 2015, 36(4): 244-247.

- [25] 刘英,邱逸凡,许希贤.果胶研究和应用进展[J].现代食品,2019(24):17-20.
- [26] SALAS-TOVAR J A, FLORES-GALLEGOS A C, CONTRERAS-ESQUIVEL J C, et al. Analytical methods for pectin methylesterase activity determination: A review[J]. **Food Anal Method**, 2017, 10(11): 3634-3646.
- [27] 谢明勇,李精,聂少平.果胶研究和应用进展[J].中国食品学报,2013,13(8):1-14.
- [28] LIANG M H, LIANG Y J, WU X N, et al. Mutation breeding of *Saccharomyces cerevisiae* with lower methanol content and the effects of pectinase, cellulase and glycine in sugar cane spirits[J]. **J Sci Food Agr**, 2015, 95(9): 1949-1955.
- [29] HANG Y D, WOODAMS E E. Methanol content of grappa made from new york grape pomace[J]. **Bioresource Technol**, 2008, 99(9): 3923-3925.
- [30] JANUSZEK M, SATORA P, TARKO T. Oenological characteristics of fermented apple musts and volatile profile of brandies obtained from different apple cultivars[J]. **Biomolecules**, 2020, 10(6): 16.
- [31] 夏娜,张双霞,张莉,等.香梨酒中甲醇产生的原因及控制方法研究[J].中国食物与营养,2011,17(9):59-62.
- [32] ZHANG H, WOODAMS E E, HANG Y D. Factors affecting the methanol content and yield of plum brandy[J]. **J Food Sci**, 2012, 77(4): T79-T82.
- [33] POPOVIC B T, MITROVIC O V, LEPOSAVIC A P, et al. Chemical and sensory characterization of plum spirits obtained from cultivar *Cacanska rodna* and its parent cultivars[J]. **J Serb Chem Soc**, 2019, 84(12): 1381-1390.
- [34] GEROGIANNAKI-CHRISTOPOULOU M. Evaluation of methanol concentration in hellenic traditional alcoholic beverages after grape pomace fermentation at different conditions[J]. **J Food Technol**, 2008, 6(5): 196-202.
- [35] 刘文.桃酒中甲醇形成机理及其影响因素[D].济南:齐鲁工业大学,2019.
- [36] 沈颖,王玉霞,张福兴,等.核果类果实成熟软化机理研究进展[J].烟台果树,2019(2):7-9.
- [37] 高欢欢,牛先前,杨桂平,等.不同果肉质地枇杷果实发育过程中果胶代谢及相关基因表达分析[J].福建农业学报,2020,35(7):717-724.
- [38] 卢鹭滨,杨帆.低甲醇金桔蒸馏酒工艺的探究[J].食品工业,2019,40(2):148-151.
- [39] 金宇宁,舒楠,谢苏燕,等.延迟采收对北冰红葡萄及蒸馏酒中挥发性成分的影响[J].中国酿造,2020,39(12):140-145.
- [40] HOU C Y, LIN Y S, WANG Y T, et al. Addition of phenolic acids on the reduction of methanol content in wine[J]. **J Food Sci**, 2008, 73(5): C432-C437.
- [41] NIKICEVIC N, TESEVIC V. Possibilities for methanol content reduction in plum brandy[J]. **J Agr Sci**, 2005, 50(1): 49-60.
- [42] XIA Y N, MA Y L, HOU L J, et al. Studies of boil treatment on methanol control and pilot factory test of jujube brandy[J]. **Int J Food Eng**, 2017, 13(2): 20160095.
- [43] HANG Y D, WOODAMS E E. Influence of apple cultivar and juice pasteurization on hard cider and eau-de-vie methanol content[J]. **Bioresource Technol**, 2010, 101(4): 1396-1398.
- [44] MILJIC U, PUSKAS V, VUCUROVIC V. Investigation of technological approaches for reduction of methanol formation in plum wines[J]. **J I Brewing**, 2016, 122(4): 635-643.
- [45] SAMPEDRO F, GEVEKE D J, FAN X, et al. Effect of PEF, HHP and thermal treatment on pme inactivation and volatile compounds concentration of an orange juice-milk based beverage[J]. **Innov Food Sci Emerg Technol**, 2009, 10(4): 463-469.
- [46] SILVA F A, VENDRUSCOLO F, CARVALHO W R, et al. Influence of the number of distillations on the composition of organic sugarcane spirit[J]. **J I Brewing**, 2013, 119(3): 133-138.
- [47] GLATTHAR J, SENN T, PIEPER H J. Investigations on reducing the methanol content in distilled spirits made of bartlett pears[J]. **Deut Lebensm-Rundsch**, 2001, 97(6): 209-216.
- [48] KUCERA I, SEDLACEK V. An enzymatic method for methanol quantification in methanol/ethanol mixtures with a microtiter plate fluorometer[J]. **Food Anal Method**, 2017, 10(5): 1301-1307.
- [49] ANDRAOUS J I, CLAUS M J, LINDEMANN D J, et al. Effect of liquefaction enzymes on methanol concentration of distilled fruit spirits[J]. **Am J Enol Viticult**, 2004, 55(2): 199-201.
- [50] BOTELHO G, ANJOS O, ESTEVINHO L M, et al. Methanol in grape derived, fruit and honey spirits: A critical review on source, quality control, and legal limits[J]. **Processes**, 2020, 8(12): 1609.
- [51] 武佳文,郝林,郭佳垚,等.响应面法优化黑曲霉SH312-26-19产果胶酶发酵条件[J].中国酿造,2021,40(1):118-122.
- [52] JIANG C, ZHAO J, LIU L, et al. The effect of five commercial yeasts on the quality of fig wine[J]. **Genom Appl Biol**, 2019, 38(11): 5066-5072.
- [53] SCHEHL B, LACHENMEIER D, SENN T, et al. Effect of the stone content on the quality of plum and cherry spirits produced from mash fermentations with commercial and laboratory yeast strains[J]. **J Agr Food Chem**, 2005, 53(21): 8230-8238.
- [54] 武晓娜.降低甘蔗蒸馏酒中甲醇生产量的研究[D].广州:华南理工大学,2012.
- [55] 贾澄军,徐蓉蓉,陈林军.蓝莓蒸馏酒甲醇含量的控制[J].现代食品,2018(22):129-130.
- [56] LUNA R, LOPEZ F, PEREZ-CORREA J R. Minimizing methanol content in experimental charentais alembic distillations[J]. **J Ind Eng Chem**, 2018, 57: 160-170.
- [57] 王鑫,李华,王华.白兰地香气成分的研究进展[J].食品科学,2018,39(19):287-295.
- [58] SAFFARIONPOUR S, OTTENS M. Recent advances in techniques for flavor recovery in liquid food processing[J]. **Food Eng Rev**, 2018, 10(2): 81-94.
- [59] SPAHO N. Distillation techniques in the fruit spirits production[J]. **Agr Food Sci**, 2017: 104132199.
- [60] 弓玉红,李军,高平.低甲醇苹果酒精蒸馏工艺的研究[J].吕梁学院学报,2013,3(2):43-48.
- [61] SILVAAP D, SILVELLO G C, BORTOLETTO A M, et al. Chemical composition of sugar cane spirit produced from different distillation methods[J]. **Braz J Food Technol**, 2020, 23.
- [62] 马惠玲,杨秀萍,左莹.苹果渣蒸馏酒中甲醇去除方法的探究[J].食品科学,2006,27(4):138-142.
- [63] 杨同香,吴孔阳,白云飞,等.微生物果胶酶的研究进展[J].食品与机械,2020,36(8):201-209.
- [64] SZAMBELAN K, NOWAK J, SZWENGIEL A, et al. Quantitative and

- qualitative analysis of volatile compounds in sorghum distillates obtained under various hydrolysis and fermentation conditions[J]. **Ind Crop Prod**, 2020, 155: 112782.
- [65] 刘晨. 固态发酵苹果蒸馏酒中甲醇的生成控制研究[D]. 天津:天津科技大学, 2012.
- [66] SILVA M L, MACEDO A C, MALCATA F X. Review: Steam distilled spirits from fermented grape pomace[J]. **Food Sci Technol Int**, 2000, 6(4): 285-300.
- [67] ZOCCA F, LOMOLINO G, SPETTOLI P, et al. A study on the relationship between the volatile composition of Moscato and Prosecco *Grappa* and enzymatic activities involved in its production[J]. **J I Brewing**, 2008, 114(3): 262-269.
- [68] 张香, 秦丹, 曾璐, 等. 发酵型果酒中甲醇和杂醇油的研究进展[J]. 中国酿造, 2020, 39(8): 17-21.
- [69] 陈静, 李桂英, 张自然, 等. 葡萄蒸馏酒中甲醇检测方法的比较[J]. 钦州学院学报, 2019, 34(7): 30-33.
- [70] 蔡伊娜, 丁晶, 郑文丽, 等. 前处理方法对蒸馏酒及其配制酒中甲醇测定的影响[J]. 中国食品添加剂, 2020, 31(3): 62-69.
- [71] TULASHIE S K, APPIAH A P, TORQUO G D, et al. Determination of methanol and ethanol concentrations in local and foreign alcoholic drinks and food products (Banku, Ga kenkey, Fante kenkey and Hausa koko) in Ghana[J]. **Int J Food Contam**, 2017, 4: 14.
- [72] QIN Y, SHIN J A, LEE K T. Determination of acetaldehyde, methanol and fusel oils in distilled liquors and sakes by headspace gas chromatography[J]. **Food Sci Biotechnol**, 2020, 29(3): 331-337.
- [73] 李琴. 一种快速测定白酒中甲醇含量的分析方法[J]. 四川化工, 2018, 21(4): 42-44.
- [74] 杨潇, 周唯. 甲醇含量测定条件的优化[J]. 安徽化工, 2020, 46(5): 102-104.
- [75] 李艳, 高美娟. 国标测定白酒中甲醇含量的方法改进研究[J]. 粘接, 2019, 40(5): 105-107.
- [76] SAADAT F, RAFIZADEH A. Rapid determination of methanol in herbaceous distillates for their safety evaluation by a new modified chromotropic acid method[J]. **Iran J Pharm Res**, 2019, 18(2): 696-703.
- [77] 刘美, 余晓琴, 姚欢, 等. 基于变色酸比色原理的白酒中甲醇的快速筛查方法研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(17): 6116-6122.
- [78] SAADAT F, MOGHADAM H H, ZAMANI N, et al. Quantification of some herbal distillates' methanol to evaluate a new diagnostic kit[J]. **J Food Qual**, 2020, 2020(1): 7352547.
- [79] ANJOS O, CALDEIRA I, ROQUE R, et al. Screening of different ageing technologies of wine spirit by application of near-infrared (NIR) spectroscopy and volatile quantification[J]. **Processes**, 2020, 8(6): 736.
- [80] MA X, PANG J, DONG R, et al. Rapid prediction of multiple wine quality parameters using infrared spectroscopy coupling with chemometric methods[J]. **J Food Compos Anal**, 2020, 91: 103509.
- [81] ANJOS O, SANTOS A J A, ESTEVINHO L M, et al. FTIR-ATR spectroscopy applied to quality control of grape-derived spirits[J]. **Food Chem**, 2016, 205: 28-35.
- [82] HATZAKIS E. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy in food science: A comprehensive review[J]. **Food Sci Technol**, 2019, 18(1): 189-220.
- [83] KUBALLA T, HAUSLER T, OKARU A O, et al. Detection of counterfeit brand spirits using <sup>1</sup>H NMR fingerprints in comparison to sensory analysis[J]. **Food Chem**, 2018, 245: 112-118.