

HPLC 法测定白兰地中鞣花酸

曾玩娴

(广东省酒类检测中心, 广东 广州 510410)

摘要: 运用高效液相色谱法(HPLC)建立一种测定白兰地中鞣花酸含量的方法,该方法简单快速,准确性和稳定性好。通过测定发现,不同品质的白兰地中鞣花酸含量不同。该研究也为进口白兰地的品质和酒龄鉴定提供一种可行的方法。

关键词: 高效液相色谱; 白兰地; 鞣花酸

中图分类号: O657.72; TS262.38; TS261.7

文献标识码: B

文章编号: 1001-9286(2012)04-0112-02

Determination of Ellagic Acid Content in Brandy by HPLC

ZENG Wanxian

(Guangdong Provincial Wine Testing Center, Guangzhou, Guangdong 510410, China)

Abstract: HPLC was applied to determine ellagic acid content in brandy and such method was simple and rapid with high accuracy and high stability. Through the determination of ellagic acid content in brandy, it was found that ellagic acid content in brandy of different quality was also different. Accordingly, this research had provided a feasible method for the identification of the quality and the age of imported brandy.

Key words: HPLC; brandy; ellagic acid

在白兰地贮存过程中存在一系列的物理化学变化,这些错综复杂的变化赋予了白兰地特有的典型性。在贮存过程中,白兰地原有的苦涩、辛辣、刺喉、收敛等特性得以改变,取而代之的是甜润、绵柔、醇厚及微苦。橡木桶贮存工艺是完善白兰地品质的重要环节,一种优雅浓郁的白兰地,其令人久久回味的悠香就是经贮存而来的。

传统的老熟方法是在橡木桶中老熟,法国酒法还规定可以销售的科涅克(Cognac)干邑白兰地最短陈酿时间为 30 个月;三星级白兰地贮存期在 3 年以上;VO、VOP、VSOP 级必须用贮存期 5 年以上的原白兰地调配;VSOP 白兰地的平均酒龄为 7~10 年;而 XO、Extra、Napoleon 等特级白兰地则必须用贮存 10 年以上的原白兰地调配,平均酒龄在 15~25 年^[1]。

白兰地从木质中浸提出单宁、木质素、多酚,这些物质增加了酒体的口感,改善了白兰地的质量。单宁是形成白兰地品质的重要物质,其在贮存过程最初 3~4 年中增加明显,而后就较为缓慢,但贮存时间较长的酒口感更为柔和,单宁苦涩及收敛性减弱,这是因为单宁已缓慢氧化。单宁不仅使原本无色的原白兰地经过贮存而逐渐变成金黄色至赤金黄色,更重要的是可以生成活性氧与白兰地中各组分发生氧化反应,其中氧与橡木浸出物生成的醌与脂肪酸相结合生成具有悦人气味的酮,使白兰地

产生特别柔和甘美的滋味。单宁本身是一种十分复杂的物质,性质不稳定,易分解成游离的单宁酸(没食子酸和鞣花酸),能稳定白兰地的颜色,增加白兰地的结构,使酒体变得更加丰满。橡木桶中的白兰地随着贮存的时间增长,没食子酸和鞣花酸的含量也会有明显的增加,没食子酸、鞣花酸与白兰地的陈酿时间具有极显著的相关性,可应用于白兰地酒龄的鉴定^[2]。所以,对于白兰地酒中没食子酸和鞣花酸的测定有助于衡量其质量和品质。为此,本研究运用高效液相色谱法对白兰地酒中鞣花酸含量的测定进行了初探。

1 材料与方法

1.1 材料、仪器

材料:某进口品牌 XO 白兰地 6 批,同一品牌 VSOP 白兰地 6 批,同一品牌 VS 白兰地 6 批;同一品牌假冒 XO 6 批,同一品牌假冒 VSOP 6 批。

仪器:岛津 LC-20A 高效液相色谱仪(二极管阵列检测器);岛津 C₁₈ 色谱柱。

色谱条件:C₁₈ 不锈钢柱,250 mm×4.6 mm;检测波长 254 nm;0.45 μm 滤膜过滤,超声脱气;流速:流速:1.0 mL/min;进样量:10 μL,梯度洗脱,洗脱条件:流动相 A(0.5%,v/v 磷酸水溶液);流动相 B(甲醇)与流动时间

收稿日期:2012-02-29

作者简介:曾玩娴(1969-),女,广东人,大学本科,工程师,发表论文多篇。

的关系见表 1。

表 1 流动相 B(甲醇)与流动时间的关系

运行时间(min)	B (%)
0	40
0.5	60
2.5	65
6	45
11	40
20	40

1.2 测定方法

1.2.1 标准工作溶液配制

配制浓度为 10.0 mg/L 的鞣花酸标准储备液(用甲醇做溶剂)。待仪器基线平稳后,把配制好的标准溶液进样测定,进样量为 10 μ L,得到鞣花酸标准谱图。

1.2.2 样品分析

吸取一定量(2~5 mL)样品,用 0.45 μ m 水性滤膜过滤后直接进样测定,进样量为 10~20 μ L。经反相色谱分离后,根据保留时间定性再与峰面积比较进行定量。

1.3 精密度试验

取上述 VSOP 样品 1 个,在上述测定条件下,重复测定 6 次,根据峰面积定量,计算其平均值及 RSD 值。

1.4 回收率

分别加入一定量鞣花酸标准溶液在上述 VSOP 样品中,再按上述方法进行测定,以所测数据计算其回收率。

1.5 样品检测

按上述方法分别对某品牌 XO、VSOP、VS 白兰地进行测定,每个等级取 6 批次样。

2 结果与分析

2.1 标准曲线的制作

按 1.2.1 方法,得到鞣花酸标准谱图,结果见图 1。

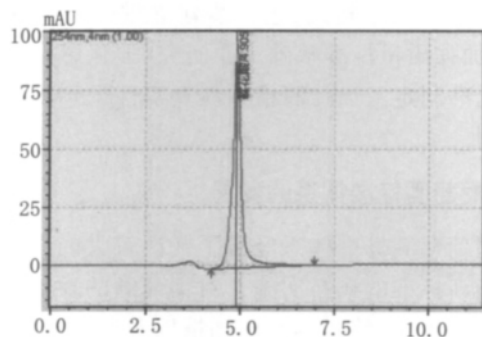


图 1 鞣花酸标准液 HPLC 谱图

2.2 精密度试验

按 1.3 方法进行精密度试验,结果见表 2,计算其平均值为 9.24 mg/L,RSD 为 0.89 %。

2.3 回收率试验

表 2 白兰地中鞣花酸含量精密度试验结果 (mg/L)

项 目	进样次数					
	1	2	3	4	5	6
测定值	9.36	9.25	9.30	9.14	9.21	9.17

按 1.4 方法进行回收率测定,测得鞣花酸的回收率均在 90 %~105 %(实际大小)范围内(见表 3)。

表 3 回收率测定

编号	对照(mg/L)	加标量(mg/L)	测定值(mg/L)	回收率(%)
1	9.24	5	14.54	102.1
2	9.24	7	15.89	97.8
3	9.24	10	18.47	96.0
4	9.24	12	19.32	91

2.4 样品检测

白兰地在橡木桶中的贮存时间(酒龄)越长,鞣花酸的含量也会有明显增加。同一品牌不同等级的干邑白兰地中鞣花酸含量见表 4。

表 4 某品牌 XO、VSOP、VS 干邑白兰地没食子酸含量测定 (mg/L)

项目	结果
VS	4.54
VSOP	9.24
XO	15.36

以不同批号的某品牌 XO、VSOP 及假冒 XO、VSOP 白兰地进行测定,发现同类不同批号的 XO 及 VSOP 白兰地中没食子酸含量虽然略有差异,但都在一定范围内波动,批次间 RSD 为 0.65 %~1.28 %,在品质上有一定的稳定性。而假冒 XO、VSOP 白兰地的鞣花酸都远低于真品含量,没有规律而且波动较大(见表 5)。

表 5 不同批号某品牌 XO、VSOP 真假干邑白兰地

没食子酸含量测定 (mg/L)				
序号	真品 XO	假冒 XO	真品 VSOP	假冒 VSOP
1	15.22	2.32	9.36	0.87
2	15.64	6.53	9.25	0.43
3	15.32	0.65	9.3	0.12
4	15.7	0.86	9.14	3.25
5	15.32	4.56	9.21	2.54
6	15.55	3.72	9.17	3.4
AVE	15.46	3.1	9.24	1.77
RSD (%)	1.28	73.23	0.89	82.99

3 讨论

运用高效液相色谱法对白兰地酒中鞣花酸含量的测定方法进行分析研究。从 XO、VSOP、VS 的试验数据可以看出,同一品牌不同等级的白兰地随着在橡木桶中的贮存时间越长,鞣花酸含量越高;而对不同批次同一等级的真品 XO 及 VSOP 进行检测发现,在同一等级的真品

(下转第 117 页)

此才能在将来与国外葡萄酒巨头面对面的新一轮竞争过程中占据有利而主动的地位。中国加入 WTO 已经 10 年有余,各项事业取得巨大成就,这意味着中国的葡萄酒行业再不是囿于自己圈内自行其事的小行业,而是一个和国际葡萄酒处于同一起跑线、同步的一个行业。因此,再不能用自己所谓的“标准”来衡量葡萄酒的质量,只有与国际接轨、达到同一标准才能够与时俱进,使中国的葡萄酒融入国际葡萄酒的范畴^[7]。中国的葡萄种植量居世界前列,就市值而言,中国也有位居世界前列的葡萄酒企业。但是中国葡萄酒在世界上没有明确的定位,因为中国葡萄酒没有发出自己声音的国际平台。中国只有以积极的姿态加入世界性的葡萄酒行业组织,参与国际葡萄酒标准的制定修改,通过双边或多边谈判不遗余力积极推动葡萄酒互认协议。2005 年,中国与欧盟签订中欧地理标志合作备忘录;2006 年,启动中欧 10+10 产品的互认试点项目,要利用这些平台,建立完善中国的葡萄酒地理标志认证体系,并把自己的产品推向世界。中欧地理标志互认试点项目以及法国干邑等国外著名葡萄酒地理标志在我国获得保护将对葡萄酒国际地理标志保护合作产生深远的影响。这充分说明,中国的葡萄酒地理标志产品保护制度能够与国际上实施葡萄酒地理标志专门保护制度的先进国家和地区实现制度上的对接,得到国际上的认可。

4.3 中国葡萄酒地理标志认证标准的构建要兼有地方性

中国葡萄酒地理标志认证标准与国际标准接轨是中国葡萄酒业发展的目标。但是,这是一个渐进的过程,标准过低,不利于规范市场及实现国际接轨的目标;标准过高,则可能会导致许多企业面临倒闭的压力。只有充分认识到自己的优势与劣势,明确行业内外存在的机会与威胁,积极沉稳、开放慎重地推进改革,掌控话语权,体现出中国葡萄酒的优势。中国的葡萄酒才会既是民族的,又是世

界的^[8]。在这个过程中,须注意标准的建立要与中国社会主义市场经济相适应,要注意到中国是 WTO 成员,因此中国市场具有国际性。但是中国又是发展中国家,具有自己的国情,所以标准的制定要照顾到地方性,有利于促进我国葡萄酒产业的稳健发展,满足人们对葡萄酒日益多样化和个性化的需求。

5 展望

葡萄酒是典型的地理标志产品。中国葡萄酒地理标志认证体系是中国地理标志制度的一部分,建立健全葡萄酒地理标志体系不仅能够促进进口贸易,更重要的是使中国的葡萄酒能够走向世界。中国葡萄酒地理标志认证标准的构建要保持国际化取向,以积极的姿态加入世界性的葡萄酒行业组织,参与国际葡萄酒标准的制定修改,同时通过加强双边或多边谈判以推动葡萄酒互认协议。在这个过程中,要注意标准的建立应与中国社会主义市场经济相适应,从而促进我国葡萄酒产业的稳健发展。

参考文献:

- [1] 牛钢.葡萄酒:用标准引领产业升级[J].上海标准化,2004(9):28.
- [2] 杨和财,陶永胜,张予林.我国葡萄酒标准及相关规章建设现状与发展趋势[J].中国酿造,2009(8):181.
- [3] 张德福,刘俊华,刘文.国际葡萄与葡萄酒局及其相关标准[J].世界标准信息,2004(3):15.
- [4] 李华,李甲贵,杨和财.改革开放 30 年中国葡萄与葡萄酒产业发展回顾[J].现代食品科技,2009(4):346.
- [5] 陈代,战吉成.近十年来亚洲国家葡萄酒产业格局变化及主要国家葡萄酒竞争力的演变分析[J].酿酒科技,2011(6):122.
- [6] 张伟华.地理标志多哈回合谈判进程及对我国农业的影响[J].世界贸易组织动态与研究,2010(11):29.
- [7] 郭松泉,刘晓.与时俱进尽早与国际标准接轨[J].酿酒,2007(3):120.
- [8] 唐文龙.中国葡萄酒应对国际化市场竞争的营销思考[J].酿酒科技,2006(9):103.

(上接第 113 页)

白兰地中鞣花酸含量虽略有差异,但都在一定范围内波动,在品质上有一定的稳定性;再通过真假 XO、VSOP 鞣花酸含量的比较可以看出,假冒产品的鞣花酸含量都远低于真品,而且相差较远,无规律。因此,通过运用高效液相色谱法测定白兰地酒中鞣花酸含量能为准确鉴别白兰地酒的酒龄和品质及鉴别白兰地的真伪提供可靠的依

据。方法简单快速,准确性和稳定性高。

参考文献:

- [1] 朱宝堃.葡萄酒工业手册[M].北京:中国轻工业出版社,1995.
- [2] 姜忠军,李记明.白兰地成分与酒龄关系的研究[J].食品与发酵工业,2008,34(3):137-140.

欢 迎 订 阅 《 酿 酒 科 技 》