DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20260121003
引用格式: 程凡, 梅婕, 方程, 等. 气相色谱内标法测定白酒中 4 种杂醇含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2026, 17(17): 196–203.
Cheng Fan, Mei Jie, Fang Cheng, et al. Determination of the content of 4 kinds of fusel alcohols in Baijiu by gas chromatography internal standard method [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2026, 17(17): 196–203. (in Chinese with English abstract).

气相色谱内标法测定白酒中 4 种杂醇含量

程 凡[1,2], 梅 婕[1,3], 方 程[1], 刘庆涛[2], 侯志刚[1,3,4], 张温清[1,3*], 薛正莲[2]

(1. 安徽宣酒集团股份有限公司, 宣城 242000; 2. 安徽工程大学生物与食品工程学院, 芜湖 241000; 3. 江南大学生物工程学院, 无锡 214122; 4. 安徽科技工程大学食品科学与工程学院; 滁州 239000)

摘 要: 目的 建立气相色谱(gas chromatography, GC)内标法测定白酒中正丙醇、正丁醇、异丁醇和异戊醇 4 种杂醇含量的方法。**方法** 采用 DB-WAX UI 色谱柱(30.0 m×0.25 mm, 0.25 μm), 选取叔戊醇为内标物, 通过系统优化仪器运行参数, 实现各杂醇与内标物、白酒基质中其他组分的完全分离, 经方法一致性分析验证方案的可行性。**结果** 4 种杂醇在所设定质量浓度范围(0~500 mg/L)内的决定系数 r^2>0.999, 3 倍信噪比下检出限 0.073~0.128 mg/L, 10 倍信噪比下定量限 0.242~0.426 mg/L, 满足低含量的检测需求。加标回收率为 94.39%~107.40%, 精密度与准确度良好。配对样本 t 检验显示, 本方法检测值与 GB/T 5009.48—2003《蒸馏酒与配制酒卫生标准的分析方法》测定结果无显著差异(α=0.05, P>0.05), 方法一致性良好。**结论** 本研究方法操作简便、分离效果佳、稳定性与精密度高, 可有效规避系统误差, 满足白酒中杂醇的定量分析需求。

关键词: 气相色谱法; 内标法; 白酒; 杂醇
中图分类号: TS207.3 **文献识别码:** A **文章编号:** 2095–0381(2026)17–0196–08

Determination of the content of 4 kinds of fusel alcohols in Baijiu by gas chromatography internal standard method

CHENG Fan[1,2], MEI Jie[1,3], FANG Cheng[1], LIU Qing-Tao[2], HOU Zhi-Gang[1,3,4], ZHANG Wen-Qing[1,3*], XUE Zheng-Lian[2]

(1. *Xuanjiu Group Co*., *Ltd*., *Xuancheng* 242000, *China*; 2. *School of Biology and Food Engineering*, *Anhui Polytechnic University*, *Wuhu* 241000, *China*; 3. *School of Biotechnology*, *Jiangnan University*, *Wuxi* 214122, *China*; 4. *College of Food Science and Engineering*, *Anhui Science and Technology University*, *Chuzhou* 239000, *China*)

ABSTRACT: Objective To establish a method for determining the content of 4 kinds of fusel alcohols, namely n-propanol, n-butanol, isobutanol and isoamyl alcohol in Baijiu by gas chromatography (GC) internal standard method. **Methods** The experiment employed a DB-WAX UI chromatographic column (30.0 m×0.25 mm, 0.25 μm) and selected tert-amyl alcohol as the internal standard. By systematically optimizing the instrument operating parameters,

收稿日期: 2026-01-21
基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(32302246); 安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2021A0510); 安徽省博士后科研项目(2024C859)
第一作者: 程凡(1987—), 男, 硕士, 主要研究方向为食品生物工程。E-mail: chgfan@163.com
***通信作者:** 张温清(1986—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为白酒风味与酿造微生物。E-mail: zwq281@163.com

complete separation of each fusel alcohol from the internal standard and other components in the Baijiu matrix was achieved. The feasibility of the method was verified through method consistency analysis. **Results** The determination coefficients (r^2) for the 4 kinds of fusel alcohols within the set concentration range (0–500 mg/L) were all greater than 0.999. The limits of detection at 3 times the signal-to-noise ratio ranged from 0.073 to 0.128 mg/L, and the limits of quantitation at 10 times the signal-to-noise ratio ranged from 0.242 to 0.426 mg/L, meeting the detection requirements for low concentrations. The recovery rate ranged from 94.39% to 107.40%, demonstrating good precision and accuracy. The paired sample *t*-test revealed no significant difference (α=0.05, P>0.05) between the detection values obtained by this method and those determined according to GB/T 5009.48—2003 *Methods for analysis hygienic standard of distilled wines and mixed wines*. The method demonstrated good consistency. **Conclusion** This method is simple to operate, exhibits excellent separation efficiency demonstrates high stability and precision. It can effectively avoid systematic errors and meets the quantitative analysis requirements for fusel alcohols in Baijiu.

KEY WORDS: gas chromatography; internal standard method; Baijiu; fusel alcohol

0　引　言

白酒是中国特有的蒸馏酒, 位列世界6大蒸馏酒之一[1]。它以粮谷为主要原料, 辅以稻壳、麸皮等谷物制品, 搭配大曲或小曲作为糖化发酵剂, 经蒸煮、糖化、发酵、蒸馏等工序酿制而成[2–3]。白酒风味物质组成丰富, 涵盖醇类、酯类、酸类、醛酮类等主要化合物, 以及酚类、吡嗪类、含氮含硫化合物等微量物质, 各类成分协同作用, 形成了不同风格的白酒品类[4–6]。在白酒醇类物质中, 除乙醇外, 含 3 个及以上碳原子的一元醇统称为高级醇, 常见的有正丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇等, 这类物质的混合物俗称杂醇油[4,7–9]。杂醇油主要由酵母等微生物在主发酵阶段, 通过糖与氨基酸代谢生成[7–9], 能增强酒体协调感与饱满度, 赋予白酒特殊香气和绵甜口感, 既是酯类物质的前驱体, 又能衬托酯香, 对白酒风格形成至关重要[10]。但高浓度杂醇油会导致酒体浑浊、产生异杂味[11–14], 且在人体内氧化分解慢、停留时间长, 过量摄入易引发饮后“上头”、宿醉等不适, 还会加剧酒精性肝损伤风险[15–19], 是造成白酒饮用后不适感的主要影响因子。

我国白酒杂醇油限量国家标准历经多次修订, 其指标调整并非基于杂醇油的饮用安全性, 而是适配国际贸易规则, 这也导致目前行业内缺乏针对性的杂醇油强制管控标准。1982 年 6 月 1 日实施的《蒸馏酒及配制酒卫生标准》首次明确白酒杂醇油(以异丁醇与异戊醇计)限量要求, 杂醇油含量小于等于 0.15 g/100 mL, 大米为原料小于等于 0.20 g/100 mL。1986 年该标准一号修改单将杂醇油限量统一修订为小于等于 0.2 g/100 mL, 2006 年发布的二号修改单则正式删除杂醇油限量指标, 自此杂醇油不再纳入白酒食品安全必检项目[20]。现有研究报道表明, 该指标的消除主要源于我国加入世界贸易组织后, 为契合动植物卫生检疫协定, 破除国际贸易壁垒, 且当时国内缺乏充足科学证据佐证杂醇油限量管控的必要性; 同时, 国外蒸馏酒杂醇油含量普遍偏高, 为适配进出口贸易公平性, 对接国际标准, 最终取消该项限量要求[21]。但行业研究与实践公认, 杂醇油超标仍是白酒饮后上头、宿醉、身体不适的最主要诱因。尽管杂醇油对白酒品质与饮用安全至关重要, 现阶段国内已无强制限量管控标准, 因此依托精准可靠的检测技术实现杂醇油含量有效把控, 成为保障白酒酒体品质与饮用舒适性的关键手段。

杂醇油作为白酒酿造过程中不可避免的副产物, 其含量水平直接关乎酒体风味协调性与饮用舒适性, 因此相关检测技术的研发与优化从未停滞。目前白酒中杂醇油的检测多以GB/T 5009.48—2003《蒸馏酒与配制酒卫生标准的分析方法》为基础展开, 但该标准方法存在明显技术痛点, 限制了检测效能的充分发挥。其中, 标准推荐的比色法虽然操作设备简便, 却存在检测效率低下、精密度较差、抗基质干扰能力弱等问题, 难以满足大批量样品的快速精准检测需求; 而标准中的色谱检测方法, 一方面采用外标法定量, 易受样品基质效应、进样量波动等因素影响, 导致定量准确性不足, 另一方面所推荐的色谱柱型号部分已趋于淘汰, 且原有色谱分离参数适配性有限, 面对白酒样品中复杂的风味物质基质, 极易出现杂醇油特征峰与干扰峰重叠、分离效果差的现象, 进一步降低了检测精密度与结果可靠性[22]。已有文献报道显示, 科研人员多围绕上述痛点展开优化升级, 主要通过优化样品前处理工艺[23–24]、调整色谱分离参数[25–28]、结合质谱技术[5,29]等途径提升检测能力。然而, 现有的优化方法仍未完全解决国家标准方法的核心局限, 光谱分析方法虽具备特定优势, 但要求样本量大、测试条件苛刻, 实际应用受到限制[22]; 优化后的色谱方法虽在一定程度上改善了检测性能, 但受白酒样品基质中风味物质组成复杂、色谱柱选型与分离参数匹配度不足等因素影响, 干扰峰重叠问题仍未彻底解决[30–31], 进而影响杂醇的准确定量。鉴于此, 本研究以 GB/T 5009.48—2003 检测方法为基础, 针对其中色谱法的核心痛点开展系统性优化改良,

通过系统考察并评估方法的各项性能指标, 以期实现杂醇与白酒中其他基质成分的有效分离, 进而建立适用不同白酒样品中杂醇的高效、精准定量检测方法。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

白酒样品, 市售。

正丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇(色谱纯)、无水乙醇(分析纯)(国药集团化学试剂有限公司); 叔戊醇[色谱纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司]。

1.2 仪器与设备

GC-2010Pro 型气相色谱仪、AOC-20i 型自动进样器、FID-2010(Plus)氢火焰离子检测器(flame ionization detector, FID)(日本 Shimadzu 公司); G5 型气相色谱仪(普析通用仪器有限责任公司); Aquapro 2S 型超纯水仪(重庆颐洋企业发展有限公司); ME204E/02 型电子天平[精度 0.0001 g, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司]; DB-WAX UI 型毛细管色谱柱(30.0 m× 0.25 mm, 0.25 μm, 美国 Agilent 公司); AT·LZP-930 型不锈钢填充柱(2.0 m×3.0 mm, 2 mm)(兰州中科安泰分析科技有限责任公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 气相色谱仪条件

色谱柱: DB-WAX UI 型毛细管色谱柱(30.0 m×0.25 mm, 0.25 μm); 程序升温: 初始温度 35 ℃, 保持 3 min, 5 ℃/min 升到 80 ℃, 再以 10 ℃/min 升到 230 ℃, 保持 10 min; 进样口温度: 240 ℃; 进样量: 0.5 μL; 进样方式: 分流进样; 分流比 40:1; 检测器温度: 240 ℃; 载气流速: 1.0 mL/min; 氢气流量: 30 mL/min; 空气流量: 400 mL/min。

1.3.2 标准溶液的配制

向 50 mL 容量瓶中加入约 30 mL 60%的乙醇, 再分别加入 0.5 g 正丙醇、异丁醇、正丁醇、异戊醇标准样品, 60%乙醇至刻度, 摇匀。制成约 10.0 g/L 的杂醇混合液。向 10 mL 容量瓶中加入约 7 mL 60%的乙醇, 加入 0.1 g 叔戊醇标准样品, 加 60%乙醇至刻度, 制成 10.0 g/L 的内标使用液。

分别吸取 0、0.01、0.02、0.05、0.10、0.20、0.50 mL 杂醇混合液于 10 mL 容量瓶中, 加 60%乙醇至刻度, 配制成质量浓度分别为 0、10.0、20.0、50.0、100.0、200.0、500.0 mg/L 的系列标准溶液。再分别向各系列标准溶液中加入 100.0 μL 内标使用液。混匀, 待用。

1.3.3 白酒样品前处理

取 5.0 mL 白酒样品, 准确加入 50.0 μL 内标使用液, 混匀待用。

1.3.4 色谱条件优化

实验设置多水平参数进行对比分析, 其中进样量设置为 0.35、0.50、1.00 μL 3 个梯度、色谱柱起始温度选取 30、35、40、45、50 ℃ 5 个水平, 分流比设置为 10:1、20:1、30:1、40:1、50:1 5 个梯度, 系统分析不同色谱条件下目标组分的保留时间、分离度及出峰形态。

色谱峰分离度(R)计算如公式(1)所示。

$$R=\frac{2(t_{R2}-t_{R1})}{W_{1/2(1)}+W_{1/2(2)}} \tag{1}$$

式中: t_{R2} 为后出峰组分的保留时间, min; t_{R1} 为先出峰组分的保留时间, min; $W_{1/2(1)}$、$W_{1/2(2)}$ 分别为两相邻组分的半高峰宽, min。

峰形对称因子(f_s)计算如公式(2)所示。

$$f_s=\frac{W_{0.05\,h}}{2W_{0.05\,h,前}} \tag{2}$$

式中: $W_{0.05\,h}$ 为色谱峰峰高 5%处的总峰宽, min; $W_{0.05\,h,前}$ 为色谱峰峰高 5%处、峰顶点之前的半峰宽, min。

1.3.5 方法一致性分析实验

以 3 款市售白酒为研究对象, 采用 GB/T 5009.48—2003 规定的检测方法, 以及自建的气相色谱内标方法, 对酒样中的正丙醇、正丁醇、异丁醇和异戊醇 4 种杂醇类物质进行定量分析。基于两种方法的检测结果, 运用配对样本 t 检验方法, 分析新建方法与 GB/T 5009.48—2003 方法的检测结果一致性。

GB/T 5009.48—2003 方法色谱条件: 色谱柱: AT·LZP-9300 型不锈钢填充柱(2.0 m×3.0 mm ×2.0 mm); 色谱柱柱温: 105 ℃; 气化温度: 130 ℃; 进样量: 0.5 μL; 检测器温度: 130 ℃; 载气(N_2)流速: 1.0 mL/min; 氢气(H_2)流量: 40 mL/min; 空气流量: 450 mL/min。

1.4 数据处理

本研究中所有数据均通过 Excel 2022 对数据进行整理统计; 运用 SPSS Statistics 27 开展不同样本间 t 检验分析, $P<0.05$ 表示变量间显著性差异, $P\geqslant 0.05$ 表示变量间无显著性差异。

2 结果与分析

2.1 色谱条件的优化结果

白酒中杂醇作为关键挥发性化合物, 其准确检出与有效分离是定量分析的核心前提, 同时缩短分析时间、提升检测效率也是色谱条件优化的重要目标。进样量、色谱柱起始温度及分流比作为气相色谱分析的核心参数, 直接影响白酒中挥发性化合物的检出效果、分离度及分析效率。为实现白酒中 4 种杂醇等挥发性化合物的有效检出与基线分离, 同时节约分析时间, 本研究采用单因素变量法, 系统设置 3 大参数多水平梯度, 以分离度大于等于 1.5、峰形对称、保留时间稳定为评价指标, 优化杂醇油的色谱分离

条件, 为杂醇准确定量提供可靠技术支撑。

实验结果显示, 进样量 0.35 μL 时, 基线平稳但目标组分响应值偏低, 进样量 1.00 μL 时, 虽能提升检出信号, 但会引发色谱柱过载, 出现峰拖尾与峰展宽, 相邻杂醇峰无法有效分离且延长分析时间; 0.50 μL 进样量可实现最优平衡, 既能确保白酒中风味物质充分检出, 又能避免柱过载, 峰形对称尖锐。色谱柱起始温度 30 ℃时, 组分保留时间长、化合物分析效率低, 仪器降温时间长, 40~50 ℃时, 虽能缩短分析时间, 但分离选择性下降, 出现干扰物峰重叠, 无法实现化合物的有效分离; 35 ℃时, 可使 4 种杂醇与其他白酒风味物质快速检出并实现基线分离。分流比为 10:1~30:1 时, 样品量过多引发柱过载, 出现化合物色谱峰重叠现象; 分流比为 50:1 时, 样品量过少导致低含量化合物检出信号微弱, 难以准确定量; 40:1 分流比可有效去除溶剂与基体干扰物, 确保杂醇充分检出, 且峰形尖锐稳定、分离效果良好。

综合优化结果, 确定白酒中杂醇油的最优色谱分离条件为: 进样量 0.50 μL、色谱柱起始温度 35 ℃、分流比 40:1。在此条件下, 可实现白酒中 4 种杂醇等挥发性化合物的有效检出与完全基线分离, 且显著节约分析时间; 杂醇保留时间稳定, 分离度均大于等于 1.5、峰形对称因子保持在 0.95~1.1 之间, 如表 1 所示。由图 1 色谱结果可见, 叔戊醇(内标物)、正丙醇、异丁醇、正丁醇和异戊醇的保留时间分别为 7.47、8.18、9.78、11.38、13.21 min。此时溶剂峰衰减完全, 无基质干扰; 各目标组分实现完全分离, 峰型尖锐对称, 无明显拖尾与肩峰, 可满足样品的定性识别与定量分析要求。

为验证本方法对复杂白酒基质中杂醇的分离效能, 同时对某浓香型白酒开展与 GB/T 5009.48—2003 方法与本研究优化关于正丙醇、异丁醇、正丁醇和异戊醇的色谱分析比对实验, 结果如图 2 所示。

现行检测方法分析基质复杂的白酒样品时, 受仪器设备及分析软件条件制约, 乙酸乙酯、丁酸乙酯等组分易与正丙醇发生色谱峰重叠; 异戊醇与邻近干扰峰相互交织, 峰形宽钝, 分离效果较差, 难以完成分离度、对称因子等关键色谱指标的系统量化评价, 限制了该方法应用于白酒基质中杂醇油含量的准确定量。如图 2a 所示。

表 1　优化条件后白酒基质中 4 种杂醇的色谱分析参数

Table 1　Chromatographic analysis parameters of 4 kinds of fusel alcohols in Baijiu matrix after optimization conditions

化合物	保留时间/min	R		f_s
		与前相邻色谱峰	与后相邻色谱峰	
正丙醇	8.18±0.01	3.17	13.40	1.09
异丁醇	9.78±0.06	10.18	20.16	1.07
正丁醇	11.38±0.01	8.79	17.53	1.04
异戊醇	13.21±0.01	12.53	13.98	0.97

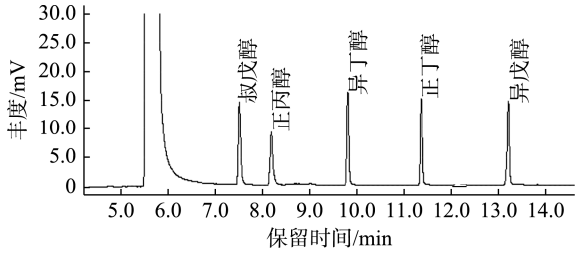


图 1　4 种杂醇混标色谱图

Fig.1　Chromatogram of mixed standards of 4 kinds of fusel alcohols

本研究在选用高分离效能毛细管色谱柱的基础上, 通过系统优化进样量、色谱柱起始温度与分流比, 建立的新方法有效突破了上述局限。在上述优化条件下, 白酒中 4 种目标杂醇均实现完全基线分离, 峰形对称尖锐, 无明显干扰峰, 有效解决了 GB/T 5009.48—2003 中色谱峰重叠、组分难分离的问题, 提升了检测灵敏度与分析效率, 如图 2b 所示。

对比结果表明, 本研究通过系统的色谱参数协同优化, 明显提升了复杂白酒基质中杂醇的分离效能, 可有效适配成分复杂的白酒样品, 为杂醇的精准定量提供了更可靠的技术支撑, 弥补了 GB/T 5009.48—2003 在特殊样品检测中的不足。

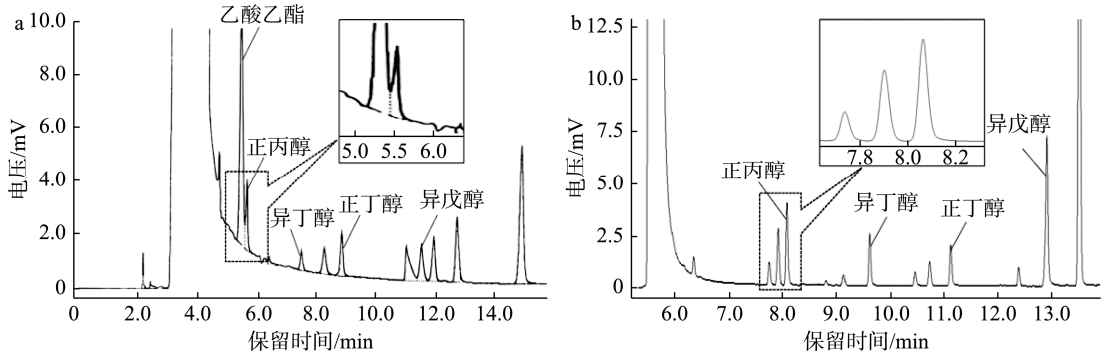


图 2　GB/T 5009.48—2003 方法(a)与新建优化方法(b)下白酒中 4 种杂醇的色谱分离效果对比

Fig.2　Comparison of chromatographic separation effects of 4 kinds of fusel alcohols in Baijiu under GB/T 5009.48—2003 method (a) and the newly established optimized method (b)

2.2 白酒中杂醇定量分析方法的建立

将 1.3.2 配制好的系列标准溶液按照 1.3.1 分析方法进行分析，以各物质峰面积为纵坐标(Y)，质量浓度为横坐标(X，mg/L)，依托岛津气相色谱定量分析工作软件拟合得到 4 种杂醇的回归曲线方程和相关系数 r，本研究依据色谱通用评价准则，以色谱峰信噪比 S/N=3 计算检出限，S/N=10 计算定量限。具体线性回归方程、决定系数(r^2)、检出限及定量限结果如表 2 所示。在 1.3.1 所述气相色谱检测条件下，4 种杂醇在所设定质量浓度范围(0~500 mg/L)内的 r^2>0.999，表明各杂醇浓度与峰面积响应值呈现良好的线性相关性，标准曲线拟合度高，可满足样品定量分析的数据要求。本方法所得各杂醇检出限为 0.073~0.128 mg/L，定量限为 0.242~0.426 mg/L，整体检出限与定量限数值较低，说明该方法对白酒中杂醇油组分具有极高的检测灵敏度，能够有效识别样品中微量杂醇物质，不仅可精准检出低含量杂醇组分，有效规避微量杂醇漏检问题，还可满足白酒样品中杂醇微量、痕量的精准定量需求，方法灵敏度与定量准确度优异，适配实际白酒样品的检测分析。

表 2 4 种杂醇定量方法参数

Table 2 Parameters of 4 kinds of quantitative methods for fusel alcohols

成分	回归方程	线性范围/(mg/L)	r^2	检出限/(mg/L)	定量限/(mg/L)
正丙醇	Y=0.6338X+1.351×10^{-3}	0~500.0	0.9995	0.073	0.242
异丁醇	Y=0.7638X+1.592×10^{-3}	0~500.0	0.9995	0.128	0.426
正丁醇	Y=0.6931X+3.515×10^{-3}	0~500.0	0.9996	0.117	0.389
异戊醇	Y=0.8581X+2.494×10^{-3}	0~500.0	0.9996	0.111	0.369

2.3 方法的重复性、精密度

为了评价该方法的精密度，对同一酒类样品中 4 种杂醇的质量浓度进行 6 次重复测定，根据测定值计算平均质量浓度和相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)，结果如表 3 所示。由表 3 中数据可知，在该方法中正丙醇、异丁醇、正丁醇和异戊醇的 6 次平行测定结果的 RSDs 分别为 0.62%、1.33%、1.34%和 1.37%，均小于 2.00%，表明该方法重复性好，精密度较高。

同时，本研究考察了该方法中 4 种杂醇的保留时间的重复性和精密度，同样通过 6 次重复测定并计算各杂醇的平均保留时间和 RSD，结果如表 3 所示。正丙醇、异丁醇、正丁醇和异戊醇的保留时间 RSDs 分别为 0.02%、1.50%、0.01%和 0.01%，均小于 2.00%，表明该方法中 4 种杂醇的保留时间稳定，重现性良好。

综上所述，该方法重复性好、精密度高，且 4 种杂醇保留时间稳定，重现性良好，能够准确实现白酒中杂醇的准确定性定量。

2.4 加标回收实验

为了验证该方法定量的准确性，对样品进行了 3 个水平(5、50、500 mg/L)的加标回收实验，每个添加水平进行 6 次平行实验，取平均值计算平均回收率和 RSD，实验结果如表 4 所示。由表 4 可知，4 种杂醇在该方法中加标水平为 5.00 mg/L 时的回收率为 99.30%~107.40.1%，在加标水平为 50.00 mg/L 时的回收率为 100.59%~104.34%，在加标水平为 500.00mg/L 时的回收率为 94.39%~97.89%，呈现低浓度回收率偏高、高浓度回收率略低的特点。在低浓度时受基质轻微增敏影响，加标回收率偏高，高浓度时因样品负载增大产生微弱吸附，或检测器响应小幅度回落等原因，导致回收率偏低。所有加标水平的回收率均处于合理区间，不影响定量结果；且各加标水平下的 RSDs 均小于 5.00%。表明该杂醇定量分析方法回收率良好，准确性高。

表 3 方法的重复性和精密度(n=6)

Table 3 Repeatability and precision of the method (n=6)

指标	质量浓度		保留时间	
	平均值/(mg/L)	RSDs/%	平均值/min	RSDs/%
正丙醇	73.87	0.62	8.18	0.02
异丁醇	19.26	1.33	9.78	1.50
正丁醇	49.27	1.34	11.38	0.01
异戊醇	54.31	1.37	13.21	0.01

表 4 加标回收及其精密度(n=6)

Table 4 Spiked recovery and its precision (n=6)

指标	本底值/(mg/L)	添加质量浓度/(mg/L)	平均测试值/(mg/L)	平均回收率/%	RSDs/%
正丙醇	73.87	5.00	79.24	107.40	2.16
		50.00	124.07	100.40	1.01
		500.00	545.82	94.39	0.47
异丁醇	19.26	5.00	24.38	102.47	3.03
		50.00	71.43	104.34	3.10
		500.00	498.62	95.87	0.84

表 4(续)

指标	本底值/(mg/L)	添加质量浓度/(mg/L)	平均测试值/(mg/L)	平均回收率/%	RSDs/%
正丁醇	49.27	5.00	54.38	102.23	1.88
		50.00	100.56	102.58	1.53
		500.00	537.87	97.72	0.54
异戊醇	54.31	5.00	59.28	99.30	2.45
		50.00	104.61	100.59	1.37
		500.00	543.75	97.89	0.36

2.5　与 GB/T 5009.48—2003 方法的一致性分析

前文通过加标回收研究已证实, 本研究具备操作简便、检出限低、精密度与准确度良好的技术优势, 可实现白酒中 4 种杂醇的稳定精准定量。在此基础上, 进一步开展新建方法与 GB/T 5009.48—2003 方法的比对一致性分析, 以验证新方法实际应用可靠性与等效性。本研究分别依据 GB/T 5009.48—2003 中甲醇与高级醇气相色谱检测法与自建优化方法, 对 3 款市售白酒中正丙醇、正丁醇、异丁醇、异戊醇 4 种杂醇组分进行含量测定, 并通过配对样本 *t* 检验分析两种方法的检测差异, 其结果如表 5 所示。

由表 5 可知, 3 个样本中“新建方法-GB/T 5009.48—2003 方法”的差值均数(即同一白酒样品中 4 种杂醇在本方法与 GB/T 5009.48—2003 方法测定值差的平均值)均为负值, 表明新建方法的测定结果略低于 GB/T 5009.48—2003 方法; 差值标准差衡量新建方法与 GB/T 5009.48—2003 方法间差值数据分散程度的指标, 差值标准差越大, 说明各组分化验结果的差值之间差异越明显。研究结果中差值标准差均大于 2.0, 说明不同杂醇组分的方法间差异波动较明显。经统计学分析, 3 个样本的 *t* 值绝对值均小于自由度为 3、置信水平 0.05 的双侧临界值(3.182), 对应 *P*>0.05, 表明两种方法的测定结果物统计学显著差异, 对白酒中杂醇组分的定量分析结果具有较好的一致性。

表 5　本方法与 GB/T 5009.48—2003 的一致性分析
Table 5　Consistency analysis of this method with GB/T 5009.48—2003

样本	指标	GB/T 5009.48—2003 方法	本方法	差值	差值均数	差值标准差	*t* (*df*=3)	*P*	结论 (*a*=0.05)
样本 1	正丙醇	81.77	78.47	–3.30	–1.79	2.086	–1.713	*P*>0.05	无显著差异
	异丁醇	14.66	13.46	–1.20					
	正丁醇	73.54	69.98	–3.55					
	异戊醇	48.71	49.63	0.91					
样本 2	正丙醇	202.43	198.91	–3.52	–2.33	3.492	–1.333	*P*>0.05	无显著差异
	异丁醇	27.80	26.72	–1.08					
	正丁醇	112.35	105.90	–6.45					
	异戊醇	87.62	89.37	1.75					
样本 3	正丙醇	77.25	73.87	–3.38	–1.70	2.989	–1.136	*P*>0.05	无显著差异
	异丁醇	20.22	19.43	–0.79					
	正丁醇	54.12	49.43	–4.68					
	异戊醇	52.24	54.31	2.07					

3　结　论

本研究以叔戊醇为内标, 建立白酒中杂醇含量的定量分析方法。实验优化条件下, 各杂醇组分与内标物、白酒基质中其他组分分离度良好, 无干扰峰影响, 且在设定检测条件下响应稳定, 能有效规避样品前处理及仪器波动引发的系统误差, 保障定量结果的可靠性。方法经验证后表明, 各杂醇在 0~500 mg/L 质量浓度范围内线性关系良好, 决定系数均大于 0.999, 展现出良好的线性响应能力。以色谱峰信噪比为依据, 3 倍信噪比计算检出限为 0.073~0.128 mg/L, 10 倍信噪比计算定量限为 0.242~0.426 mg/L, 可满足白酒中低含量杂醇的定量分析要求。精密度实验中, 对同一白酒样品进行 6 次平行测定, 各杂醇组分的相对标准偏差均小于 2.0%, 说明方法具有良好的稳定性和重复性。在不同浓度水平下开展加标回收测试, 各杂醇组分的加标回收率为 94.39%~107.40%, 符合痕量分析对准确度的要求。此外, 通过配对样本 *t* 检验分析方法间差异, 结果显示在检验水准 α=0.05 的条件下, 该方法与 GB/T 5009.48—2003 方法的

测定结果无统计学显著差异，表明两种方法对白酒中杂醇组分的定量结果具有较好的一致性，满足白酒中杂醇的定量分析需求。

综上，本研究建立的气相色谱内标法具有操作简便、分离效果好、准确度高、稳定性强、灵敏度满足要求等优点，可有效应用于白酒中杂醇含量的日常检测与质量控制。后续将优化条件拓展适用范围，结合多组分同时检测技术，实现白酒中杂醇与其他风味物质、有害物质的同步分析，助力白酒行业高质量发展。

参考文献

[1] 张治刚, 张彪, 赵书民, 等. 中国白酒香型演变及发展趋势[J]. 中国酿造, 2018, 37(2): 15–18.
Zhang Zhigang, Zhang Biao, Zhao Shumin, et al. Evolution and development trend of Chinese Baijiu flavor types [J]. China Brewing, 2018, 37(2): 15–18.

[2] 高传强. 芝麻香型白酒的典型工艺特征[J]. 酿酒, 2022, 49(2): 3–15.
Gao Chuanqiang. Typical technological characteristics of sesame flavor Baijiu: a review [J]. Liquor Making, 2022, 49(2): 3–15.

[3] 李根, 张军翔. 固态法蒸馏酒与液态法蒸馏酒产品风味研究进展: 以中国白酒与葡萄白兰地为例[J]. 中国酿造, 2020, 39(5): 13–16.
Li Gen, Zhang Junxiang. Research progress of distilled spirit with solid and liquid distillation technologies: taking Baijiu and brandy for example [J]. China Brewing, 2020, 39(5): 13–16.

[4] 孙宝国, 吴继红, 黄明泉, 等. 白酒风味化学研究进展[J]. 中国食品学报, 2015, 15(9): 1–8.
Sun Baoguo, Wu Jihong, Huang Mingquan, et al. Recent advances of flavor chemistry in Chinese liquor spirits (Baijiu) [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2015, 15(9): 1–8.

[5] 胡来丽, 何世兴, 沈毅, 等. 直接进样气质联用法测定白酒中 92 种挥发性风味物质[J]. 酿酒科技, 2025(8): 136–142.
Hu Laili, He Shixing, Shen Yi, et al. Detection of 92 volatile flavor substances in Baijiu by direct injection GC-MS [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2025(8): 136–142.

[6] Huang Yongji, Wang Ling, Li Yulang, et al. Comparative analysis of key flavor compounds in various Baijiu types using E-nose, HS-SPME-GC–MS/MS, and HS-GC-IMS technologies [J]. Food Chemistry: X, 2025, 29: 102689.

[7] 张敏倩, 刘功良, 费永涛, 等. 白酒酿造中杂醇油调控技术的研究进展[J]. 中国酿造, 2020, 39(5): 8–12.
Zhang Minqian, Liu Gongliang, Fei Yongtao, et al. Research progress on control technology of fusel oil during Baijiu fermentation [J]. China Brewing, 2020, 39(5): 8–12.

[8] Wang Yihong, Zheng Jia, Zhang Danni, et al. Flavoromic exploration of regional variations, consumer preferences, and the role of volatile and nonvolatile compounds in strong-aroma Baijiu [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2025, 73(28): 17888–17900.

[9] Hazelwood L A, Daran J M, van Maris A J A, et al. The Ehrlich pathway for fusel alcohol production: a century of research on *Saccharomyces cerevisiae* metabolism [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2008, 74(8): 2259–2266.

[10] Lin Luyao, Fan Wenlai, Xu Yan, et al. Characterization of key odorants in Chinese texiang aroma and flavor type Baijiu (Chinese liquor) by means of a molecular sensory science approach [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2024, 72(2): 1256–1265.

[11] Han Qian, Shi Junling, Zhu Jing, et al. Enzymes extracted from apple peels have activity in reducing higher alcohols in Chinese liquors [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(39): 9529–9538.

[12] 李健俊, 屈春云, 刘功良, 等. 饮料酒中高级醇的危害及其调控研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2023, 49(14): 321–329.
Li Jianjun, Qu Chunyun, Liu Gongliang, et al. Advances on the harm of higher alcohols and its regulation in alcoholic beverage [J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(14): 321–329.

[13] 尹红梅, 李天娇, 杨睿, 等. 白酒中杂醇油的测定[J]. 黑龙江科学, 2020, 11(22): 17–19.
Yin Hongmei, Li Tianjiao, Yang Rui, et al. Determination of fusel oil in liquor [J]. Heilongjiang Science, 2020, 11(22): 17–19.

[14] 赵蒙, 孙安, 陈龙. 发酵酒中高级醇的研究进展[J]. 中国酿造, 2023, 42(5): 9–14.
Zhao Meng, Sun An, Chen Long. Research progress of higher alcohols in fermented alcoholic drink [J]. China Brewing, 2023, 42(5): 9–14.

[15] 汪家胜, 张温清, 梅婕, 等. 影响白酒饮后醉酒度的原因解析[J]. 酿酒科技, 2026(2): 24–27, 33.
Wang Jiasheng, Zhang Wenqing, Mei Jie, et al. Analysis of factors affecting the drunkenness degree after drinking Baijiu [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2026(2): 24–27, 33.

[16] 程凡, 张温清, 司冠儒, 等. 动物模型评价白酒中的高级醇对醉酒度和肝损伤影响的研究[J]. 酿酒科技, 2026(2): 34–38, 41.
Cheng Fan, Zhang Wenqing, Si Guanru, et al. Evaluation of effect of higher alcohols in Baijiu on drunkenness degree and liver injury in animal model [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2026(2): 34–38, 41.

[17] 汪家胜, 张温清, 程凡, 等. 基于感官评价体系的白酒饮后醉酒度研究[J]. 酿酒, 2026, 53(1): 109–113.
Wang Jiasheng, Zhang Wenqing, Cheng Fan, et al. Research on the degree of drunkenness after drinking Baijiu based on the sensory evaluation system [J]. Liquor Making, 2026, 53(1): 109–113.

[18] 方程, 梅婕, 张温清, 等. 白酒醉酒度关键影响因子研究[J]. 酿酒, 2026, 53(1): 97–99.
Fang Cheng, Mei Jie, Zhang Wenqing, et al. Research on critical determinants of drunkenness degree in Baijiu [J]. Liquor Making, 2026, 53(1): 97–99.

[19] Liu Yufei, Ren Qingxi, Zhou Zhilei, et al. Baijiu hangover: correlation analysis between neurobiochemical and behavioral parameters in a mouse model and clinical symptoms [J]. Food Bioscience, 2024, 59: 103799.

[20] 雷时奋, 罗秀梅. 要将众望所归的好事尽快办好: 评白酒国家卫生标准取消杂醇油指标及其他[J]. 中国标准导报, 2011(11): 29–30.
Lei Shifen, Luo Xiumei. We should do a good job as soon as possible: comment on the cancellation of fusel oil index and others in the national health standard for liquor [J]. China Standards Review, 2011(11): 29–30.

[21] Li Wei, Wang Jianhui, Zhang Cuiying, et al. Regulation of *Saccharomyces cerevisiae* genetic engineering on the production of acetate esters and higher alcohols during Chinese Baijiu fermentation [J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2017, 44(6): 949–960.

[22] 黄河, 黄婷, 王媚, 等. 比色法测白酒中杂醇油含量方法优化及验证

[J]. 酿酒, 2022, 49(4): 131–137.
Huang He, Huang Ting, Wang Mei, et al. Optimization and validation of colorimetric method for determination of fusel oil in liquor [J]. Liquor Making, 2022, 49(4): 131–137.

[23] Qin Yan, Shin J A, Lee K T. Determination of acetaldehyde, methanol and fusel oils in distilled liquors and sakès by headspace gas chromatography [J]. Food Science and Biotechnology, 2020, 29(3): 331–337.

[24] Owens J E, Lowe L E. Headspace versus direct injection for the quantitation of methanol, ethyl acetate, and fusel oils in distilled spirits by gas chromatography–Flame ionization detection [J]. MethodsX, 2023, 11: 102387.

[25] 李珍, 杨洋. 改良气相色谱分析法分离测定 11 种杂醇油[J]. 食品安全导刊, 2017(11X): 74–75.
Li Zhen, Yang Yang. Separation and determination of 11 fusel oils by improved gas chromatography [J]. Food Safety Guide Magazine, 2017(11X): 74–75.

[26] 王海瑞, 陈军. 气相色谱内标法测定白酒中高级醇与酯类[J]. 农产品加工 • 学刊(中), 2014(8): 55–56.
Wang Hairui, Chen Jun. Determination of higher alcohols and esters in liquor by gas chromatography internal standard method [J]. Aem Roducts Rocessing, 2014(8): 55–56.

[27] He Xi, Gaca Anna, Jeleń H H. Determination of volatile compounds in Baijiu using simultaneous chromatographic analysis on two columns: determination of volatile compounds in Baijiu using simultaneous chromatographic analysis on two columns [J]. Journal of the Institute of Brewing, 2020, 126(2): 206–212.

[28] 吕杨俊, 王霈菲, 蒋玉兰, 等. 市售茶酒中 5 种高级醇含量的检测与分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2024, 15(9): 223–231.
Lv Yangjun, Wang Peifei, Jiang Yulan, et al. Detection and analysis of 5 kinds of higher alcohols content in commercially available tea wine [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2024, 15(9): 223–231.

[29] 王向华, 胡银川, 王涛, 等. 白酒中杂醇油气相色谱-质谱测定方法研究[J]. 食品科技, 2023, 48(12): 275–280.
Wang Xianghua, Hu Yinchuan, Wang Tao, et al. Determination method of fusel oils in Chinese liquor by gas chromatography-tandem mass spectrometry [J]. Food Science and Technology, 2023, 48(12): 275–280.

[30] 王珍, 周洋, 李春丽, 等. 浅谈白酒中杂醇油的分析方法[J]. 酿酒科技, 2017(6): 77–79.
Wang Zhen, Zhou Yang, Li Chunli, et al. Analytic methods of fusel oil in Baijiu [J]. Liquor-Making Science & Technology, 2017(6): 77–79.

[31] 湛社霞, 卢佑演, 张宏, 等. 蒸馏酒中甲醇和杂醇油测定的色谱条件优化[J]. 中国卫生检验杂志, 2011, 21(8): 1944–1946.
Zhan Shexia, Lu Youyan, Zhang Hong, et al. Optimization of GC Conditions on determination of methanol and fusel oil in the distilled liquors [J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2011, 21(8): 1944–1946.

(责任编辑: 曹岱琳　韩晓红)