

白兰地成分与酒龄关系的研究

姜忠军¹, 李记明^{1,2}

1(张裕集团有限公司技术中心, 山东烟台, 264001) 2(江南大学生物工程学院, 江苏无锡, 214122)

摘 要 以国内外不同类型白兰地为对象, 系统地分析了白兰地的 pH 值、单宁、色度、总酚、非酒精挥发物总量、多酚类物质以及香气成分等; 在此基础上探讨了上述成分与酒龄之间的关系; 同时建立了白兰地酒龄判定的方法。

关键词 白兰地, 成分, 酒龄, 判定

白兰地是以葡萄为原料, 经发酵、蒸馏、橡木桶贮藏而成的一种饮料酒, 按照白兰地国家标准 GB11856—1997 规定, 不同等级的白兰地评定, 首先是贮藏酒龄不同, 其次是理化指标与感官质量的不同, 因此酒龄成了判定白兰地质量的主要标准之一^[1,2]。但在实际的生产中, 由于缺乏对酒龄进行鉴定的有效手段和方法, 使得虚报酒龄与质量等级的现象时有发生。

通过对国内外不同酒龄陈酿白兰地的 pH 值、单宁、色度、总酚、非酒精挥发物总量、多酚类物质以及香气成分的分析, 探讨白兰地的主要成分与酒龄的关系, 并依此建立有效的酒龄鉴定方法。

1 材料与方法

1.1 材 料

不同级别(陈酿时间)原白兰地共 52 种。其中国产白兰地 43 种, 包括不同陈酿时间(1~10 年)、不同陈酿方式(橡木制品老熟、木桶陈酿)、不同蒸馏方式(塔式蒸馏、壶式蒸馏)、不同原料酒精等(苹果酒精、葡萄酒酒精、糖蜜酒精)共计 43 种; 法国陈酿 1~7 年原白兰地共计 9 种。

1.2 分析方法

测定不同级别(含不同处理、不同来源)原白兰地的 pH 值、单宁、色度、总酚、非酒精挥发物总量、多酚类物质以及香气成分。

pH 值的测定, 使用 pH 计直接测定。

单宁的测定, Folir-denis(福林-丹尼斯)法。

色度的测定, 751 分光光度计直接比色法。

总酚的测定, Folin-ciocalteu 比色法。

非酒精挥发物总量的测定, GC 法(醇、醛、酯等)

+ 化学法(挥发酸等)。

多酚类物质的测定, HPLC 法。

香气成分的测定, GC-MS 法。

1.3 统计方法

通过研究分析试验中的各项成分, 确定出可用于酒龄鉴定的指标, 并确立 2 者之间的量化关系; 利用数据分析软件, 建立各项有效成分与酒龄之间的化学成分识别模式。具体为:

(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。

(5) 数据结果的回归分析, 采用分析软件 SPSS11.0 的 regression 中的 Curve Estimation 过程

2 结果与分析

2.1 几种主要质量指标与酒龄的关系

对不同贮存时间白兰地的 pH 值、单宁、色度、总酚等指标与酒龄之间的关系, 利用 SPSS 软件进行相关性分析(表 1)。

从表 1 可以看出, 白兰地的陈酿时间(酒龄)与其 pH 值呈极显著负相关(相关系数为 $P = -0.912^{**}$, $n = 39$); 与总酚、色度、单宁呈显著正相关。因此, 可通过以上 4 种成分, 特别是 pH 值对酒龄进行初步判定。不同酒龄白兰地的平均 pH 值见图 1。从图 1 及表 2 中可以明显发现, 原白兰地在陈酿的 1~3 年里, pH 值呈现一个较为缓慢的降低过程; 当陈酿时间达到 3~4 年, pH 值出现一个明显的下降; 在随后的几年里, 又表现为一个较为缓慢的降低过程(1~3 年的

第一作者: 硕士, 工程师(李记明研究员为通讯作者)。

收稿日期: 2007-07-30, 改回日期: 2007-11-13

白兰地, pH 值基本上在 4.30~4.40; 4~7 年的白兰地, pH 值基本上在 3.70~3.90)。

表 1 酒龄与 pH 值、色度、单宁、总酚等的相关性($n=39$)

	贮藏年份	pH 值	单宁/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	色度	总酚/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
酒龄	1	-0.912**	0.837*	0.889*	0.840*
pH 值	-0.912**	1	-0.621	-0.692	-0.608
单宁/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.837*	-0.621	1	0.982**	0.994**
色度	0.889*	-0.692	0.982**	1	0.985**
总酚/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.840*	-0.608	0.994**	0.985**	1

注: * 显著相关; ** 极显著相关; $n=39$: 表示所选取的 39 个样品均有明确的酒龄, 而酒龄无法界定、模糊的样本不在本小节的分析中。

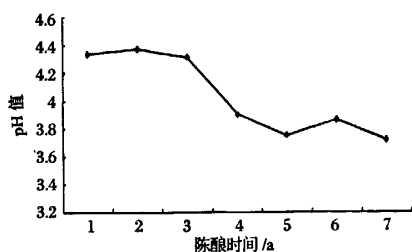


图 1 酒龄与 pH 值的关系图($n=39$)

由于上述 4 种指标与酒龄之间呈现显著或极显著的相关性, 因此可以通过表 2 对白兰地酒龄进行初步判断。

表 2 不同酒龄白兰地的 pH 值、色度、单宁以及总酚含量等的均值(平均值, $n=39$)

陈酿年份	pH 值 (3.71~4.37)	单宁/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (59~376)	色度 (0.042~0.228)	总酚/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (39~328)
1	4.34	59	0.042	39
2	4.37	109	0.062	97
3	4.31	143	0.077	110
4	3.90	115	0.079	79
5	3.75	120	0.077	97
6	3.86	344	0.228	328
7	3.71	376	0.211	315

2.2 多酚类物质与酒龄的关系

白兰地在橡木桶中陈酿, 橡木中的木质素受到白兰地中的醇、酸作用而发生降解, 单宁等物质被浸提。木质素降解的产物有: 愈创木酚、对羟基苯甲醛、香草醛、香草酸、乙酰基愈创木酮、丁香醛、丁香酸、松柏醛等。

利用相关分析可以得出一个主要多酚类物质的均值与酒龄之间的关系, 如表 3 所示。

表 3 结果显示, 在陈酿 1~3a 的白兰地, 基本不含有原儿茶酸、阿魏酸以及香豆酸; 而没食子酸、香草醛以及丁香醛在陈酿 1 年的白兰地里即可检测到, 这 3 种物质以没食子酸在陈酿过程中的含量增长速度最快, 变化最显著。

表 3 不同陈酿时间白兰地中多酚类物质的含量范围($n=22$) mg/L

酒龄/a	1	2	3	10	相关系数
原儿茶酸	0~0.05	0~0.07	0.13	0.78	0.83*
阿魏酸	—	0~0.02	0~0.19	1.98	0.67
香豆酸	—	0~0.07	0.12	0.16	0.34
没食子酸	0.72	2.05	2.78	6.65	0.91**
香草醛	0.30	0.27	0.44	1.24	0.78
丁香醛	1.22	1.79	1.37	2.98	0.70

注: $n=22$: 表示所有样本中酒龄分别为 1、2、3、10 年的白兰地样品总数为 22 个。

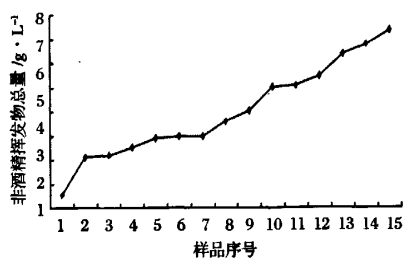
表 3 结果还表明, 原儿茶酸、没食子酸与白兰地的陈酿时间具有显著、极显著的相关性, 因此这 2 种物质可应用于白兰地酒龄的鉴定。

2.3 非酒精挥发物总量与酒龄的关系

国标中“非酒精挥发物总量”的概念应用于白兰地酒龄的鉴定中也有着较为明显的效果。非酒精挥发物总量是指白兰地中挥发酸、酯类、醛类、糠醛和高级醇的总和, 是区分白兰地优劣的重要指标^[3]。

通过对 35 种不同陈酿时间的白兰地相关性分析结果表明: 非酒精挥发物总量与酒龄有着显著的相关性 (SPSS 相关性分析, 相关系数 $P=0.867^*$, $n=35$)。

绘制白兰地的陈酿时间与非酒精挥发物总量的线性关系, 如图 2 所示。



1—陈酿 9d; 2~3—陈酿 1a; 4~5—陈酿 2a; 6~7—陈酿 3a; 8~9—陈酿 4a; 10—陈酿 5a; 11~13—陈酿 7a; 14—陈酿 10a; 15—陈酿 6a

图 2 不同陈酿时间白兰地的非酒精挥发物总量($n=35$)

(注: $n=35$ 表示所选取的 35 个样品均有明确的酒龄, 而酒龄无法界定、模糊的样本不在本小节的分

析中。)

分析图 2,非酒精挥发物总量与酒龄存在着一定的线性关系。经 SPSS11.0 的 regression 中的 Curve Estimation 过程分析筛选后,得到陈酿时间(酒龄)与非酒精挥发物总量之间的二次曲线回归方程为:

$$C=0.757\ 0+1.120\ 3\times Y-0.052\ 9\times Y^2$$

C 为非酒精挥发物总量;Y 为陈酿年份(0~

10a),不足整年,按天数换算为年数,如 0.26a 等)。经验证,此方程对陈酿白兰地具有较高的有效性。

另外,在“非酒精挥发物总量”定义中,对最终结果起决定性作用的为醛类、酯类和高级醇等 3 大类芳香成分,为方便实际应用中检测和分析,将其分别汇总后可以发现,这 3 种成分呈现随酒龄的增长而升高的趋势,具体表现如表 4 所示。

表 4 不同酒龄白兰地与非酒精挥发物总量中酯类、醛类以及高级醇类之间的变化关系(n=35) g/L

陈酿时间	1a	2a	3a	6a	7a
乙酸乙酯	0.15~0.52	0.11~0.74	0.24~0.60	0.27~2.2	0.58~1.30
醛类(糠醛+乙醛)	0.03~0.11	0.03~0.12	0.03~0.12	0.06~0.38	0.06~0.82
高级醇类	0.82~1.47	0.91~2.53	1.63~2.65	1.74~2.71	2.08~2.47

2.4 主要香气成分与酒龄的统计分析

主成分分析(PCA)是将多项指标重新组合成一组新的互相无关的几个综合指标,根据实际需要,从中选取尽可能少的综合指标,而达到尽可能多的反映原指标信息的分析方法^[4]。

聚类分析(Cluster Analysis)是根据研究对象的特征把性质相近的个体归为一类,使得同一类中的个体具有高度的同质性,不同类之间的个体具有高度异质性的多元分析技术的总称^[4]。

2.4.1 主成分分析

利用不同陈酿时间白兰地的主要香气成分(甲醇、乙醛、乙酸乙酯、仲丁醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇、戊醇[活性戊醇+异戊醇]、糠醛等)进行主成分分析,主要分析结果如表 5 所示(n=29)。[注:n=29:表示所选取的 29 个样品均有明确的酒龄,而且样品中还包含了不同原料(苹果、葡萄)、不同蒸馏方式(塔式蒸馏、壶式蒸馏)的白兰地,从而以满足分析要求。]

表 5 方差分解主成分提取分析表

成分	主成分方差			提取后因子方差			旋转后因子方差		
	总计	方差率/%	累计贡献率/%	总计	方差率/%	累计贡献率/%	总计	方差率/%	累计贡献率/%
1	3.152	35.019	35.019	3.152	35.019	35.019	2.554	28.378	28.378
2	2.087	23.190	58.210	2.087	23.190	58.210	2.247	24.968	53.345
3	1.436	15.954	74.164	1.436	15.954	74.164	1.790	19.891	73.235
4	1.187	13.191	87.355	1.187	13.191	87.355	1.271	14.119	87.355
5	0.429	4.770	92.125						
6	0.312	3.472	985.597						
7	0.256	2.848	98.445						
8	9.308E-02	1.034	99.480						
9	4.684E-02	0.520	100.000						

由表 5 可以看出,取前 4 个特征值,累计贡献率已达 87.36%,说明前 4 个主成分基本上包含了全部变量所具有的信息,所以提取 4 个主成分基本可以反映全部指标的信息。

通过初始因子载荷矩阵图可知异丁醇、戊醇(活性戊醇+异戊醇)等在第 1 主成分上有较高载荷,说明第 1 主成分基本反映了这 2 种成分(杂醇油)的信息;仲丁醇和正丁醇在第 2 主成分上有较高载荷,说明第 2 主成分基本反映了仲丁醇和正丁醇这 2 个成分的信息;乙醛在第 3 主成分上有较高载荷;甲醇在第 4 主成分上有较高载荷。综上所述,第 1、2、4 主成分主要反映的是醇类信息,第 3 主成分主要反映的是

醛类信息。

2.4.2 聚类分析

利用主成分分析所得因子进行聚类分析,程序输出结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,采用类间距为 5 时,可将上述白兰地分为 5 类,各类的特点突出,类比较明确。

第 1 类(以序号表示,下同)包括的白兰地:1、6、8、10~14、17~19;这些白兰地香气成分较接近,是陈酿 1~3a 的葡萄白兰地,其中多数为壶式蒸馏白兰地;另外采用橡木制品和法国桶陈酿的白兰地也被归并到此类。

第 2 类包括:7、15、16、26~29;主要为陈酿 1a 的

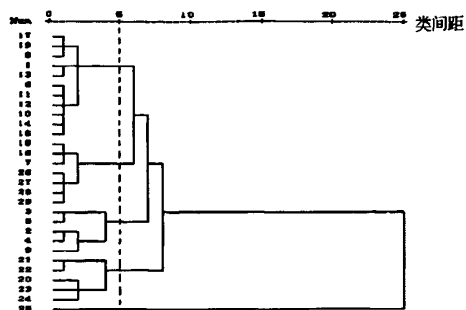


图3 聚类全过程的树形图

苹果白兰地。

第3类包括:2、3、4、5、9;这五种白兰地香气成分近似,是陈酿1~2a的葡萄白兰地和由法国新桶陈酿1a的苹果白兰地。

第4类包括:20、21、22、23、24;是陈酿6~7a的葡萄白兰地。

第5类包括:25;是陈酿10a的葡萄白兰地。

研究表明,聚类分析在不同酒龄、不同原料、不同陈酿质量白兰地的分类上取得了比较好的效果,因此利用香气成分可以将不同酒龄的白兰地进行区分的归类。

3 讨论

通过对非酒精挥发物总量、单宁、pH值、总酚含量、香气成分以及多酚类物质等与酒龄关系的研究,结果表明:

(1)白兰地的陈酿时间(酒龄)与其pH值极显著负相关(相关系数为 $P=-0.91^{**}$; $n=39$);与总酚、色度、单宁呈显著正相关。因此,可通过以上4种成分,特别是pH值对酒龄进行初步判定。

(2)在陈酿1~3a的白兰地里,不含有(或微量含有)原儿茶酸、阿魏酸以及香豆酸;而没食子酸、香草醛以及丁香醛在陈酿1a的白兰地里即可检测到,这3种物质以没食子酸在陈酿过程中的含量增长速度最快,变化最显著;原儿茶酸、没食子酸与白兰地的陈

酿时间分别具有显著($P=0.83^{*}$; $n=22$)、极显著($P=0.91^{**}$; $n=22$)的相关性,因此这2种物质可应用于白兰地酒龄的鉴定。

(3)非酒精挥发物总量与酒龄有着显著的相关性($P=0.87^{*}$, $n=35$)。结果还表明,非酒精挥发物总量与酒龄存在着一定的线性关系。经SPSS11.0进行逐步回归后得到非酒精挥发物总量与酒龄之间的曲线回归方程为: $C=0.7570+1.1203 \times Y-0.0529 \times Y^2$ (C :非酒精挥发物总量; Y :陈酿年份)。

(4)利用白兰地香气成分进行主成分分析和聚类分析取得了较好的结果;主成分分析可有效地确定出白兰地香气中的特征成分(杂醇油、仲丁醇、正丁醇、乙醛以及甲醇),结果可为白兰地质量控制和工艺改进提供依据;聚类分析则有效地将不同原料、酒龄、陈酿质量、陈酿时间的白兰地依据香气成分进行区分和归类,分析方法和结果有助于对白兰地质量进行有效的评价。

文中的研究建立了针对白兰地酒龄鉴定和陈酿质量等级评价的方法,但是用单一的化学成分或是指标不足以区分不同等级、酒龄、类型或者是评价质量。所以在评价白兰地质量、鉴定白兰地酒龄、辨别假冒白兰地过程中不可能完全通过某一(组)成分或是指标来达到最终目的,这应该是一个多成分多指标(非酒精挥发物总量、单宁、总酚、色度、香气成分、pH值以及多酚类物质)多方式(PCA与质量评价指标相结合)的综合鉴定过程,这样才会保证最终结果的准确性。

参 考 文 献

- 1 白兰地国家标准 GB1856-1997
- 2 张燕,许红,马佩选,等.白兰地中非酒精挥发物总量的测定[J].中外葡萄与葡萄酒,2005,(1):47~48
- 3 王晓红,姜忠军,王霞.关于白兰地的新技术标准[J].中外葡萄与葡萄酒,2001,(5):50~51
- 4 林海明,张文霖.主成分分析与因子分析详细的异同和SPSS软件[J].统计研究,2005,(3):34~36

Study on Relation Between Components and Ages of Brandy

Jiang Zhongjun¹, Li Jiming^{1,2}

1(The Center of Science and Technology of Changyu Co., Ltd., Yantai 264001, China)

2(School of Biotechnology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT The age is one of the primary measures for evaluating the quality of brandy. The article studied the pH, tannin, color, total phenol, TNA (the total of non alcohol volatilization), polyphenols and aroma of domestic and overseas brandies which aged at different years. The results demonstrated the relations between the ingredients and the ages, and established a way of identifying age of brandy.

Key words brandy, ingredient, age of brandy, identify