

白酒中氰化物能力验证方法比较

赵丽, 李洁*, 冉亚莉, 李领鑫, 邱云森

(昆明市疾病预防控制中心, 昆明 650228)

摘要: **目的** 建立白酒中氰化物能力验证的检测方法。**方法** 分别采用分光光度法、连续流动法和气相色谱法对白酒中氰化物进行测定。分光光度法选定 0~0.2 mg/L 的浓度线性范围, 连续流动法、气相色谱法选定 0.002~0.1 mg/L 的浓度区间对白酒考核样中的氰化物进行测定和加标实验, 并分析了 3 种方法对考核样测定的准确度和影响因素。**结果** 采用分光光度法、连续流动法和气相色谱法均能获得理想的检测结果, 其最低检出限分别为 0.004、0.001 和 0.001 mg/L, 均能达到检测要求, 但操作的难易程度各不相同, 且对样品前处理有严格要求。**结论** 采用分光光度法、连续流动法和气相色谱法测定白酒考核样中的氰化物, 均能达到检测要求, 但需要严格控制检测前处理步骤和方法。

关键词: 氰化物; 白酒; 盲样考核

Comparison of verification methods of cyanide ability in liquor

ZHAO Li, LI Jie*, RAN Ya-Li, LI Ling-Xin, QIU Yun-Sen

(Kunming Center for Disease Control and Prevention, Kunming 650228, China)

ABSTRACT: Objective To establish the detection method of cyanide ability verification in liquor. **Methods** The cyanide in liquor was determined by spectrophotometry, continuous flow method and gas chromatography. The linear concentration range of 0–0.2 mg/L was selected by spectrophotometry, and the concentration range of 0.002–0.1 mg/L was selected by continuous flow method and gas chromatography to conduct the determination and labeling experiment of cyanide in liquor examination samples. The accuracy and influencing factors of determination for examination samples by three methods were analyzed. **Results** Satisfactory results were obtained by spectrophotometry, continuous flow method and gas chromatography with the minimum detection limits of 0.004, 0.001 and 0.001 mg/L, respectively, all meeting the detection requirements. However, the ease of operation varied and there were strict requirements on sample pretreatment. **Conclusion** The determination of cyanide in liquor examination samples by spectrophotometry, continuous flow method and gas chromatography can meet the detection requirements, but the pretreatment steps and methods should be strictly controlled.

KEY WORDS: cyanide; liquor; blind sample examination

0 引言

氰化物是特指带有氰基(CN⁻)的化合物, 分为无机氰化

物和有机氰化物, 均属高毒类^[1-4]。氰化物是一种不可逆的细胞色素 C 氧化酶抑制剂, 但其广泛存在于自然界, 植物中的氰化物通常以含氰苷形式存在。如常见的木薯、苦杏仁、

基金项目: 昆明市卫生科技人才培养项目[2021-SW(省)-30]

Fund: Supported by the Kunming Health Science and Technology Talents Training Project [2021-SW (Province)-30]

*通信作者: 李洁, 初级技师, 主要研究方向为水和食品中的有机污染物检测。E-mail: 417640514@qq.com

*Corresponding author: LI Jie, Junior Technician, Kunming Center for Disease Control and Prevention, Ziyun Road, Kunming 650228, China. E-mail: 417640514@qq.com

亚麻籽、豆类、高粱等食物中都有氰苷的存在。白酒中的氰化物就与制作的原料有关。现在酿酒原料虽然多为高粱、小麦、大麦、豆类及玉米等,但这些原粮中还是含有一些植物氰甙,酿造过程中氰甙经过水解可产生微量氰化物进入酒体中,通常是以氢氰酸(HCN)形式存在。因此,以粮食为原料酿造的蒸馏白酒中含有氰化物是正常的,虽然大部分氢氰酸在原料的蒸煮过程中可通过排气挥发掉大部分,但是仍会有少量氢氰酸残留在白酒中^[5-7]。

GB 2757—2012《食品安全国家标准 蒸馏酒及其配制酒》^[8]中规定了氰化物限量应小于 8.0 mg/L[以氰化氢计,按 100%体积百分数(vol)酒精度折算]。目前白酒中氰化物的检测主要有 AA3 流动注射法^[7]、分光光度法^[9-12]、顶空-气相色谱法^[13-14]、离子色谱法^[6]和滴定法^[15]等。最新的测定氰化物的方法是 GB 5009.36—2016《食品安全国家标准 食品中氰化物的测定》^[16],第一法为分光光度法,第二法为顶空气相色谱法,本研究分别比较了标准规定的 2 种方法和流动注射方法在盲样考核中的准确性,并探讨了各个检测方法的检测要点和关键注意事项,以便在日常检测和能验证考核时能有效选择前处理和检测方法,使检测结果更加准确可靠。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

UV-1601 紫外/可见分光光度计(北京北分瑞利分析仪器有限公司);AA3 连续流动分析仪(德国 SEAL 公司)。

氢氧化钠、乙酸(分析纯,天津市化学试剂科技有限公司);磷酸二氢钾(分析纯,天津化学试剂三厂);磷酸氢二钠(分析纯,汕头市化学试剂总厂);异烟酸(分析纯,天津市光复精细化工研究所);吡啶啉酮(分析纯,成都金山化学试剂有限公司);氯胺 T(分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);氰标准溶液 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (标准物质,批号:20068,中国计量科学研究院)。

1.2 样品来源

云南省市场监管局所发 2 个白酒考核样及昆明市 153

个白酒风险监测样品。

1.3 分光光度实验法

1.3.1 氰标准使用液的配制(1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

用 2 mL 分度吸管吸取 2.0 mL 水中氰标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用 2.0 g/L 氢氧化钠溶液定容至刻度。

用移液管分别吸取 0、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 mL 氰离子标准中间液于 10 mL 具塞比色管中,加 2 g/L 氢氧化钠至 5 mL。

1.3.2 实验方法

吸取 1.0 mL 试样于 50 mL 烧杯中,加入 5 mL 2g/L 氢氧化钠溶液,放置 10 min,然后放于 120 $^{\circ}\text{C}$ 电加热板上加热至溶液剩余约 1 mL,取下放至室温,用 2 g/L 氢氧化钠溶液转移至 10 mL 具塞比色管中,最后加 2 g/L 氢氧化钠至 5 mL。

于试样及标准管中分别加入 2 滴酚酞指示剂,然后加入乙酸溶液调至红色褪去,再用 2 g/L 氢氧化钠溶液调至近红色,后加 2 mL 磷酸盐缓冲溶液(如果室温低于 20 $^{\circ}\text{C}$ 即放入 25~30 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中 10 min),再加入 0.2 mL 氯胺 T 溶液,摇匀放置 3 min,加入 2 mL 异烟酸-吡啶啉酮溶液,加水稀释至刻度,加塞振荡混合均匀,在 37 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅中放置 40 min,取出用 1 cm 比色杯以空白管调节零点,于波长 638 nm 处测吸光度。

2 结果与分析

2.1 分光光度法检测结果

2.1.1 线性范围及检出限

分光光度法在 0~0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内线性良好,线性方程为 $Y=0.275X-0.0001$, $r=0.999$ 。检出限为 0.004 mg/L 。

2.1.2 样品加标回收率及精密度

取加标本底样品 5.0 mL 于 10 mL 容量瓶中,分别加入质量浓度为 1.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的氰标准溶液 2.0、4.0、5.0 mL,并用纯水定容至 10.0 mL。混匀后按实验 1.3.2 进行检测,所得加标回收率及精密度见表 1。

表 1 样品加标回收率、精密度
Table 1 Recovery and precision of standard addition of samples

	加标回收率 1				加标回收率 2				加标回收率 3			
	本底值/ μg	检测值/ μg	回收率/%	RSD/%	本底值/ μg	检测值/ μg	回收率/%	RSD/%	本底值/ μg	检测值/ μg	回收率/%	RSD/%
考核样 1	3.55	5.51	98.0	5.32	3.55	7.60	101.3	6.12	3.55	8.54	99.7	5.01
考核样 2	0.55	2.43	94.2	6.47	0.55	4.54	99.7	6.45	0.55	5.17	92.4	4.89
样品 11	3.30	5.28	99.1	4.68	3.30	7.16	96.4	5.21	3.30	8.12	96.4	5.02
样品 12	3.10	4.98	93.8	5.78	3.10	6.93	95.7	4.37	3.10	8.24	102.9	4.47

2.1.3 样品加热剩余体积对检测结果的影响

剩余 2.5 mL: 吸取 1.0 mL 试样于 50 mL 烧杯中, 加入 5 mL 2 g/L 氢氧化钠溶液, 放置 10 min, 然后放于 120 °C 电加热板上加热至溶液剩余约 2.5 mL, 取下放至室温, 用 2 g/L 氢氧化钠溶液转移至 10 mL 具塞比色管中, 最后加 2 g/L 氢氧化钠至 5 mL。

剩余 2.0 mL: 吸取 1.0 mL 试样于 50 mL 烧杯中, 加入 5 mL 2 g/L 氢氧化钠溶液, 放置 10 min, 然后放于 120 °C 电加热板上加热至溶液剩余约 2.0 mL, 取下放至室温, 用 2 g/L 氢氧化钠溶液转移至 10 mL 具塞比色管中, 最后加 2 g/L 氢氧化钠至 5 mL。

剩余 1.0 mL: 吸取 1.0 mL 试样于 50 mL 烧杯中, 加入 5 mL 2 g/L 氢氧化钠溶液, 放置 10 min, 然后放于 120 °C 电加热板上加热至溶液剩余约 1.0 mL, 取下放至室温, 用 2 g/L 氢氧化钠溶液转移至 10 mL 具塞比色管中, 最后加 2 g/L 氢氧化钠至 5 mL。

3 种方法中, 由于加热剩余的液体体积不同, 检测结果也存在差异, 原因在于剩余样品中乙醇含量多会导致吸光度偏高, 从而导致结果偏高, 结果比较见表 2。因此, 加热时尽量保证剩余液体的量为 1.0 mL, 以保证结果准确。

2.1.4 反应时间对检测结果的影响

样品定容后加入 0.2 mL 氯胺 T 溶液, 摇匀放置 3 min, 再加入 2 mL 异烟酸-吡啶啉酮溶液, 放置时间必须为 3.0 min, 放置时间少于 3.0 min, 加入异烟酸-吡啶啉酮后溶液会呈现浑浊。

2.1.5 分光光度法、连续流动法和气相色谱法检测检测结果比较

对白酒考核样品及 153 个酒样中的阳性样品分别采用流动注射法、分光光度法和气相色谱法进行测定, 检测结果均在误差允许范围内, 但采用气相色谱法进行检测时, 空白样品会存在干扰。因此, 需要用氮气吹空白样品以排除干扰。3 种检测方法结果比较见表 3。

表 2 3 种方法结果比较
Table 2 Comparison of results of three methods

样品名称	剩余 2.5 mL /(mg/L)	剩余 2.0 mL /(mg/L)	剩余 1.0 mL /(mg/L)
考核样 1	1.11	0.82	0.71
考核样 2	0.24	0.22	0.11
酒样 1	0.34	0.30	0.26
酒样 2	0.42	0.37	0.30
酒样 3	0.42	0.39	0.32
酒样 4	0.31	0.29	0.22
酒样 5	0.37	0.27	0.26
酒样 6	0.44	0.41	0.38
酒样 7	0.61	0.60	0.58
酒样 8	0.57	0.51	0.49
酒样 9	0.91	0.89	0.85
酒样 10	0.73	0.67	0.63
酒样 11	0.71	0.70	0.66
酒样 12	0.70	0.69	0.62

表 3 样品检测结果
Table 3 Test results of samples

样品名称	流动注射测定结果/(mg/L)	分光光度法测定结果/(mg/L)	气相色谱测定结果/(mg/L)	样品真值/(mg/L)
考核样 1	0.76	0.71	0.69	0.73
考核样 2	0.13	0.11	0.15	0.10
酒样 1	0.27	0.26	0.22	—
酒样 2	0.32	0.30	0.29	—
酒样 3	0.32	0.32	0.35	—
酒样 4	0.23	0.22	0.26	—
酒样 5	0.29	0.26	0.28	—
酒样 6	0.40	0.38	0.40	—
酒样 7	0.59	0.58	0.57	—
酒样 8	0.50	0.49	0.51	—
酒样 9	0.86	0.85	0.87	—
酒样 10	0.64	0.63	0.60	—
酒样 11	0.69	0.66	0.68	—
酒样 12	0.64	0.62	0.65	—

2.1.6 连续流动检测结果

本研究分别采用2种前处理方法进行处理,再用连续流动进行检测。

方法一:直接将样品放入进样管中进行进样检测。

方法二:吸取1.0 mL试样于50 mL烧杯中,加入5 mL 2 g/L氢氧化钠溶液,放置10 min,然后放120 °C电加热板上加热至溶液剩余约1 mL,取下放至室温,用2 g/L氢氧化钠溶液转移至10 mL具塞比色管中,最后加2 g/L氢氧化钠至5 mL,直接进样检测。

结果表明,采用方法二进行前处理得到的检测结果更接近真值。检测结果及加标回收率比较见表4。

表4 不同前处理方法得到的结果
Table 4 Results of different pretreatment methods

样品名称	方法一/(mg/L)	方法二/(mg/L)
考核样1	0.32	0.76
考核样2	0.006	0.13
酒样1	0.12	0.27
酒样2	0.078	0.32
酒样3	0.067	0.32
酒样4	0.021	0.23
酒样5	0.037	0.29
酒样6	0.044	0.40
酒样7	0.031	0.59
酒样8	0.044	0.50
酒样9	0.34	0.86
酒样10	0.25	0.64
酒样11	0.27	0.69
酒样12	0.24	0.64

3 结论

在检测白酒考核样品中的氰化物时,可采用气相色谱法、连续流动法和分光光度法等进行检测,均可得到满意的检测结果。但均需要对样品或空白进行严格的前处理,采用分光光度法进行检测时,要严格控制样品前处理的加热体积,同时要控制试剂加入的顺序和时间间隔。采用连续流动检测时,仍需要像分光光度法一样先进行样品前处理再进行检测。采用顶空气相色谱法进行检测时,需要对空白进行氮吹以排除干扰。此外,对于颜色较深的配制酒样品,需要预先进行蒸馏处理,在按照相应的前处理方法处理后再进行检测。因此,在进行考核样检测时,无论采用以上哪种检测方法,均需要严格把握前处理和检测的关键步骤,才能使检测结果准确、可靠。

参考文献

- [1] 徐兴江. 白酒中氰化物来源分析与处理方法[J]. 酿酒科技, 2017, (10): 90-91.
XU XJ. Source and treatments of cyanide in Baijiu [J]. Liquor-Mak Sci Technol, 2017, (10): 90-91.
- [2] 王蕊, 冉艳瑞. 白酒中氰化物的检测[J]. 现代食品, 2020, (7): 207-209.
WANG R, RAN YR. A method for determination of cyanide in liquor [J]. Mod Food, 2020, (7): 207-209.
- [3] 牛力, 罗冠龙, 王婧. 白酒中氰化物的测定及不确定度的评定[J]. 酿酒, 2020, 47(2): 100-103.
NIU L, LUO GL, WANG J. Determination of cyanide in liquor and evaluation of uncertainty [J]. Brewing, 2020, 47(2): 100-103.
- [4] 米智, 刘荔贞, 朱勇, 等. 三种白酒中氰化物和甲醇含量的测定[J]. 酿酒, 2019, 46(5): 70-74.
MI Z, LIU JZ, ZHU Y, et al. Determination of cyanide and methanol in three kinds of liquor [J]. Brewing, 2019, 46(5): 70-74.
- [5] 杨军. 影响白酒中氰化物检测加标回收率因素探究及方法优化[J]. 食品安全导刊, 2019, (23): 64-68.
YANG J. Investigation on factors affecting recovery rate of cyanide in liquor and optimization of methods [J]. Chin Food Saf Magaz, 2019, (23): 64-68.
- [6] 王紫菲, 苗宏健, 骆鹏杰, 等. 离子色谱-脉冲安培法测定白酒中氰化物[J]. 中国食品卫生杂志, 2020, 32(3): 257-261.
WANG ZF, MIAO HJ, LUO PJ, et al. Detection of cyanides in Baijiu by ion chromatography-electrochemical detector [J]. Chin J Food Hyg, 2020, 32(3): 257-261.
- [7] 张强, 李冰川, 唐昆, 等. AA3连续流动分析仪测定白酒中氰化物的方法研究[J]. 酿酒科技, 2018, (10): 85-89.
ZHANG Q, LI BC, TANG K, et al. Study on determination of cyanide in liquor by AA3 continuous flow analyzer [J]. Brew Sci Technol, 2018, (10): 85-89.
- [8] 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 wine and its preparation [S].
- [9] 刘杨, 顾鑫荣, 盛丽霞. 分光光度法测定白酒中的氰化物含量不确定度的评定[J]. 食品安全质量检测学报, 2020, 11(7): 2247-2251.
LIU Y, GU XR, SHENG LX. Evaluation of uncertainty in determination of cyanide in liquor by spectrophotometry [J]. J Food Saf Qual, 2020, 11(7): 2247-2251.
- [10] 牛力, 孙彤, 杨娜. 分光光度法测定白酒中氰化物方法的探索[J]. 酿酒, 2020, 47(4): 102-104, 107.
NIU L, SUN T, YANG Y. Evaluation of uncertainty in determination of cyanide in liquor by spectrophotometry [J]. Brewing, 2020, 47(4): 102-104, 107.
- [11] 都芸, 王开宇, 左惠君, 等. 分光光度法测定白酒中氰化物含量的不确定度评定[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(8): 273-279.
DU Y, WANG KY, ZUO HJ, et al. Evaluation of uncertainty in determination of cyanide in liquor by spectrophotometry [J]. Food Ferment Ind, 2020, 46(8): 273-279.
- [12] 程银棋, 郑欣, 周陶鸿, 等. 异烟酸-巴比妥酸光谱法测定白酒中氰化物方法探讨[J]. 中国酿造, 2019, 38(8): 183-186.
CHEN YQ, ZHEN X, ZHOU TH, et al. Determination for cyanide in

- Baijiu by isonicotinic acid-barbituric acid spectrometry method [J]. *Chin Brew*, 2019, 38(8): 183-186.
- [13] 熊含鸿, 李南, 何海茵, 等. 气相色谱法测定白酒中氰化物的不确定度评定[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(13): 4062-4067.
- XIONG HH, LI N, HE HY, *et al.* Evaluation of uncertainty in determination of cyanide in liquor by gas chromatography [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(13): 4062-4067.
- [14] 何海茵, 李南, 熊含鸿, 等. 顶空气相色谱-质谱法测定白酒中的氰化物含量[J]. *食品安全质量检测学报*, 2019, 10(13): 4068-4073.
- HE HY, LI N, XIONG HH, *et al.* Determination of cyanide in liquor by headspace gas chromatography-mass spectrometry [J]. *J Food Saf Qual*, 2019, 10(13): 4068-4073.
- [15] 刘洋. 滴定法测定白酒中氰化物含量的方法研究[J]. *食品安全导刊*, 2019, (21): 118-120.
- LIU Y. Study on the method of determining cyanide content in liquor by titration [J]. *Chin Food Saf Magaz*, 2019, (21): 118-120.
- [16] 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: 张晓寒)

作者简介



赵丽, 副高级技师, 主要研究方向为水和食品中的有机污染物检测。
E-mail: zhaoli880@126.com



李洁, 初级技师, 主要研究方向为水和食品中的有机污染物检测。
E-mail: 417640514@qq.com