

# 不同类型及来源白兰地主要质量指标的比较

段 辉, 李记明, 姜忠军

(烟台张裕集团有限公司, 山东烟台, 264000)

**摘 要** 通过对国内外不同类型及来源白兰地主要质量指标的研究表明, 不同类型及来源白兰地在香气成分、酚类物质、pH、单宁、色度、总酚的含量以及比例方面存在着显著差异。在此基础上, 提出了国产白兰地质量优化的工艺条件。

**关键词** 白兰地, 质量指标, 工艺优化

白兰地质量主要体现在白兰地的口感和风味成分上<sup>[1]</sup>, 我国现代白兰地的生产开始于 1892 年创立的张裕公司。

目前, 国内对白兰地工艺过程中各种(关键)质量指标成分的生成, 变化规律, 相互之间的关系等方面的研究极少。与国外有较大的差距<sup>[2,3]</sup>。

因此, 研究分析不同来源国内外白兰地质量指标的主要差别, 完善白兰地生产工艺, 对提高国产白兰地质量具有重要意义。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料及仪器

(1) 国内不同等级成品白兰地(二级[VS、三星]、一级[VO]、优级[VSOP]、特级[XO]白兰地等);

(2) 国外不同级别成品白兰地(轩尼诗、马爹利、拿破仑等)。

气相色谱-质谱联用仪, Varian CP-3800GC-Satrun2200MS; 高效液相色谱仪, Waters2690; 紫外/可见分光光度计, 上海 UV751GD; pH 计, 上海雷磁 pH5-3C。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 试验方法

国内外不同来源成品白兰地 32 个(国内二级[VS、三星, 10 个]、一级[VO, 8 个]、优级[VSOP, 4 个]、特级[XO, 4 个]白兰地等; 国外不同级别轩尼诗[2 个]、马爹利[2 个]、拿破仑[2 个]); 测定其 pH 值、单宁、色度、总酚、多酚类物质以及香气成分。

#### 1.2.2 测定方法

pH 值的测定: 使用 pH 计直接测定。

单宁的测定: Folin-denis(福林-丹尼斯)法。

总酚的测定: Folin-ciocalteu 比色法测定总酚。

色度的测定: 751 分光光度计直接比色法。

香气成分的测定: GC-MS 法; 气相: 氢火焰检测器; 质谱: 离子阱检测; 直接进样。

多酚类物质的测定方法: 液相色谱法(HPLC); 采用紫外检测器; 直接进样。

### 1.3 统计方法

(1) 数据的常规计算汇总、统计分析、分类以及图表绘制采用 Microsoft Excel(OfficeXP)进行。

(2) 数据结果的相关性分析, 采用分析软件 SPSS11.0 的 Correlate 中的 Bivariate 分析。

(3) 数据结果的主成分分析(PCA), 采用分析软件 SPSS11.0 的 Data Reduction 中的 Factor 分析。

(4) 数据结果的因子聚类分析, 采用分析软件 SPSS11.0 的 Classify 中的 Hierarchical Cluster 分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 香气成分

分析不同白兰地非酒精挥发物及相关成分, 结果显示, 国内白兰地糠醛的含量高于国外产品约 5 倍左右; 正丁醇和正丙醇则反映为国内低于国外同类产品, 低端产品中正丁醇的含量为 0 或是极低( $<0.0015$  g/L)。高级醇的含量随白兰地等级的升高而升高。国外产品的高级醇含量明显高于国内产品, 相比于国内同类产品高约 50%~80%。

在对国内外不同来源成品白兰地(表 1)进行主成分分析(表 1 中戊醇包括活性戊醇和异戊醇), 3 个主成分(第 1 主成分: 异丁醇、戊醇[活性戊醇+异戊醇], 即高级醇; 第 2 主成分: 仲丁醇和正丁醇; 第 3 主成分: 乙醛)的累计贡献率为 80.01%, 聚类分析效果显著(图 1)。

第一作者: 学士, 高级工程师。

收稿日期: 2007-07-10, 改回日期: 2007-09-03

表1 国内外不同来源白兰地香气成分的平均含量(单位:g/L;n值同1.2试验方法)

样品名称	乙醛	乙酸乙酯	乙缩醛	仲丁醇	正丙醇	异丁醇	正丁醇	戊醇	糠醛
A(二级)	0.074 4	0.022 1	—	0.049 1	0.162 6	0.016 6	—	0.072 7	0.050 5
B(二级)	0.058 5	0.101 2	—	0.004 3	0.089 1	0.032 4	0.001 2	0.068 9	0.075 7
C(二级)	0.121 0	0.144 3	—	0.009 7	0.129 3	0.038 5	—	0.088 9	0.088 9
VSOP(优级,新产品)	0.100 8	0.298 8	—	0.021 9	0.195 5	0.278 3	0.005 1	0.661 5	0.113 0
XO(特级,新产品)	0.208 7	0.158 0	—	—	0.500 2	0.491 5	0.007 7	1.339 6	0.127 2
XO(特级,1994年产)	0.082 8	—	—	—	0.260 1	0.003 7	0.004 4	1.130 2	0.009 7
XO(特级,1995年产)	0.110 0	—	—	0.068 0	0.235 1	0.261 1	0.004 0	0.765 1	0.013 6
VSOP(优级,1996年产)	—	—	0.001 9	0.002 7	0.289 0	0.351 0	0.005 5	1.007 1	0.002 6
XO(特级,2001年产)	—	—	—	—	0.338 7	0.805 1	0.002 8	1.046 7	0.018 5
VSOP(优级,HENNESSY)	—	—	0.006 5	—	0.128 1	0.543 2	0.003 9	1.780 2	0.008 4
XO(特级,HENNESSY)	0.084 5	—	0.002 9	0.002 1	0.154 1	0.502 0	0.004 7	1.910 4	0.009 7
VSOP(优级,MARTIN)	—	—	—	—	0.127 1	0.574 1	0.003 6	1.751 1	0.009 1

注:A、B、C为国内不同厂家二级白兰地。

\*\*\*\*\*HIERARCHICAL CLUSTER ANALYSIS\*\*\*\*\*

Dendrogram using Average Linkage (Between Groups)

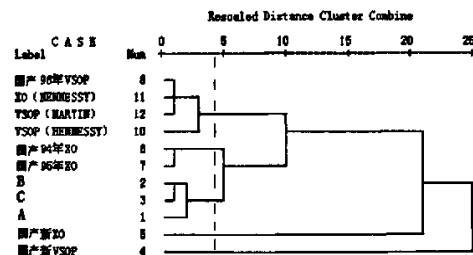


图1 不同白兰地聚类全过程树形图(n=32)

分析图1可以发现,当类间距为4时,类间距离比较大,各类的特点比较突出,对不同类型白兰地容易定义,具体分类如下:

第1类包括的白兰地:VSOP(优级、HENNESSY)、VSOP(优级.MARTIN)、XO(特级.HENNESSY)和VSOP(优级1996年国产);这些白兰地香气成分较接近,主要为国外产白兰地。

第2类包括:XO(特级1994年国产)、XO(特级1995年国产);这2种白兰地香气成分相似,是国产特级白兰地。

第3类包括:A、B、C;这3种产品香气成分相似,为国产二级白兰地。

第4类包括:XO(国产特级,新产品);是国产新型XO级白兰地。

第5类包括:VSOP(国产优级,新产品);是国产新型VSOP级白兰地。

根据聚类结果进一步分析发现:

(1)国内外高档产品在香气成分方面有较大的差距,只有国产1996年的VSOP与国外白兰地接近。

(2)国产的2个1994和1995年XO级白兰地在

香气成分方面的表现不佳,与B、C(国产二级白兰地)2类产品相接近。

(3)观察整个聚类柱形图可以发现,国内高端产品在产品成分稳定性方面表现不如国外。

(4)国产的2个新XO和VSOP白兰地在香气成分方面的反应则显得比较特殊,聚类效果不理想,需要进行深入的研究。

(5)B、C白兰地在香气成分方面表现类似(同属国产二级白兰地),表明二者在香气成分的构成、分布以及比例方面也是基本相近;A白兰地(国产二级白兰地)则没有找到与其香气成分构成、比例和含量等特别相近的样本,其相近于B和C白兰地。

(6)结合主成分分析结果以及表1数据进一步分析表明,不同类型、不同来源白兰地在香气成分上的主要差别表现在高级醇、正丁醇和仲丁醇、糠醛以及乙醛等的含量上。

## 2.2 pH、总酚、单宁以及色度

通过对反映白兰地口味质量的pH、色度、总酚、单宁等的分析,可以看出各指标的分布范围(图2)。

图2反应了pH、色度、单宁以及总酚与白兰地等级之间的关系,随着白兰地等级的提高,总酚含量、单宁含量以及色度值也相应的升高,而pH则呈逐渐下降趋势。研究结果表明,在实际应用中可单独或综合这4个指标对白兰地质量进行初步的判定。

另外,国内外高档产品相比(均为白玉霓品种),国内产品在单宁、总酚含量方面均低于国外同类型产品;色度表现方面,国内外无明显差距;pH则表现为国内产品明显高于国外产品。具体表现如表2。

## 2.3 多酚类物质

对不同来源白兰地的各种单酚进行分析(见表3)可以看出:

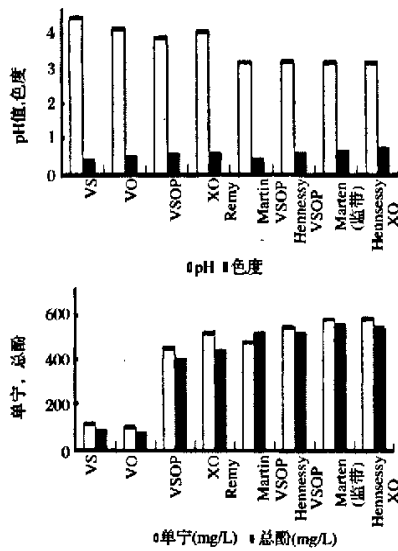


图2 国内外不同来源白兰地 pH、单宁、色度和总酚的均值变化范围( $n=32$ )

表2 国内外同等级(优、特)白兰地 pH、色度、单宁和总酚等的均值( $n=22$ )

样品名称	pH	色度	单宁/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	总酚/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
国内产品	3.93	0.601	480	407
国外产品	3.09	0.571	540	526

(1)对于多酚类物质,在国内低档白兰地 A、B 中只检测到了香草醛(香兰素),且含量较高,接近国内外高档白兰地平均含量的 8 倍左右,其它多酚类物质却都没有检测到。初步分析样品是使用了普通酒精等配制而成的,而且还使用了香兰素进行增香。

(2)在另 2 个白兰地产品 C 和 D(二级白兰地)中,各种多酚类物质均可以检测到,但含量明显较低。数据表明香草醛也就是香兰素的含量也过高,仅次于 A、B 样品,可以确定此白兰地配制时使用了少量的陈酿白兰地,而且也明显加入了芳香成份进行增香。

(3)对于样品 E(一级白兰地),其香草醛含量相比于特、优级白兰地明显过高,表明在配制过程中也可能使用了少量增香物质。

表3 国内不同来源白兰地及国外知名白兰地单酚类物质的平均含量( $n=32$ )  $\text{mg/L}$

样 品	没食子酸	原儿茶酸	绿原酸	咖啡酸	香草醛	丁香醛	p 香豆酸	阿魏酸
A	—	—	—	—	16.20	—	—	—
B	—	—	—	—	14.96	—	—	—
C(二级)	0.21	0.31	0.43	0.29	15.23	0.61	0.07	0.07
D(二级)	0.44	0.35	0.27	0.16	10.54	0.37	0.08	0.05
E(一级)	2.65	0.11	0.49	1.89	3.47	1.39	0.09	0.35
国内新 VSOP	5.32	2.17	1.45	1.56	3.48	6.37	0.11	0.43
国内 VSOP	6.97	1.91	1.66	0.06	1.60	3.75	0.04	0.02
人头马 VSOP	10.29	1.99	1.62	0.09	1.52	6.46	0.14	0.11
国外 VSOP	9.23	1.53	1.01	1.28	1.70	4.64	0.18	0.36
轩尼诗 VSOP	9.91	1.04	1.55	0.11	1.58	5.65	0.18	0.10
人头马 XO	14.08	1.84	1.55	1.96	2.62	6.01	0.57	0.80
国内 02 年 XO	9.11	1.28	1.81	1.06	1.60	3.43	0.15	0.35
国内 XO	4.04	2.43	1.78	0.08	2.16	8.08	0.81	0.04
马爹利 XO	10.28	0.42	1.49	0.10	1.57	6.06	0.10	0.12
国内 03 年 XO	9.11	1.31	1.10	1.58	1.57	3.26	0.25	0.65
轩尼诗 XO	14.76	1.61	1.39	0.11	2.08	7.31	0.14	0.14

以上所涉及到的多酚类物质含量异常现象在国内外高档白兰地中(优级、特级)则不存在。

(4)由表 3 可以初步确定优质白兰地香草醛的平均含量范围应该在  $1.5 \sim 3.0 \text{ mg/L}$ ,相应的丁香醛平均含量为  $3.0 \sim 9.0 \text{ mg/L}$ ,低于此值可初步判断为低档白兰地(二级);而高于此值或者是香草醛单独出现且含量较高,则应该是添加了增香物质或者属于配制型白兰地。

(5)国内外高档白兰地在多酚类物质平均含量方面差别不显著,国外白兰地的总体表现要略优于国内同档次白兰地。其中,以没食子酸的含量最高,其差异性也最大,表现为:国外高档产品  $>10.0 \text{ mg/L}$ ,国内同类产品  $<10.0 \text{ mg/L}$ 。

## 2.4 感官品评

选择国内外同等级(优、特)白兰地作为品评对象,比较国内外白兰地的主要差异,品评后平均得分

及综合评语见表4。

表4 国内外同等级(优、特)白兰地感官品评结果

来源	国内产品	国外产品
外观	外观澄清透明,呈金黄色;	具有明显的葡萄品种香
综合评语	具有葡萄品种香,和陈酿的橡木香,口味丰满,绵柔醇和,甘冽,完整,纯正无杂味。	
平均得分	86.5	90.3

表4结果显示:国产白兰地与国外同级白兰地相比,无论是在香气还是口感方面,国内产品均落后于国外产品;平均得分也表明国内外产品存在着较大的差距。

### 3 讨论及结语

#### 3.1 国内外白兰地产品的主要差别

根据上述质量评价指标并结合感官品评结果,分析国内外白兰地产品的主要差别表现为:

(1)国内产品的pH值平均高于国外产品约25%,这反映了国内产品酸度普遍较低,而这不是通过简单调酸工艺所能达到平衡的。因为pH的变化是由于陈酿过程中木质素中酸的浸入,以及陈酿过程中乙醇被氧化为乙酸,同时乳酸乙酯水解而使乳酸含量增加。因此国产白兰地应该在陈酿过程中对工艺加以控制、调整,降低pH,从而完善白兰地的口感。

(2)国内白兰地产品单宁和多酚的平均含量均分别低于国外同类产品约10%。这种差异主要是原料的选择使用、原酒发酵和陈酿过程所导致的。

(3)国内产品糠醛的平均含量高于国外产品约5倍,表明了国内原白兰地在蒸馏过程中酒尾截流过晚,从而导致了糠醛的大量积累。而过多的糠醛可能会导致产品香气成分的不平衡或是产生异味。

(4)从检测结果可以看出,国外白兰地异戊醇、异丁醇平均含量明显高于国内产品,而这两种高级醇是高级醇的主要成分。进一步分析发现就高级醇而言,国外白兰地含量平均高于国内产品1倍左右(国外产品含量为1.8g/L左右,国内产品为0.99g/L左右)。

(5)国内外高档白兰地在多酚类物质平均含量方面差别不显著,国外产品总体表现略优于国内同档次产品。其中没食子酸的含量国外高档产品>10.0mg/L,而国内相关产品<10.0mg/L,这种差别主要是反映在橡木桶的差异上。

(6)国外产品在成分的稳定性方面表现较好,而

国内同等级产品的相同成分之间差异显著。

#### 3.2 优质白兰地的主要质量指标及优化工艺条件

通过上述分析,优质白兰地的主要质量指标与优化工艺条件为:

(1)pH值要保持在3.10左右;通过优良葡萄品种的选择使用、改善发酵和陈酿工艺,从而提高白兰地中单宁和总酚的含量,并分别保持在540mg/L和530mg/L左右。

(2)改进蒸馏工艺中酒头酒尾的截留时间和方法,尽量保留更多的乙酸乙酯和减少糠醛成分(糠醛含量<0.01g/L)。

(3)通过优良葡萄品种的选择使用、改善发酵和蒸馏工艺,提高白兰地中杂醇油的含量至1.8g/L左右。

(4)使用法国橡木桶比国产橡木桶能得到更好的陈酿效果,但在陈酿过程中全部使用法国木桶也不现实。为节省成本,可采用法国木桶与国产木桶交替使用,或者是采用浸泡法国橡木桶、木片等陈酿方法,以保证白兰地香草醛的平均含量范围在1.5~3.0mg/L,丁香醛在3.0~9.0mg/L,同时要注意没食子酸含量的变化,如果平均含量达到10mg/L以上,将有可能得到高质量的陈酿产品。

(5)在勾兑、调配白兰地时,需要进行详细的计算并进行感官品评,以保证成品白兰地口感的统一、协调、成熟和成分稳定性。

#### 3.3 国产白兰地的研究方向

国内外同类产品在关键成分方面存在着明显差异,这主要是反映在酿造工艺的细节上,但不同来源白兰地的工艺条件上会有所差别,由于本文研究范围所限,无法探讨。因此各企业通过对自身工艺条件进行深入细致的研究,确定如何保留白兰地中的风味成分,同时尽量避免不利于白兰地质量成分的产生,是国内今后研究的主要方向。

#### 参考文献

- 1 翟衡. 科涅克白兰地酒生产工艺分析[J]. 酿酒科技, 1994, 63(3): 126
- 2 王晓红, 姜忠军, 王霞. 白兰地原料酒的加工[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2001, (3): 48~50
- 3 王恭堂. 白兰地工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002

(下转第57页)

产率、总糖利用率、氨基酸的消耗等都会产生非常明显的影响。

## 参 考 文 献

- 1 岳俊波,杨冬松. 浅谈红葡萄酒陈酿中游离氨基酸的含量对风味的影响[J]. 酿酒, 2001, (3): 83
- 2 岳强. 荔枝酒的酿造及后处理研究[D]. 华南理工大学硕士学位论文, 2006, (6): 54 ~ 63
- 3 Jeffrey E Christensen, Edward G Dudley. Peptidases and amino acid catabolism in lacticid bacteria [J]. Antonie van Leeuwenhoek, 1999, 35: 217 ~ 246
- 4 曾新安, 于淑娟. 酿造过程中葡萄酒氨基酸的变化[J]. 酿酒科技, 2006, (4): 50 ~ 51
- 5 Ylva Ardo. Flavour formation by amino acid catabolism [J]. Biotechnology advance 2006(24): 238 ~ 242
- 6 杨幼慧, 张莉萍. 荔枝酒发酵工艺研究[J]. 酿酒科技, 2004, (2): 129 ~ 131
- 7 陈勇, 曾新安, 董新平, 等. 中国主产干红葡萄酒中氨基酸含量对照与探讨[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(1): 107 ~ 109
- 8 Laura Pripis-Nicolau, Gilles de Revel, Alain Bertrand, et al. Formation of flavor components by the reaction of amino acid and carbonyl compounds in mild conditions [J]. J Agric Food Chem, 2000, 48: 3 761 ~ 3 765
- 9 ChiKuen S. Pyrazine formation from amino acids and reducing sugars, a pathway other than strecker degradation [J]. J Agric Food Chem, 1998, 46: 1 515 ~ 1 517
- 10 盖宝川, 籍保平, 张弘, 等. 苹果酒发酵过程中酵母对氨基酸利用的研究[J]. 食品与发酵工业, 2005, 31(11): 34 ~ 38
- 11 Roger B Boulton 等著, 赵光鉴等译. 葡萄酒酿造学原理及应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001. 148 ~ 173
- 12 Cooper T G. Transport in *Saccharomyces cerevisiae*. In The Molecular Biology of the Yeast *Saccharomyces*: Metabolism and Gene Expression [M]. J. N. Strathern, E. W. Jones, and J. R. Broach, Eds., 1982. 399 ~ 462
- 13 McCusker J H, Perlin D S, Habber J E. "Pleiotropic plasma membrane ATPase mutations of *Saccharomyces cerevisiae*" [J]. J Agric Food Chem, 1987, 7: 4 082 ~ 4 088
- 14 Ferreras J M, Iglesias T, Girbes. "Effect of the chronic ethanol action on the activity on the general amino acid permease from *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus*." [J]. J Agric Food Chem, 1989, 37: 375 ~ 377

## The Effect of Glutamic Acid in Litchi Wine Fermentation

Zhang Bin<sup>1</sup>, Zeng Xin-an<sup>1</sup>, Chen Yong<sup>2</sup>, Xiao Li Min<sup>2</sup>

1(College of Light Industry and Food Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

2(GuangDong HuiLai Kingsrich winery Co., Ltd, Huilai 515226, China)

**ABSTRACT** Sluggish or even terminate in fermentation sometimes happens in Litchi wine making due to insufficient and unbalanced nutrition supply, in which carbon resources and nitrogen resources are mainly involved. The effect of addition of glutamic acid as nitrogen nutrition to improve the fermentation process was investigated in this paper. Results show that the fermentation speed and ethanol productivity can be improved by adding 100 mg/L glutamic acid in Litchi juice.

**Key words** Litchi wine glutamic acid amino acid metabolize fermentation

(上接第 53 页)

## Comparison of the Main Quality Parameters for Various Brandy

Duan Hui, Li Jiming, Jiang Zhongjun

(Changyu Co. Ltd., Yantai 264001, China)

**ABSTRACT** The aromas, phenolic compounds, pH value, tannins, total phenols and colors of various brandy were analyzed. The results showed that the contents and proportion had remarkable differences among various brands of brandy. The results obtained can be used to optimize the processing technique on domestically produced brandy.

**Key words** brandy, parameters of quality, technics optimization