

顶空气相色谱法测定白酒中氰化物含量

李南^{*}, 何海茵, 郑悦珊, 陈思敏, 熊含鸿, 洪泽淳, 简德威, 梁旭霞

(广东省食品检验所, 广州 510435)

摘要: 目的 建立顶空气相色谱法测定白酒中氰化物含量检测的方法, 探究 GB 5009.36-2016 第二法在白酒、白兰地、威士忌、朗姆酒等酒样中应用的区别。**方法** 将酒样进碱解前处理后, 以顶空进样器注入气相色谱仪进行分离, 电子捕获检测器进行检测。以加标回收率为指标, 对方法及前处理进行评价。**结果** 国标第一法与第二法结果有较大的差别, 碱解前处理的气相色谱法与国标第一法结果相近。用 GB 5009.36-2016 第二法测定白酒、白兰地、威士忌、朗姆酒等中的氰化物含量时, 均无法得到较好的加标回收率; 用 GB 5009.36-2016 第二法检测伏特加、以食用酒精为酒基的露酒中的氰化物含量时可以得到较好的回收率。顶空气相色谱法测定白酒中氰化物含量时, 线性相关系数 r 为 0.9999, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 8.0%, 回收率为 78.0%~112.5%。**结论** 顶空气相色谱法测定白酒中氰化物含量时能够得到与国标第一法相近的结果, 该方法操作简单、灵敏度高, 结果准确度高, 适合白酒中氰化物含量的测定。

关键词: 氰化物; 酒类; 白酒; 顶空气相色谱法

Determination of cyanide in liquor by headspace gas chromatography

LI Nan^{*}, HE Hai-Yin, ZHENG Yue-Shan, CHEN Si-Min, XIONG Han-Hong,
HONG Ze-Chun, JIAN De-Wei, LIANG Xu-Xia

(Guangdong Institute for Food Inspection, Guangzhou 510435, China)

ABSTRACT: Objective To establish a method for the determination of cyanide content in liquor by headspace gas chromatography, and to explore the difference between the application of GB 5009.36-2016 second method in liquors such as liquor, brandy, whiskey and rum. **Methods** After the wine sample was subjected to alkaline hydrolysis treatment, it was separated into a gas chromatograph by a headspace sampler, and an electron capture detector was used for detection. The method and pretreatment were evaluated by the spiked recovery rates. **Results** The results of the first method of the national standard and the second method were quite different. The gas chromatography with alkaline hydrolysis treatment was similar to the first method of the national standard. When the cyanide contents in white wine, brandy, whiskey, rum, etc. were determined by the second method of GB 5009.36-2016, no good spike recovery rate could be obtained. A better recovery rate could be obtained by detecting the cyanide content of vodka and the alcohol-based wine by the second method of GB 5009.36-2016. When the cyanide contents in liquor were determined by headspace gas chromatography, the linear correlation coefficient r was 0.9999, the relative standard deviation (RSD) was 8.0%, and the recoveries were 78.0%-112.5%. **Conclusion** When the headspace gas chromatography method is used to determine the cyanide content in liquor, the results similar to the first method of the national standard can be obtained. The method is simple in operation, high in sensitivity and high in accuracy, which is suitable for the determination of cyanide content in liquor.

*通讯作者: 李南, 助理工程师, 主要研究方向为食品理化检测与分析。E-mail: 250640091@qq.com

*Corresponding author: LI Nan, Assistant Engineer, Guangdong Institute of Food Inspection, Guangzhou 510543, China. E-mail: 250640091@qq.com

KEY WORDS: cyanide; alcohol; liquor; headspace gas chromatography

1 引言

氰化物特指带有氰基(CN)的化合物, 其中的碳原子和氮原子通过叁键相连接。通常为人所了解的氰化物都是无机氰化物俗称山奈(cyanide), 是指包含有氰根离子(CN⁻)的无机盐, 可认为是氢氰酸(HCN)的盐, 常见的有氰化钾和氰化钠。氰化物可分为无机氰化物, 如氢氰酸、氰化钾(钠)、氯化氰等; 有机氰化物, 如乙腈、丙烯腈、正丁腈等均能在体内很快析出离子, 均属剧毒类。很多氰化物, 凡能在加热或与酸作用后或在空气中与组织中释放出氰化氢或氰离子的都具有与氰化氢同样的剧毒作用^[1-3]。

在食品安全国家标准 GB 2757-2012 中要求: 蒸馏酒及其配制酒中氰化物含量不得超过 8.0 mg/L(以 HCN 计, 按照 100%vol 酒精度折算)^[4]。但近年来, 在酒类中检验中发现氰化物含量不合格的情况屡见不鲜。2017 年 4 月 18 日, 国家食药总局发布《关于 9 批次食品不合格情况的通告》(2017 年第 56 号), 其中 1 批次酒类氰化物超标^[5]; 2017 年 3 月 16 日, 四川省食药监局发布 2017 年第 3 号抽检信息公告, 不合格样品共 11 个批次, 6 个批次是白酒, 其中 4 个批次存在的问题是氰化物含量超标^[6]; 2016 年 9 月 19 日, 重庆市食药局发布 2016 年第 8 号食品不合格情况通告, 其中, 酒类 38 个批次, 不合格样品 2 个批次, 不合格项目均为氰化物含量超标^[7]; 2015 年 10 月至 12 月, 国家食品药品监督管理总局组织抽检白酒 943 个批次样品, 42 个批次不合格, 其中氰化物含量超标的有 5 个批次, 而在这 5 个批次中又有 3 个批次的氰化物含量超标值在 90%以上^[8]。在酒类中, 氰化物仍属于风险较高的指标。因此, 建立一个简单高效、准确可靠的检测方法意义重大。

目前, 检测氰化物的方法主要有分光光度法^[9,10]、气相色谱法^[11-13]、离子色谱法^[14]、气相色谱质谱法^[15]等。其中, 于 2017 年 6 月 23 日正式实施 GB 5009.36-2016 《食品安全国家标准食品中氰化物的测定》^[16], 新的标准中重新归纳了分光光度法、气相色谱法及定性法, 但是在分光光度法中会存在一些蒸馏目标物回收率、重复性较差等问题, 而气相色谱法能够简便快速得到结果, 可结果与分光光度法存在较大差异且回收率较差。本研究研究了白酒在气相色谱法与分光光度法结果差异过大且回收率不好的问题, 并对其他类型酒样检测提供参考的依据。

2 材料和方法

2.1 仪器、试剂和材料

Agilent7890B 气相色谱仪配电子捕获检测器(ECD)(美国安捷伦公司); DANI HSS 86.50 顶空进样器(意

大利丹尼公司, 配 20mL 顶空瓶); IKA Vortex Genius 3 涡旋振荡器(德国艾卡公司)。

氯胺 T(分析纯, 天津市福晨化学试剂厂); 磷酸(分析纯, 广州化学试剂厂); 氢氧化钠(分析纯, 广州化学试剂厂); 水中氰成分分析标准物质(50 μ g/mL, GBW(E)080115, 中国计量科学研究院)。

酒样为超市常见的各种香型白酒、白兰地、威士忌、朗姆酒、伏特加、以食用酒精为基底的露酒。

2.2 实验方法

2.2.1 试剂的配制

氯胺 T 溶液(10 g/L): 称取 0.1 g 氯胺 T, 用水定容至 10 mL(现配现用)。

0.1%氢氧化钠溶液: 称取 0.1 g 氢氧化钠, 用水定容至 100 mL。

磷酸溶液(1:5, V:V): 量取 10 mL 浓磷酸, 加入到 50mL 水中, 混合均匀。

2.2.2 标准溶液的配制

氰离子(以 CN⁻计)标准中间溶液(10 mg/L): 准确移取 2 mL 的水中氰成分分析标准物质(50 μ g/mL)于 10 mL 的容量瓶中, 用 0.1%氢氧化钠溶液定容。

氰离子(以 CN⁻计)标准工作溶液: 移取适量的氰离子(以 CN⁻计)标准中间溶液(10 mg/L), 用水稀释配制成浓度为 0、0.001、0.002、0.010、0.050、0.100 mg/L 的标准工作溶液。

标准曲线的制备: 分别移取 10 mL 氰离子标准工作溶液于 6 个 20 mL 顶空瓶中, 加入 0.2mL 磷酸溶液(1:5, V:V), 然后加入 0.2mL 氯胺 T 溶液(10 g/L), 立即加盖密封, 涡旋, 待测。

2.2.3 样品前处理

GB 5009.36-2016 前处理: 准确移取 0.2mL 试样于顶空瓶中, 加入蒸馏水 9.8 mL, 加入 0.2mL 磷酸溶液(1:5, V:V), 然后加入 0.2mL 氯胺 T 溶液(10 g/L), 立即加盖密封, 涡旋, 待测。

碱解前处理: 准确移取 0.2mL 试样于顶空瓶中, 加入 0.3 mL 0.1%氢氧化钠溶液, 静置 5min, 加入蒸馏水 9.5 mL, 加入 0.2mL 磷酸溶液(1:5, V:V), 然后加入 0.2mL 氯胺 T 溶液(10 g/L), 立即加盖密封, 涡旋, 待测。

2.2.4 仪器条件

(1)顶空分析条件: 顶空平衡温度: 50 $^{\circ}$ C; 取样针温度: 55 $^{\circ}$ C; 传输线温度: 100 $^{\circ}$ C; 顶空加热时间: 30min; 进样间隔: 16min。

(2)气相色谱分析条件: 色谱柱: CP-WAX 57CB 毛细管柱(50m \times 0.25mm, 0.25 μ m); 色谱柱流量: 2 mL/min; 色谱柱温度: 40.0 $^{\circ}$ C; 温度程序: 40 $^{\circ}$ C 保持 5 min, 以 50 $^{\circ}$ C/min 速率

升到 200℃, 保持 2 min; 检测器:ECD;检测器温度: 260℃; 尾吹气: N₂;尾吹流量: 25mL/min; 进样模式: 分流(5:1); 进样口温度: 200 °C;载气: N₂;吹扫流量: 3.0 mL/min。

3 结果与分析

3.1 线性关系和检出限

对 2.2.2 配制的标准工作溶液在 2.2.4 仪器条件下进行检测, 以对应的氰离子浓度(mg/L)为横坐标, 峰面积为纵坐标绘制标准曲线。结果表明, 该方法在 0.001~0.1mg/L 范围内线性关系良好, $r=0.9999$, 线性方程为 $Y=3489027.7949X-1676.28028$ 。以 3 倍噪声计算, 检出限为 3.6×10^{-6} mg/L, 以 10 倍噪声计算, 定量限为 1.2×10^{-5} mg/L。标准曲线见图 1。

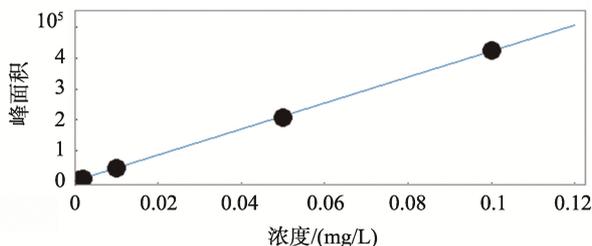


图 1 氰化物标准曲线

Fig. 1 Standard curve of cyanide

3.2 重复性和回收率

以酱香型样品加标试样浓度 0.005mg/L 衍生检测 6 次, 结果见表 1, 相对标准偏差(relative standard deviation, RSD) 为 8.0%, 小于 GB 5009.36-2016^[16]对精密度要求(15%), 说明该方法重复性良好。以酱香型样品在加标试样浓度分别为 0.005、0.01、0.02mg/L 衍生检测, 计算回收率, 回收率结果见表 2, 回收率为 78.0%~112.5%, 回收率良好。酱香

型样品色谱图见图 2, 0.1 mg/L 标准色谱图见图 2, 酱香型样品 0.02 mg/L 加标色谱图见图 3。

表 1 重复性结果($n=6$)

Table 1 The result of repetitive experiment($n=6$)

序号	峰面积	测定值/(mg/L)	RSD/%
1	15926.78	0.0050	8.0
2	13833.34	0.0044	
3	13046.73	0.0041	
4	15531.22	0.0048	
5	16180.11	0.0051	
6	16132.54	0.0051	

表 2 回收率结果

Table 2 Results of recovery rate

样品	本底值/(mg/L)	加标浓度/(mg/L)	加标结果/(mg/L)	回收率/%
酱香型	0.0008	0.005	0.0051	86.0
			0.005	84.0
		0.01	0.0089	81.0
			0.0086	78.0
		0.02	0.0233	112.5
			0.0221	106.5

3.3 国标中分光光度法和气相色谱法与碱解前处理气相色谱法比较

以一老白干香型白酒, 通过国标的分光光度法、国标的气相色谱法以及碱解气相色谱法进行实验, 得到的结果为国标分光光度法的结果远大于国标气相色谱法, 接近于碱解前处理的气相色谱法, 数据见表 3。

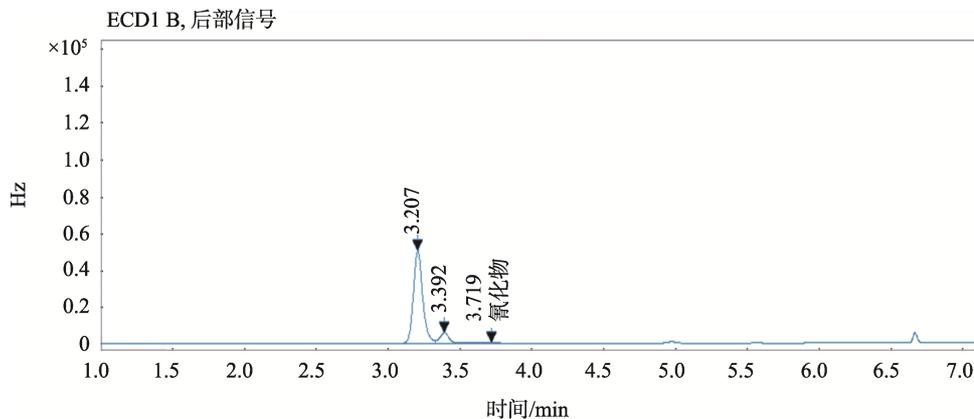


图 2 样品色谱图

Fig. 2 Sample chromatogram

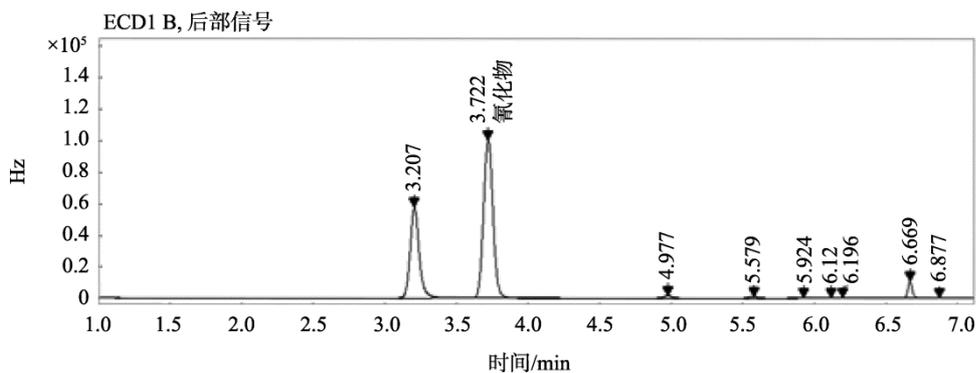


图 3 0.1mg/L 标准色谱图

Fig. 3 Standard chromatogram of 0.1m/L

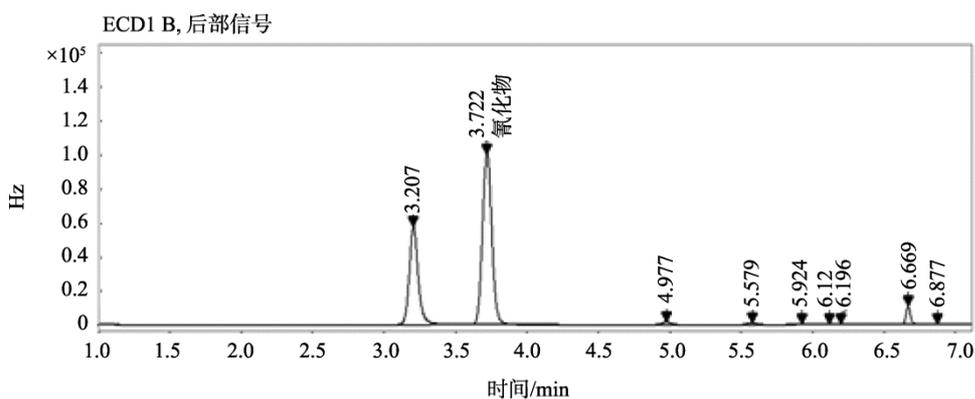


图 4 样品 0.02mg/L 加标色谱图

Fig. 4 Standard sample chromatogram of 0.02m/L

表 3 3 种方法比较结果

Table 3 Comparison results of the 3 methods

样品	国标分光光度法/(mg/L)	国标气相色谱法/(mg/L)	碱解气相色谱法/(mg/L)
老白干	14	3.5	17

表 4 国标前处理 11 种加标酒样结果

Table 4 Results of 11 kinds of wine pretreated with national standard

样品	本底值/(mg/L)	加标浓度/(mg/L)	加标结果/(mg/L)	回收率/%
米香型	0.0003	0.1	0.0132	12.9
豉香型	0.0005	0.1	0.0248	24.3
酱香型	0.0007	0.3	0.0118	3.7
浓香型①	0.0005	0.1	0.0066	6.1
浓香型②	0.0006	0.1	0.0137	13.1
白兰地	0.0009	0.1	0.0135	12.6
威士忌	0.0002	0.1	0.0118	11.6
朗姆酒	0.0006	0.1	0.0076	7.0
伏特加	0.0012	0.1	0.1117	110.5
青梅酒	0.014	0.1	0.0960	82.0
杨梅酒	0.0097	0.1	0.0749	65.2

3.4 2 种前处理方法对不同酒样加标回收率情况

以米香型、豉香型、酱香型、浓香型、浓香型 4 个香型 5 个白酒, 白兰地、威士忌、朗姆酒、伏特加、2 种食用酒精为酒基的露酒共 11 个样品加标后密封常温放置 24 h 后进行 2 种前处理方法后的酒样检测。以 GB 5009.36-2016 第二法前处理应用在白酒、白兰地、威士忌、朗姆酒, 均无法得到较好的加标回收率, 伏特加、以食用酒精为酒基的露酒以 GB 5009.36-2016 第二法检测能够得到较好回收率; 碱解后前处理方法对白兰地、威士忌、朗姆酒无法得到较好的加标回收率, 对白酒、伏特加及两种食用酒精为酒基的露酒能够取得较好回收率。结果如表 4、表 5。

表 5 碱解前处理 11 种加标酒样结果

Table 5 Results of 11 kinds of winepretreated withalkaline hydrolysis

样品	本底值 (mg/L)	加标浓度 (mg/L)	加标结果 (mg/L)	回收率/%
米香型	0.0003	0.1	0.1131	112.8
豉香型	0.0005	0.1	0.1101	109.6
酱香型	0.0007	0.3	0.3159	105.1
浓香型①	0.0005	0.1	0.0733	72.8
浓香型②	0.0006	0.1	0.0703	69.7
白兰地	0.0009	0.1	0.0186	17.7
威士忌	0.0002	0.1	0.0131	12.9
朗姆酒	0.0006	0.1	0.0092	8.6
伏特加	0.0012	0.1	0.1011	99.9
青梅酒	0.014	0.1	0.1044	90.4
杨梅酒	0.0097	0.1	0.0840	74.3

4 结 论

通过实验发现国标第一法与第二法结果有较大的差别,碱解前处理的气相色谱法能够在白酒上与国标第一法结果相近。本次研究对 11 种酒样用国标前处理方法与碱解后前处理方法进行氰化物加标回收率验证,结果对国标气相色谱法在酒样加标回收率异常问题提供一定的参考。建立了白酒中对氰化物含量检测的顶空气相色谱法,在 0.001~0.1mg/L 范围内线性相关系数 r 为 0.9998,相对标准偏差为 8.0%,小于标准方法中对顶空进样要求的 15%,回收率在 69.7%~112.8%之间,该方法操作简单、灵敏度高,结果准确度高,为相关检测人员提供了参考依据。

参考文献

- 郭忠,张文德. 食品中的氰化物来源及其安全性的研究进展[J]. 中国食品卫生杂志, 2014, 26(4): 404-408.
Guo Z, Zhang WD. Research progress on source and safety of cyanide in food [J]. Chin J Food Hyg, 2014, 26(4): 404-408.
- 王欢,张义明,彭小东,等. 白酒中氰化物的研究进展[J]. 酿酒科技, 2017, (8): 112-115.
Wang H, Zhang YM, Peng XD, et al. Research progress on cyanide in liquor [J]. Liq-Mak Sci Technol, 2017, (8): 112-115.
- 李源栋,樊林,钱海燕,等. 酒中氰化物测定方法的研究进展[J]. 酿酒, 2009, 36(6): 16-19.
Li YD, Fan L, Qian HY, et al. Research advance of cyanide determination methods for wine [J]. Liq-Mak, 2009, 36(6): 16-19.
- GB 2757-2012 食品安全国家标准蒸馏酒及其配制酒[S].
GB 2757-2012 National food safety standard-Distilled spirits and their preparation liquor [S].
- 国家食品药品监督管理总局. 总局关于 9 批次食品不合格情况的通告 [EB/OL]. [2017-4-21]. <http://www.hebfda.gov.cn/CL0373/60421.html>
Circular of the state food and drug administration on 9 batches of unqualified food [EB/OL]. [2017-4-21]. <http://www.hebfda.gov.cn/CL0373/60421.html>
- 四川省食品药品监督管理局. 食品安全监督抽检信息公告[EB/OL]. [2017-3-16]. <http://www.scfda.gov.cn/CL3336/123358.html>
Sichuan food and drug administration. Announcement of sampling

- inspection information of food safety supervision [EB/OL]. [2017-3-16]. <http://www.scfda.gov.cn/CL3336/123358.html>
- 重庆市食品药品监督管理局. 关于 11 批次食品不合格情况的通告 [EB/OL]. [2016-9-19]. <http://www.baipin.org/index/infodetail/id/2574>
Chongqing food and drug administration. Circular on 11 batches of unqualified food [EB/OL]. [2016-9-19]. <http://www.baipin.org/index/infodetail/id/2574>
 - 国家食品药品监督管理总局. 总局关于 42 批次白酒不合格的通告 [EB/OL]. [2016-3-17]. http://www.xinhuanet.com/politics/2016-03/17/c_128809058.htm
China food and drug administration. Notice of 42 batches of liquor unqualified [EB/OL]. [2016-3-17]. http://www.xinhuanet.com/politics/2016-03/17/c_128809058.htm
 - 刘芯韵,张坤,易啸,等. 离子色谱法测定蒸馏酒中氰化物含量的方法性能分析[J]. 食品与发酵科技, 2017, 53(2): 94-95, 126.
Liu XY, Zhang K, Yi X, et al. Method performance analysis of determination of cyanide in distilled wines by ion chromatography [J]. Food Ferment Sci Technol, 2017, 53(2): 94-95, 126.
 - 李悦,何颖,李彦懿,等. 紫外-可见分光光度法测定 3 种酒中氰化物的浓度[J]. 酿酒科技, 2017, (8): 128-131.
Li Y, He Y, Li YY, et al. Determination of cyanides concentration in 3 kinds of alcoholic drinks by UV-Vis spectrophotometry [J]. Liq-Mak Sci Technol, 2017, (8): 128-131.
 - 杜利君,刘晓林,高媛惠,等. 顶空气相色谱法快速测定酒中氰化物含量[J]. 食品研究与开发, 2017, 38(11): 131-133.
Du LJ, Liu XY, Gao YH, et al. Determination of cyanide in wine by headspace gas chromatography [J]. Food Res Dev, 2017, 38(11): 131-133.
 - Chinaka S, Takayama N, Michigami Y, et al. Simultaneous determination of cyanide and thiocyanate in blood by ion chromatography with fluorescence and ultraviolet detection [J]. J Chromatogr B, 1998, 713(2): 353-359.
 - 阎冠洲,钟其顶,李国辉,等. 顶空气相色谱测定白酒中氰化物方法研究[J]. 酿酒科技, 2013, (3): 89-92.
Yan GZ, Zhong QD, Li GH, et al. Study on the determination of cyanide content in liquor by headspace gas chromatography [J]. Liq-Mak Sci Technol, 2013, (3): 89-92.
 - 方诚,凌芳,郑琦,等. 异烟酸-吡啶酮光度法测定硫酸铵中氰化物 [J]. 化学试剂, 2017, 39(11): 1193-1195, 1200.
Fang C, Ling F, Zheng Q, et al. Isonicotinic acid-pyrazolone spectrophotometric determination of cyanide in ammonium sulfate [J]. Chem Reag, 2017, 39(11): 1193-1195, 1200.
 - 张建,苏利进,李凯,等. GC-MS 定性/HS-20 顶空结合 GC 定量测定酒中痕量氰化物[J]. 酿酒科技, 2014, (7): 105-108.
Zhang J, Su LJ, Li K, et al. GC-MS Qualitative/HS-20 headspace coupled with GC quantitative detection of trace cyanide content in liquor [J]. Liq-Mak Sci Technol, 2014, (7): 105-108.
 - GB 5009.36-2016 食品安全国家标准食品中氰化物的测定[S].
GB 5009.36-2016 National food safety standard-Determination of cyanide in food [S].

(责任编辑:陈雨薇)

作者简介



李南,助理工程师,主要研究方向为食品理化检测与分析。

E-mail: 250640091@qq.com