

网络出版时间:2016-02-02 09:37

DOI:10.13207/j.cnki.jnwfufu.2016.03.022

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20160202.0937.044.html>

不同年份及产区红葡萄酒花色苷组成分析

张世杰,袁春龙,杨健,杨晓雁,杨丽

(西北农林科技大学葡萄酒学院,陕西杨凌712100)

[摘要] 【目的】分析花色苷与葡萄酒年份及产区的关系,为葡萄酒感官品鉴提供依据。【方法】以二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷为标准样品,利用高效液相色谱分析法,对来自不同产区的45款不同年份酿制的红葡萄酒的花色苷组成及其质量浓度进行测定分析。【结果】在45种不同年份酿制且来自不同产区的红葡萄酒中,共测定出花翠素-3-O-葡萄糖苷、花青素-3-O-葡萄糖苷、3'-甲花翠素-3-O-葡萄糖苷、甲基花青素-3-O-葡萄糖苷、二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷、甲基花青素-3-O-(6-O-乙酰)葡萄糖苷、二甲花翠素-3-O-(6-O-乙酰)葡萄糖苷、甲基花青素-3-O-(6-O-对香豆酰)葡萄糖苷、二甲花翠素-3-O-(6-O-对香豆酰)葡萄糖苷等9种花色苷,其中二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷和二甲花翠素-3-O-(6-O-乙酰)葡萄糖苷为主要单体花色苷,分别占总花色苷的50%和15%,是葡萄酒的主要2种呈色物质。葡萄酒花色苷与其年份和产区有一定的相关性。【结论】不同酒样单体花色苷组成及质量浓度存在显著差异,其与酒样的生产年份、葡萄品种、产区均有一定相关性。

[关键词] 葡萄酒;花色苷;酿制年份;葡萄品种

[中图分类号] TS261.4

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2016)03-0160-07

Composition of anthocyanins of red wines from different years and regions

ZHANG Shi-jie, YUAN Chun-long, YANG Jian, YANG Xiao-yan, YANG Li

(College of Enology, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: 【Objective】The relationship between anthocyanins with years and regions was investigated to provide basis for sensory taste. 【Method】This experiment analyzed the composition and content of anthocyanins of 45 red wines from different regions and years by HPLC, with dimethyl delphinidin-3-O-glycosidase as standard sample. 【Result】Nine anthocyanins including delphinidin 3-O-glucoside, anthocyanins-3-O-glucoside, 3'-a delphinidin 3-O-glucoside, methyl anthocyanins-3-O-glucoside, dimethyl delphinidin 3-O-glucoside, methyl anthocyanins-3-O-(6-O-acetyl) glucoside, dimethyl delphinidin 3-O-(6-O-acetyl) glucoside, methyl anthocyanins-3-O-(6-O-of coumaric acid) glucoside, and dimethyl delphinidin 3-O-(6-O-of coumaric acid) glucoside were detected in 45 wines. Dimethyl delphinidin 3-O-glucoside and dimethyl delphinidin 3-O-(6-O-acetyl) glucoside were the main species with ratios of 50% and 15%, respectively. The composition and content of anthocyanins of different wines were effected partly by years and regions. 【Conclusion】There were significant differences in composition and content of anthocyanins of different wines, which were effected by years, grape varieties and regions.

Key words: wine; anthocyanins; vintage; grape varieties

【收稿日期】 2014-04-18

【基金项目】 西北农林科技大学科技创新重点项目(ZD2013017)

【作者简介】 张世杰(1989—),男,河北邢台人,硕士,主要从事葡萄多酚研究。E-mail:skyjay.cool@163.com

【通信作者】 袁春龙(1969—),男,河南南阳人,副教授,博士,主要从事葡萄酒化学研究。E-mail:yuanchll@nwsuaf.edu.cn

花色苷是红葡萄酒颜色的最主要组分,对葡萄酒的感官品质,如色泽、苦味、收敛性、澄清度和稳定性具有重要作用。葡萄酒中的花色苷是葡萄破碎、压榨以及发酵过程中从葡萄皮中浸渍而来的^[1],其含量在酒精发酵的前 2~3 d 达到最大值,在以后的苹果酸-乳酸发酵以及陈酿过程中逐渐下降,这主要是因为聚合反应引起色素沉淀所致^[2]。花色苷含量受多种因素的影响,分析研究不同因素对花色苷的影响对于红葡萄酒的感官品鉴意义重大。目前利用高效液相色谱(HPLC)检测花色苷已经成为定性定量分析葡萄酒花色苷的主要方法^[1-3],但是对市场上销售的红葡萄酒花色苷的组成及其浓度的调查还比

较缺乏。本研究采用 HPLC 法检测了 45 款不同产区、品种、年份的红葡萄酒中花色苷组成及其浓度,系统分析了不同年份、品种、产区等因素对红葡萄酒花色苷的影响,以期为葡萄酒的感官评鉴及花色苷指纹图谱的建立奠定基础。

1 材料与方法

1.1 材 料

1.1.1 酒 样 45 款酒样均是 2012 年亚洲葡萄酒质量大赛上获得金、银奖项的红葡萄酒,所有酒样品均为常规干红酿造法酿造的干红型葡萄酒,其具体信息见表 1。

表 1 45 种供试红葡萄酒酒样的酿制年份、葡萄品种及产地信息

Table 1 Information of years,grape varieties,and origins of 45 red wines

酒名 Wine name	葡萄品种 Grape variety	酿制年份 Vintage year	产区 Region
桃红 Rose wine	赤霞珠 Cabernet Sauvignon (CS)、梅鹿辄 Merlot (ML)	2010	宁夏黄羊滩 Antelope Beach,Ningxia
贺兰山黑比诺 Helan Mountain Pinot Noir	黑比诺 Pinot Noir(PN)	2010	贺兰山东麓 Helan Mountain foothill
珍藏梅鹿辄 Reserve Merlot	梅鹿辄 Merlot (ML)	2009	内蒙古乌海 Wuhai,Inner Mongolia
贺兰山美域 Helan Mountain	梅鹿辄 Merlot (ML)	2010	贺兰山东麓 Helan Mountain foothill
玛茜美露干红 Roche Mazet	梅鹿辄 Merlot (ML)	2010	朗格多克 Languedoc,Franch
威龙有机干红 Veyron organic dry red	梅鹿辄 Merlot (ML)	2010	山东烟台 Yantai,Shandong
丹边品丽珠干红 Dan bian	品丽珠 Cabernet Franc(CF)	2009	怀来产区 Huailai County
窖藏蛇龙珠 Cellaring Cabernet Gernischt	蛇龙珠 Cabernet Gernischt(CG)	2007	内蒙古乌海 Wuhai,Inner Mongolia
典藏蛇龙珠 Book Reservation	蛇龙珠 Cabernet Gernischt(CG)	2008	内蒙古乌海 Wuhai,Inner Mongolia
2008 蛇龙珠 2008 Gernischt	蛇龙珠 Cabernet Gernischt(CG)	2008	贺兰山东麓 Helan Mountain foothill
太阳魂庄园 The sun soul manor	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2006	云南文山 Wenshan,Yunnan
华夏长城干红 Great Wall Vintage Red Wine	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2007	中国昌黎 Changli,China
雾都玉葡萄酒 Foggy city jade	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2007	贺兰山东麓 Helan Mountain foothill
窖藏赤霞珠干红 Cellaring Cabernet Sauvignon	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2007	内蒙古乌海 Wuhai,Inner Mongolia
窖藏赤霞珠干红 Cellaring Cabernet Sauvignon	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2008	辽宁瓦房店 Wafangdian,Liaoning
长城特级精选 First growth	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2008	中国昌黎 Changli,China
长城珍藏级干红 Collection	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2008	中国昌黎 Changli,China
尼雅赤霞珠干红 Niya Cabernet Sauvignon	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2008	新疆天山 Tian Mountain,Xinjiang
天赋葡萄园干红 Tian fu	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2008	河北沙城 Shacheng,Hebei
赤霞珠干红 Cabernet Sauvignon	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2008	山东枣庄 Zaozhuang,Shandong
赤霞珠干红 Cabernet Sauvignon	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2008	宁夏黄羊滩 Antelope Beach,Ningxia
贺兰山赤霞珠 Helan Mountain	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2008	贺兰山东麓 Helan Mountain foothill
小戎子蓝标 Small Rongzi Blue label	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2009	山西乡宁 Xiangning,Shanxi
小戎子黑标 Small Rongzi Black Label	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2009	山西乡宁 Xiangning,Shanxi
钻石赤霞珠干红 Diamond Cabernet Sauvignon	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2009	贺兰山东麓 Helan Mountain foothill
晚采赤霞珠干红 Late harvest Cabernet Sauvignon	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2009	宁夏黄羊滩 Antelope Beach,Ningxia
赤霞珠干红 Cabernet Sauvignon	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2009	贺兰山东麓 Helan Mountain foothill
紫轩有机赤霞珠 Zixuan organic dry red	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2009	嘉峪关 Jiayuguan
危须河谷 Weixu valley	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2010	新疆和硕 Heshuo,Xinjiang
紫尚首选赤霞珠 Zishang	君子刺葡萄 Davidii Foex(DF)	2010	贺兰山东麓 Helan Mountain foothill

续表 1 Continued table 1

酒名 Wine name	葡萄品种 Grape variety	酿制年份 Vintage year	产区 Region
2010 珍藏赤霞珠 2010 Cabernet Sauvignon	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2010	贺兰山东麓 Helan Mountain foothill
2010 窖藏赤霞珠 2010 Cabernet Sauvignon	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2010	贺兰山东麓 Helan Mountain foothill
赤霞珠干红 Cabernet Sauvignon	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2010	宁夏黄羊滩 Antelope Beach,Ningxia
张轩赤霞珠干红 Zhangxuan Cabernet Sauvignon	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2010	贺兰山东麓 Helan Mountain foothill
干红葡萄酒 Dry red wine	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2010	新疆石河子 Shihezi,Xinjiang
2011 珍藏赤霞珠 2011 Cabernet Sauvignon	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2011	贺兰山东麓 Helan Mountain foothill
2011 有机赤霞珠 2011 Cabernet Sauvignon	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2011	贺兰山东麓 Helan Mountain foothill
高原有机干红葡萄酒 High land Dry red wine	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2010	迪庆德钦 Deqin Diqing
高原干红葡萄酒 High land Dry red wine	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)	2010	迪庆德钦 Deqin Diqing
庄园五星干红 Manor five-star	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)、 梅鹿辄 Merlot(ML)	2008	辽宁瓦房店 Wafangdian,Liaoning
窖藏特制葡萄酒 Cellaring special	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)、 蛇龙珠 Cabernet Gernischt(CG)、 品丽珠 Cabernet Franc(CF)	2007	内蒙古乌海 Wuhai,Inner Mongolia
天尚葡萄酒 Tianshang	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)、 西拉 Shiraz(SR)	2008	卢龙 Lulong
天赋葡萄园 Tianfu	赤霞珠 Cabernet Sauvignon(CS)、 梅鹿辄 Merlot(ML)	2008	河北沙城 Shacheng,Hebei
干红 Dry red	君子刺葡萄 Davidii Foex(DF)	2008	江西君子谷 Junzigu,Jiangxi
干红 Dry red	君子刺葡萄 Davidii Foex(DF)	2009	江西君子谷 Junzigu,Jiangxi

1.1.2 试 剂 乙腈 (GR)、甲醇 (AR)、盐酸 (AR)、甲酸(AR)等,来自广州市金华大化学试剂有限公司,均为色谱纯 (GR);标准样品二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷, Sigma 公司产品;试验用超纯水由西北农林科技大学葡萄酒学院实验室自备。

1.2 仪器与设备

LC-10Avp 高效液相色谱仪,日本岛津公司; AP-9901S 真空抽滤器,美国 Autoscience 公司; AS3120B 真空脱气机,美国 Autoscience 公司; SP-KQ-300DE 超声波清洗器,江苏精密仪器有限公司。

1.3 方 法

1.3.1 标准曲线的绘制 以二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷为标准样品,分别配制质量浓度梯度为 0,0.5,1,2,5,10,20,40,80,160,320,400 mg/L 的标准溶液,用 0.45 μm 超滤膜(有机系)过滤后进行 HPLC 分析。根据标准溶液质量浓度和其对应的色谱峰面积绘制标准曲线,得标准曲线方程为: $y=61\ 370x-20\ 641$,其中 y 为峰面积, x 为标准溶液质量浓度,相关系数 $R^2=0.999\ 9$,标准曲线相关性极高。

1.3.2 花色苷的 HPLC 定性和定量分析 以赤霞珠葡萄酒为标准酒样,对其进行 HPLC 分析,根据文献[4-11]得出的 9 种花色苷的出峰顺序,确定各峰代表的花色苷种类。对 45 种酒样进行 HPLC 分析,确定样酒各花色苷的种类;结合标准曲线方程,

对样酒各花色苷进行定量分析。

1.3.3 色谱条件 进样体积 20 μL;色谱柱:Zorb-ax C 18 250×4.6 i. d.;流动相 A:体积分数 10%甲酸水溶液;流动相 B:体积分数 10%甲酸乙腈溶液;检测波长 520 nm,流速 1 mL/min,柱温 30 ℃;洗脱程序:0~45 min,B 为 10%;45~46 min,B 为 60%;46~50 min,B 为 100%;50~55 min,B 为 10%。

1.3.4 数据分析 试验数据采用 Microsoft Excel 2007 进行处理,计算 45 种酒样各花色苷的平均质量浓度及不同年份、产区、葡萄品种酒样的总花色苷平均含量。

2 结果与分析

2.1 45 款葡萄酒花色苷的 HPLC 分析

图 1 为标准酒样赤霞珠葡萄酒的 HPLC 分析结果,其 1~9 号峰分别为花翠素-3-O-葡萄糖苷、花青素-3-O-葡萄糖苷、3'-甲花翠素-3-O-葡萄糖苷、甲基花青素-3-O-葡萄糖苷、二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷、甲基花青素-3-O-(6-O-乙酰)葡萄糖苷、二甲花翠素-3-O-(6-O-乙酰)葡萄糖苷、甲基花青素-3-O-(6-O-对香豆酰)葡萄糖苷、二甲花翠素-3-O-(6-O-对香豆酰)葡萄糖苷。供试酒样 HPLC 结果显示,在 45 款葡萄酒中也检测出上述 9 种单体花色苷,其 HPLC 图谱与赤霞珠葡萄酒类似。

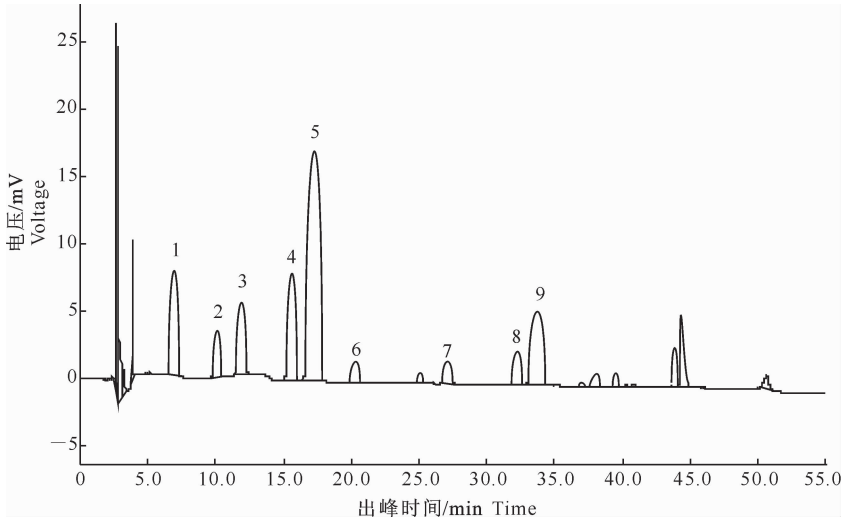


图 1 赤霞珠葡萄酒花色苷的色谱图
1~9 分别为花翠素-3-O-葡萄糖苷、花青素-3-O-葡萄糖苷、3'-甲花翠素-3-O-葡萄糖苷、甲基花青素-3-O-葡萄糖苷、二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷、甲基花青素-3-O-(6-O-乙酰)葡萄糖苷、二甲花翠素-3-O-(6-O-乙酰)葡萄糖苷、甲基花青素-3-O-(6-O-对香豆酰)葡萄糖苷、二甲花翠素-3-O-(6-O-对香豆酰)葡萄糖苷

Fig. 1 HPLC chromatography of anthocyanin in Cabernet Sauvignon grape wines
1—9 are delphinidin 3-O-glucoside,anthocyanins-3-O-glucoside,3'-a delphinidin 3-O-glucoside,methyl anthocyanins-3-O-glucoside, dimethyl delphinidin 3-O-glucoside,methyl anthocyanins-3-O-(6-O-acetyl) glucoside,dimethyl delphinidin 3-O-(6-O-acetyl) glucoside,methyl anthocyanins-3-O-(6-O-of coumaric acid) glucoside,dimethyl delphinidin 3-O-(6-O-of coumaric acid) glucoside

2.2 各酒样单体花色苷含量的比较

从表 2 可以看出,5 号单体花色苷二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷的平均质量浓度最高,达 35.1 mg/L,所占比例为 50.0%;其次是二甲花翠素-3-O-(6-O-乙酰)葡萄糖苷,平均质量浓度为 10.5 mg/L,比例为 15.0%;8 号单体花色苷甲基花青素-3-O-(6-O-对

香豆酰)葡萄糖苷的平均质量浓度最低,仅为 0.9 mg/L。说明二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷和二甲花翠素-3-O-(6-O-乙酰)葡萄糖苷是葡萄酒中的主要呈色物质,是葡萄酒中的 2 种主要单体花色苷,其他的花色苷质量浓度较低,不是葡萄酒中的主要花色苷。这与之前的研究结论^[8,12]相符合。

表 2 9 种单体花色苷在葡萄酒中的质量浓度

Table 2 Mass concentrations of 9 anthocyanins in wines								
单体花色苷序号 Number	平均质量浓度/ (mg·L ⁻¹) Concentration	比例/% Ratio	单体花色苷序号 Number	平均质量浓度/ (mg·L ⁻¹) Concentration	比例/% Ratio	单体花色苷序号 Number	平均质量浓度/ (mg·L ⁻¹) Concentration	比例/% Ratio
1	4.9	7.0	4	3.5	5.0	7	10.5	15.0
2	5.6	8.0	5	35.1	50.0	8	0.9	1.3
3	4.2	6.0	6	1.7	2.4	9	3.4	4.8

2.3 不同年份葡萄酒的总花色苷平均含量变化

由图 2 可知,不同年份葡萄酒中的总花色苷平均质量浓度呈现出随年份的增加而递减的趋势,2011 年新酒中总花色苷平均质量浓度达 134.5 mg/L,而 2006 年酒样中总花色苷平均质量浓度仅为 7.23 mg/L。这是因为葡萄酒在陈酿过程中,花色苷会与单宁、多糖发生缩合反应,使得其质量浓度逐渐降低,颜色发生变化并逐渐趋于稳定^[13]。由此可知,年份对于干红葡萄酒花色苷组成及质量浓度影响很大,随着葡萄酒存放时间的延长,花色苷总体质量浓度逐渐降低。

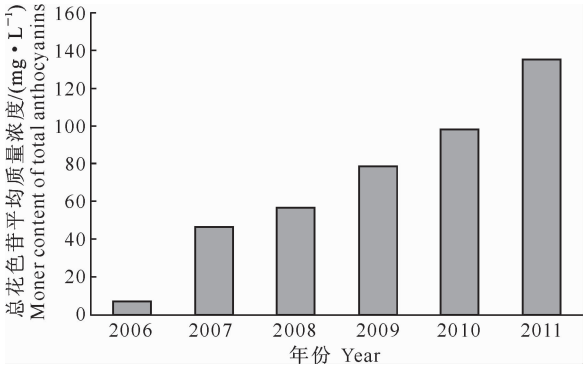


图 2 不同年份酒样总花色苷平均质量浓度的变化
Fig. 2 Total anthocyanins contents of wine samples from different years

2.4 不同产区葡萄酒总花色苷平均质量浓度的比较

根据产地将 45 种酒样分为 10 个产区,即新疆产区、甘肃产区、宁夏产区、内蒙产区、河北产区(昌黎、卢龙)、山西产区、山东产区、江西产区(君子谷)、辽宁产区(瓦房店)和云南产区(迪庆、文山),分析不同产区酒样中总花色苷平均量浓度的变化,结果如

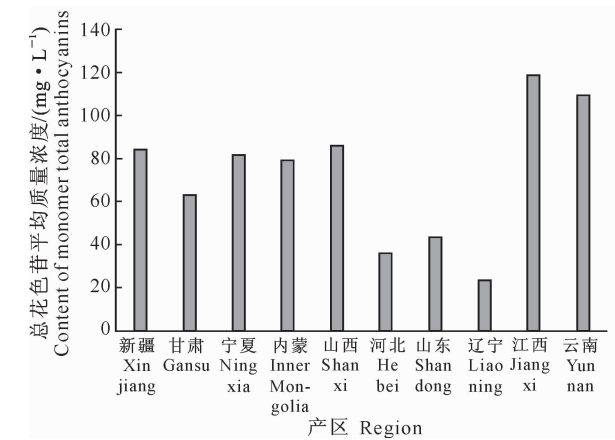


图 3 不同产区酒样中总花色苷平均质量浓度的比较
Fig. 3 Total anthocyanidins contents of wines from different districts

结合图 3 和图 4 可知,江西产区 2 款酒样中 2 种主要单体花色苷平均质量浓度较低,但其总花色苷质量浓度较高,其他产区除云南和江西外,酒样中 2 种主要单体花色苷质量浓度与总花色苷变化趋势相似;2 种主要单体花色苷平均质量浓度较高的是新疆、宁夏、内蒙古、甘肃和山西产区,质量浓度较低的是河北和山东产区,这个结果符合之前相关文献的报道^[14-16]。除河北和山西产区之外的其他产区,阳光充足,日照时间长,降雨量少,有利于葡萄成熟期花色苷物质的积累,而河北和山东产区相对日照时间短,葡萄成熟期间雨量多,不利于花色苷物质的积累。另外,花色苷质量浓度还与当地的土壤状况、气候条件、栽培技术等有关。除江西产区和云南产区外,其他产区酒样中总花色苷平均质量浓度也与 2 种单体花色苷平均质量浓度的变化趋势一致。这是由于江西产区和云南产区样品数量较少,并不具有代表性,对于这两个产区还需要增加样品数来验证本试验结果;其他 8 个产区的结果较为一致,同时也说明花色苷质量浓度与产区相关性较大。

2.5 不同品种葡萄酒花色苷平均质量浓度的比较

45 款葡萄酒中包括用赤霞珠、蛇龙珠、黑比诺、梅鹿辄、刺葡萄酿制的单品种酒以及由赤霞珠、梅鹿辄、西拉等酿制的混合品种酒。图 5 为不同品种葡

图 3 所示。从图 3 可以看出,酒样中总花色苷平均质量浓度较高的产区是江西和云南产区,辽宁产区酒样中的总花色苷平均质量浓度最低。

不同产区酒样中二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷和二甲花翠素-3-O-(6-O-乙酰)葡萄糖苷 2 种主要单体花色苷平均质量浓度的比较见图 4。

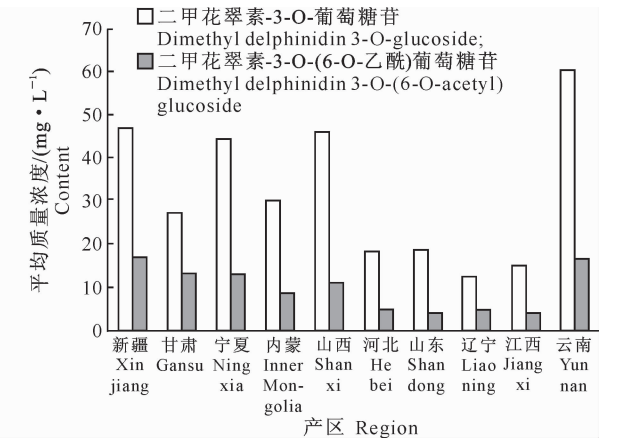


图 4 不同产区酒样中 2 种主要单体花色苷平均质量浓度的比较
Fig. 4 Concentrations of two anthocyanidins of wines from different districts

萄酒的总花色苷平均质量浓度比较。从图 5 可以看出,总花色苷平均质量浓度由高到低依次为黑比诺单品种酒>刺葡萄单品种酒>梅鹿辄单品种酒>赤霞珠单品种酒>蛇龙珠单品种酒>混合品种酒。

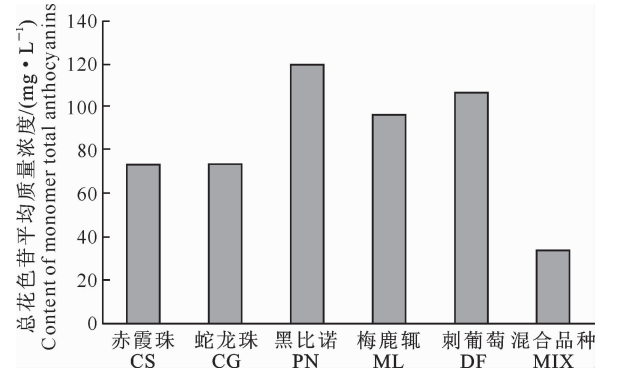


图 5 不同品种酒样中总花色苷平均质量浓度的比较
Fig. 5 Total anthocyanidins concentrations of wines of different varieties

图 6 显示,供试酒样中 2 种主要单体花色苷平均质量浓度由高到低依次为蛇龙珠单品种酒>赤霞珠单品种酒>黑比诺单品种酒>刺葡萄单品种酒>梅鹿辄单品种酒>混合品种酒,此顺序与总花色苷平均质量浓度排序区别较大。图 5 和 6 还表明,单品种酒中单体花色苷质量浓度与总花色苷质量浓度不存在相关性,单从单品种酒总花色苷质量浓度上

不能判断酒的颜色,但这个结果还需要增加样品数量进行进一步试验验证。

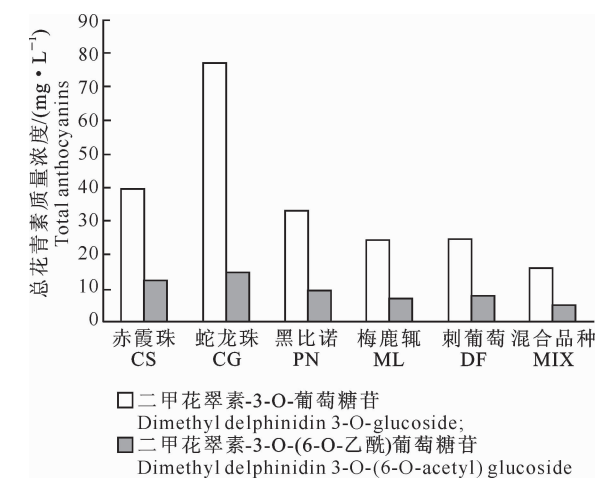


图 6 不同品种酒样中 2 种主要单体花色苷平均质量浓度的比较
Fig. 6 Concentrations of two anthocyanidins of wines of different varieties

3 讨论

红葡萄酒的主要呈色物质是花色苷及其聚合物。一般酿酒葡萄中的花色苷质量浓度为 500~1 000 mg/kg。花色苷主要有花翠素、花青素、3'-甲花翠素-3-O-葡萄糖苷、甲基花青素、二甲花翠素 5 种,在葡萄中主要以糖苷及花色素苷的形式存在^[14-15]。在酒精发酵之后的陈酿过程中,花色苷与葡萄酒中的无色多酚物质反应,使葡萄酒颜色趋于稳定^[16-19]。有研究表明,赤霞珠、梅鹿辄、灰比诺所酿的新酒中的花色苷质量浓度为 300~500 mg/L,陈酿半年后剩下 1/2~1/3^[20-22]。20 世纪 60 年代, Ribberean-Gayon 教授利用色谱技术成功地对葡萄与葡萄酒中的花色苷进行了分离和鉴定,目前 HPLC 已经成为分析花色苷的主要方法^[23-26]。葡萄与葡萄酒花色苷 HPLC 指纹图谱为葡萄分类、葡萄酒颜色的研究奠定了理论基础,甚至为葡萄酒酒龄的鉴定提供了一种新的途径和方法^[27-28]。国外已对葡萄酒中的花色苷进行了比较广泛的研究^[29-31],而国内用 HPLC 对葡萄与葡萄酒中花色苷的研究还较少。为此,本研究利用 HPLC 法初步考察了年份、产区、品种 3 个因素对红葡萄酒花色苷质量浓度的影响。结果从中检测出花翠素-3-O-葡萄糖苷、花青素-3-O-葡萄糖苷、3'-甲花翠素-3-O-葡萄糖苷、甲基花青素-3-O-葡萄糖苷、二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷、甲基花青素-3-O-(6-O-乙酰)葡萄糖苷、二甲花

翠素-3-O-(6-O-乙酰)葡萄糖苷、甲基花青素-3-O-(6-O-对香豆酰)葡萄糖苷、二甲花翠素-3-O-(6-O-对香豆酰)葡萄糖苷等 9 种单体花色苷,其中二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷和二甲花翠素-3-O-(6-O-乙酰)葡萄糖苷是葡萄酒中的主要呈色物质,其他的 7 种花色苷质量浓度相对较低;不同酒样单体花色苷组成及质量浓度有一定差异,主要受年份、葡萄品种、产区及陈酿方式的影响,其中影响较大的因素为年份和产区,品种对花色苷质量浓度的影响相对较小。研究表明,可以通过测定红葡萄酒花色苷成分及其质量浓度来区分不同来源的葡萄酒,花色苷测定可以为葡萄酒感官品鉴提供参考依据。

[参考文献]

[1] 张瑛莉,董新平. 3 个主要产区赤霞珠干红葡萄酒酚类物质及花色苷的分析 [J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2010(11): 12-15.
Zhang Y L, Dong X P. The analysis of anthocyanins and red wine phenolics from three main production Cabernet Sauvignon [J]. Sino-Overseas Grapevine & Wine, 2010(11): 12-15. (in Chinese)

[2] 王美丽,吴鲁阳. HPLC 法测定不同葡萄品种成熟过程中单体酚的变化 [J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2007, 35(4): 134-138.
Wang M L, Wu L Y. The determination of free phenol in different grape varieties mature process changes with HPLC method [J]. Journal of Northwest A&F University: Nat Sci Ed, 2007, 35(4): 134-138. (in Chinese)

[3] 莫寅斌. HPLC 法测定梅鹿辄葡萄与葡萄酒中的花色苷 [J]. 安徽农业科学, 2012, 40(4): 2278-2279.
Mo Y B. Determination of pigment glycosides in the Merlot grape and wine with HPLC method [J]. Journal of Anhui Agri Sci, 2012, 40(4): 2278-2279. (in Chinese)

[4] Spayd S E, Tarara J M, Mee D L, et al. Separation of sunlight and temperature effects on the composition of *Vitis vinifera* L. cv. Merlot berrys [J]. Am J Enol Vitic, 2002, 53(3): 171-182.

[5] Mazza G, Fukumoto L, Delaquis P, et al. Anthocyanins, phenolics and color of Cabernet Franc, Merlot and Pinot Noir wines from British Columbia [J]. J Agric Food Chem, 1999, 47: 4009-4017.

[6] Maria P M, Montserrat M, Cristina S. Solid-phase microextraction and gas chromatography olfactometry analysis of successively diluted samples: A new approach of the aroma extract dilution analysis applied to the characterization of wine aroma [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51: 7861-7865.

[7] Garca-Beneytez E, Revilla E, Cabello F. Anthocyanin pattern of several red grape cultivars and wines made from them [J]. Eur Food Res Technol, 2002, 215: 32-37.

[8] Ryan J M, Revilla E. Anthocyanin composition of Cabernet Sauvignon and Tempranillo grapes at different stages of ripe-

- ning [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51: 3372-3378.
- [9] Revilla E, Ryan J M, Martn-Ortega G. Comparison of several procedures used for the extraction of anthocyanins from red grapes [J]. Agric Food Chem, 1998, 46(11): 4592-4597.
- [10] Revilla E, Garca-Beneytez E, Cabello F. Value of high-performance liquid chromatographic analysis of anthocyanins in the differentiation of red grape cultivars and red wines made from them [J]. Journal of Chromatography A, 2001, 915(1/2): 53-60.
- [11] Gómez-Plaza E, Gil-Muñoz R, Lopez-Roca J M, et al. Color and phenolic compounds of a young red wine: Influence of wine-making techniques, storage temperature and length of storage time [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48(3): 736-741.
- [12] 张军翔, 冯长根, 李 华. 不同品种红葡萄酒花色苷高效液相色谱指纹图谱识别 [J]. 农业工程学报, 2011, 22(10): 216-221.
- Zhang J X, Feng C G, Li H. Recognition of red wines from different grape cultivars by high-performance liquid chromatography anthocyanins fingerprint [J]. Transactions of the CSAE, 2011, 22(10): 216-221. (in Chinese)
- [13] Sun B, Neves A C, Fernandes T A, et al. Evolution of phenolic composition of red wine during vinification and storage and its contribution to wine sensory properties and antioxidant activity [J]. J Agric Food Chem, 2011, 59(12): 6550-6557.
- [14] Fragoso S, Guasch J, Acena L, et al. Prediction of red wine colour and phenolic parameters from the analysis of its grape extract [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2011, 46(12): 2569-2575.
- [15] Jensen J S, Demiray S, Egebo M, et al. Prediction of wine color attributes from the phenolic profiles of red grapes (*Vitis vinifera*) [J]. J Agric Food Chem, 2008, 56(3): 1105-1115.
- [16] Starola A M, Giannetti V. Determination by LC of polyphenols in Italian Red Wine [J]. Chromatographia, 2007, 65(5/6): 367-371.
- [17] Peng Z, Hayasaka Y, Lland P G, et al. Quantitative analysis of polymeric procyanidins (tannins) from grape (*Vitis vinifera*) seeds by reverse phase high-performance liquid chromatography [J]. J Agric Food Chem, 2001, 49: 26-31.
- [18] Cadot Y, Caille S, Samson A, et al. Sensory representation of typicality of Cabernet Franc wines related to phenolic composition: Impact of ripening stage and maceration time [J]. Anal Chim Acta, 2012, 732: 91-99.
- [19] Lorrain B, Chira K, Teissedre P L, et al. Phenolic composition of Merlot and Cabernet-Sauvignon grapes from Bordeaux vineyard for the 2009-vintage: Comparison to 2006, 2007 and 2008 vintages [J]. Food Chemistry, 2011, 126(4): 1991-1999.
- [20] Perez-Magarino S, Gonzalez-San Jose M L. Polyphenols and colour variability of red wines made from grapes harvested at different ripeness grade [J]. Food Chemistry, 2006, 96(2): 197-208.
- [21] Rio S S, Soto V E, Diaz L E. Influence of ripeness grade on accumulation and extractability of grape skin anthocyanins in different cultivars [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2008, 21(8): 599-607.
- [22] Cavaliere C, Foglia P, Gubbiotti R, et al. Rapid-resolution liquid chromatography/mass spectrometry for determination and quantitation of polyphenols in grape berries [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2008, 22(20): 3089-3099.
- [23] Nez V, Monagas M, Gomez-Cordovs M C, et al. *Vitis vinifera* L. cv. Grciano grapes characterized by its anthocyanin profile [J]. Postharvest Biology and Technology, 2004, 31: 69-79.
- [24] 王 华, 韩富亮. 用 HPLC 分析赤霞珠干红葡萄酒中花色苷成分 [J]. 酿酒科技, 2005(1): 81-84.
- Wang H, Han F L. HPLC analysis of the elements of pigments in Cabernet Sauvignon dry red wine [J]. Liquor-making Technology, 2005(1): 81-84. (in Chinese)
- [25] 王贞强, 韩富亮. HPLC 法测定葡萄与葡萄酒中的花色苷 [J]. 河北农业大学学报, 2008, 31(6): 59-61.
- Wang Z Q, Han F L. Determination of pigment glycosides in grape and wine with HPLC method [J]. Journal of Hebei Agricultural University, 2008, 31(6): 59-61. (in Chinese)
- [26] Perez-Magarin S, Gonzalez-San Jose M L. Polyphenols and colour variability of red wines made from grapes harvested at different ripeness grape [J]. Food Chemistry, 2006, 96(2): 197-208.
- [27] Heier A, Blaas W, Dro B A, et al. Anthocyanin analysis by HPLC/MS [J]. Am J Enol Vitic, 2002, 53: 78-86.
- [28] 韩富亮, 李 杨, 李记明, 等. 红葡萄酒花色苷结构和颜色的关系研究进展 [J]. 食品与生物技术学报, 2010, 30(3): 328-336.
- Han F L, Li Y, Li J M, et al. Anthocyanins research progress on the relationship between structure and color red wine [J]. Journal of Food and Biological Technology, 2010, 30(3): 328-336. (in Chinese)
- [29] 邓洁红, 谭兴和. 葡萄花色苷研究进展 [J]. 包装与食品机械, 2006, 24(6): 22-28.
- Deng J H, Tan X H. The review of grape anthocyanins [J]. Packaging and Food Machine, 2006, 24(6): 22-28. (in Chinese)
- [30] 陶永胜, 李 华. 葡萄酒中主要的黄酮类化合物及其分析方法 [J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2001(4): 14-17.
- Tao Y S, Li H. The main flavonoids compounds in wine and its analysis method [J]. Sino-Overseas Grapevine & Wine, 2001(4): 14-17. (in Chinese)
- [31] 卢 钰, 董现义, 杜景平. 花色苷研究进展 [J]. 山东农业大学学报: 自然科学版, 2004, 35(2): 315-320.
- Lu Y, Dong X Y, Du J P. The review of anthocyanins [J]. Journal of Shandong Agricultural University: Nat Sci Ed, 2004, 35(2): 315-320. (in Chinese)