

葡萄酒中的丹宁^{*}

李 华

(西北农林科技大学 葡萄酒学院, 陕西 杨陵 712100)

[摘 要] 葡萄浆果中的丹宁都是儿茶素的多聚体, 其中最主要的是表儿茶素; 原飞燕草素是果皮和果梗中特有的丹宁单体分子, 而槲酸丹宁是种子中的主要丹宁, 也是葡萄浆果中涩感最强的丹宁。由于丹宁的多种特性, 使其在葡萄酒的酿造过程中起着重要的作用: 沉淀蛋白质, 提高结构感, 稳定色素, 抗氧化, 抗自由基, 抗菌, 防止还原味和光味。因此, 合理地使用葡萄酒用丹宁, 可提高各类葡萄酒的质量和稳定性, 并可保证葡萄酒良好的贮藏性。

[关键词] 葡萄酒; 丹宁; 酿造技术

[中图分类号] TS262 6

[文献标识码] A

[文章编号] 1000-2782(2002)03-0137-05

目前, 葡萄酒中的丹宁, 无论是内源丹宁, 还是外源丹宁, 越来越引起人们的重视。由于“法兰西怪事”^[1], 全世界都关注多酚和丹宁对人类健康的作用。此外, 人们对葡萄酒的口味也发生了很大的变化, 现在越来越喜欢色深、芳香、圆润的葡萄酒^[1, 2]。而葡萄酒的这些特征在很大程度上与丹宁有关。丹宁在葡萄酒中有以下作用: 沉淀蛋白质, 提高结构感, 稳定色素, 抗氧化, 抗自由基, 抗菌, 防止还原味和光味。

1 葡萄酒丹宁的结构

在葡萄浆果中构成丹宁的聚合多酚分为儿茶素(只有1个羟基)和原花色素(有2个羟基)两大类(图1)。葡萄中的丹宁是儿茶素的多聚体^[3]。对葡萄浆果中丹宁结构的研究表明^[4], 它们是由表1中的分子通过C4-C6或C4-C8键连接起来的。而且葡萄浆果的各个部分所含丹宁的量和种类也不相同。

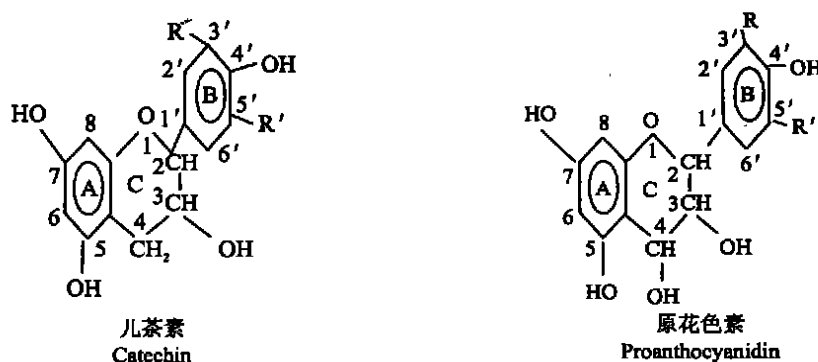


图1 丹宁的基本分子结构

Fig 1 Monomeric units of tannin molecule

葡萄种子中的丹宁是儿茶素、表儿茶素、槲酸、表儿茶素的多分子链构成的, 而果皮和果梗中的丹宁还含有原飞燕草素。原飞燕草素除含有上述分子外, 还含有表槲儿茶素。

对葡萄浆果中丹宁解聚研究结果(表2)^[4]表明: 果皮、种子和果梗中丹宁的聚合度分别为30, 10, 9; 种子中的槲酸分子为21%~40%, 高于果皮(3%~10%)和果梗(14%~21%); 果皮中三羟基

* [收稿日期] 2001-09-24

[基金项目] 人事部优秀留学回国人员资助项目(1999~2002年)

[作者简介] 李 华(1959-), 男, 重庆市人, 教授, 博士生导师, 院长, 主要从事葡萄与葡萄酒的科学研究工作。

分子的比例(10%~30%)则明显高于果梗(1%~6%);表儿茶素是构成葡萄丹宁的最主要的基本分

子(约60%)。白色品种和红色品种所含丹宁都有同样的结构。

表 1 葡萄浆果中丹宁的构成

Table 1 Qualitative composition in monomeric units of grape tannin	
种子 Seeds	果皮和果梗 Skins and pedicel
(+) 儿茶素(Catechin, Cat)	(+) 儿茶素(Catechin)
(-) 表儿茶素(Epicatechin, Epi)	(-) 表儿茶素(Epicatechin)
(-) 鞣酸表儿茶素(Epicatechin-3-O-gallate, Eog)	(-) 鞣酸表儿茶素(Epicatechin-3-O-gallate, Eog)
	(-) 表鞣儿茶素(Epigallocatechin, Egc)

在葡萄酒中,除来自葡萄浆果中浓缩丹宁或称儿茶丹宁、焦儿茶丹宁(内源丹宁)外,贮藏在橡木桶中的葡萄酒还有来自橡木的丹宁,如鞣酸丹宁或焦鞣酸丹宁等水解丹宁^[5,6]。此外,还有各种可用于葡

萄酒酿造过程中的丹宁,即葡萄酒用丹宁。在葡萄酒中橡木丹宁和葡萄酒用丹宁(外源丹宁)与内源丹宁具有相似的特性和作用。

表 2 葡萄浆果丹宁解聚合后的特性

Table 2 Characteristics of tannin from depolymerization							
部位	品种	聚合度 Dpm	儿茶素/% Cat	表儿茶素/% Epi	鞣酸表儿茶素/% Eog	表鞣儿茶素/% Egc	葡萄/(mg·kg ⁻¹) Grape
果皮 Skins	梅尔诺 Merlot	28.2	5.0	67.2	5.2	22.7	1 605.1
	内格莱特 Negrette	37.7	5.0	60.8	9.5	24.7	2 567.4
	黑比诺 Pinot	35.9	5.3	73.0	2.8	28.9	2 507.6
	塔娜特 Tannat	28.5	3.9	61.0	5.8	29.3	3 017.6
	霞多丽 Chardonnay	24.2	5.8	81.1	3.9	9.3	1 374.8
	克莱雷特 Clairette	22.1	6.0	58.7	4.3	30.1	1 780.4
种子 Seeds	梅尔诺 Merlot	10.4	13.2	54.4	32.5		2 323.5
	内格莱特 Negrette	10.3	11.0	53.0	36.0		1 197.1
	黑比诺 Pinot	9.6	14.1	63.2	21.8		1 843.9
	塔娜特 Tannat	8.5	11.4	62.2	26.3		1 888.6
	霞多丽 Chardonnay	9.6	11.0	64.5	24.5		1 282.8
	克莱雷特 Clairette	10.5	13.3	47.5	39.1		2 057.9
果梗 Pedicel	梅尔诺 Merlot	9.2	14.4	67.7	15.5	2.9	221.3
	内格莱特 Negrette	10.2	11.7	61.7	21.1	5.4	388.1
	黑比诺 Pinot	8.2	15.3	65.1	18.1	1.5	228.8
	塔娜特 Tannat	8.7	13.0	65.5	19.8	1.7	302.0
	霞多丽 Chardonnay	9.1	14.0	69.4	15.7	0.8	27.9
	克莱雷特 Clairette	7.7	17.3	68.4	13.4	0.9	217.8

2 葡萄酒用丹宁

可用于葡萄酒生产的丹宁主要有两大类。一类是水解丹宁,它们在酸解后生成苯酚和糖。这类丹宁包括鞣酸丹宁(五倍子丹宁)和鞣酸丹宁(橡木丹宁和栗木丹宁)。另一类是浓缩丹宁或原花色素,它们酸解后生成花色素,包括葡萄丹宁和白坚木丹宁(表3)^[7]。

在葡萄酒生产过程中葡萄酒用丹宁主要有以下几个方面的作用。

2.1 蛋白质反应

单宁可与蛋白质反应生成絮凝沉淀,从而使葡

萄酒澄清。丹宁的这一特性被用于葡萄酒的下胶,如明胶、鱼胶、蛋白粉等。在红葡萄酒中丹宁通过浸渍而进入葡萄酒,其含量足够高,在下胶前不需要加入丹宁。但白葡萄酒中的丹宁含量较低,所以应在下胶前12 h加入丹宁,以防止下胶过量。对不同丹宁的对比试验结果^[8]表明:在白葡萄酒中对蛋白质活性最强的是葡萄丹宁,特别是葡萄种子丹宁,然后依次是白坚木丹宁、栗木丹宁、五倍子丹宁,橡木丹宁的效果最差。此外,在葡萄汁的澄清过程中,加入葡萄丹宁还可沉淀其中的氧化酶,从而有效降低葡萄汁澄清所需膨润土和二氧化硫的用量。

在白葡萄酒装瓶前不能加入丹宁。如果葡萄酒

中含有蛋白, 加入的丹宁会与之反应而在瓶内产生沉淀。所以, 为了避免这一危险, 应至少在装瓶前 3 周加入丹宁。但在将丹宁用于白葡萄酒下胶前必须通过试验来确定丹宁的用量。

丹宁与蛋白质的反应也可在葡萄酒的品尝中表现出来。丹宁与口腔中的唾液蛋白反应, 从而带来涩

味和粗糙感。
在葡萄酒中, 蛋白质并不与单分子的丹宁反应, 而是与由单分子丹宁通过聚合形成的胶体粒子反应^[9]。试验结果也表明^[10], 在葡萄浆果中丹宁的分子质量越大, 其涩味越重。而多糖可阻止丹宁的聚合作用, 从而降低葡萄酒的涩感。

表 3 主要的葡萄酒用丹宁

丹宁 Tannin	成分 Composition	特性 Characteristics	用途 Utilization	用量/ (g · L ⁻¹) Dose
橡木 Oak	鞣酸丹宁 Ellagitannin	氧化性强, 蛋白质反应弱, 芳香, 涩味丹宁 Oxidizable, little active to protein, aromatic, astringent	防止在罐中通氧的副作用 Protection against negative effects of oxygenation in tank	0.15
		苦味阈值 Bitterness threshold 35 mg/L	给葡萄酒带来橡木味 Oak flavor	0.10
		涩味阈值 A stringency threshold 50 mg/L	防止还原味 Protection against reduction flavor	0.10 (分两次使用 Twice)
栗木 Chestnut	鞣酸丹宁 Ellagitannin	氧化性强, 蛋白质反应弱, 芳香, 涩味丹宁 Oxidizable, little active to protein, aromatic, astringent	防止还原味 Protection against reduction flavor	0.10 (分两次使用 Twice)
		苦味阈值 Bitterness threshold 100 mg/L	祛除还原味 Elimination of reduction flavor	0.10 (一次使用 Once)
		涩味阈值 A stringency threshold 80 mg/L	祛除过多的铜或铁 Elimination of excess copper or iron	0.05~0.15
五倍子 Gall	鞣酸丹宁 Gallotannin	氧化性强, 蛋白质反应弱, 苦味丹宁 Oxidizable, little active to protein, bitter	祛除白葡萄酒中还原味 Elimination of reduction flavor of white wines	0.05~0.07
		苦味阈值 Bitterness threshold 48 mg/L	祛除轻微的蛋白破败 Elimination of excess protein	0.05~0.10
葡萄 Grape	原花色素 Proanthocyanidin	涩味阈值 A stringency threshold 79 mg/L	处理下胶过量的葡萄酒 Treatment against excess fining	< 0.10
		蛋白质反应强, 涩味丹宁 Very active to protein, astringent	祛除蛋白 Elimination of protein	0.10~0.20
			提高结构感 Restructure	0.20~1.00
			稳定色素 Stabilize anthocyanidin	0.20

2.2 稳定色素

丹宁对色素的稳定主要表现在两个方面。一方面, 丹宁具有抗氧化作用, 可防止色素的氧化, 而且能提高来自葡萄原料的天然丹宁稳定天然色素的可能性, 能更好的保持葡萄酒的自然颜色。另一方面, 丹宁可与色素形成稳定的丹宁-色素复合物, 防止色素的聚合沉淀。丹宁-色素复合物对氧和二氧化硫更为稳定。以上两方面的作用能稳定和保护葡萄酒在浸渍过程中提取的色素, 从而使葡萄酒的颜色稳定。但是, 只有焦丹宁, 即葡萄丹宁和白坚木丹宁才有此作用。根据葡萄原料的质量不同, 丹宁的用量有所变化, 常用量为 0.2 g/L。

在浸渍发酵前加入丹宁可使葡萄酒的颜色加深, 而在苹果酸-乳酸发酵后加入丹宁, 可通过丹宁的抗氧化作用而保护葡萄酒的颜色。但是, 丹宁的这一作用只有在发酵结束 6 个月后才能看出来, 而且随着时间的推移, 其效果也会越来越明显。这也说明丹宁是通过对颜色的稳定而起作用的。其他的丹宁可通过防止葡萄酒的氧化而对颜色起作用, 特别是

当原料的卫生状况较差时^[2]。

2.3 多糖胶体反应

在葡萄酒中能使葡萄酒醇厚、具结构感的丹宁, 即优质丹宁^[11], 是能与多糖胶体结合的丹宁, 而這些丹宁也是多聚体胶体^[9]。所以, 丹宁与多糖反应形成的丹宁多糖复合物能降低葡萄酒的苦涩味, 提高其醇厚和结构感^[11]。

此外, 用阿拉伯树胶稳定红葡萄酒中的色素也是利用了丹宁能与多糖反应的原理。

2.4 氧反应

丹宁可与自由基结合, 扫除自由基, 所以可以阻止动物细胞的破坏, 延缓衰老。这就是为什么丹宁在医药方面的应用非常广泛。

外源丹宁都是非常强的抗氧化剂, 它们可以首先与氧结合而防止葡萄酒构成成分的氧化。其抗氧化作用由于二氧化硫和山梨酸的存在而加强。

丹宁可通过两种作用抗氧化。一方面部分抑制葡萄中的氧化酶, 另一方面通过固定氧而防止葡萄酒构成成分的氧化。Poinssaut^[11]研究表明, 在白葡萄

汁澄清过程中加入 40 mg/L 的鞣酸丹宁可使葡萄汁中的儿茶丹宁(霞多丽 42 mg/L, 黑比诺 48 mg/L)比对照(霞多丽 11 mg/L, 黑比诺 16 mg/L)提高近 4 倍。这说明, 在葡萄汁中加入丹宁并不是为了提高其丹宁含量, 而是通过防止氧化保护内源丹宁。

2.5 防止还原味

丹宁可与引起还原味的硫醇和其他硫化物结合, 从而祛除还原味。最有效的丹宁是鞣酸丹宁和鞣酸丹宁, 如橡木丹宁。其作用效果在有氧条件下更好。在香槟中五倍子丹宁常用于防止还原引起的葡萄酒的光味^[1]。

2.6 防止铜(铁)破败

丹宁可与铜(铁)离子结合生成丹宁铜(铁)螯合物。螯合结果是形成沉淀, 从而降低铜(铁)离子的含量。以溶解状态存在的螯合物还有抗自由基的作用, 所以能继续降低葡萄酒中硫醇的含量。与铜(铁)离子螯合的活性, 鞣酸丹宁和鞣酸丹宁比原花色素要高^[7]。

3 丹宁的使用

丹宁可用于所有类型的葡萄酒, 包括起泡葡萄酒和白兰地。

3.1 白葡萄汁的澄清

对于卫生状况差的葡萄原料, 丹宁(50 mg/L)可沉淀葡萄汁中氧化酶蛋白, 包括多酚氧化酶、漆酶, 从而防止氧化, 降低二氧化硫的使用量。

对于非常浑浊的葡萄汁, 在用果胶酶(10~40 mg/L)处理后, 用明胶(500~1 000 mg/L)/丹宁(50~100 mg/L)下胶, 可促进葡萄汁澄清, 而且沉淀物更为紧实, 便于分离澄清汁。

3.2 白葡萄酒

由于白葡萄酒中的丹宁含量很低, 如果用蛋白

胶体对其进行下胶, 必须在下胶前 12 h 加入丹宁(50~100 mg/L), 然后再用明胶(50~100 mg/L)进行下胶, 以防止下胶过量, 同时可防止葡萄酒的氧化。

3.3 红葡萄酒的酿造

与白葡萄汁一样, 如果葡萄原料的卫生状况较差, 丹宁(50~100 mg/L)可与多酚氧化酶结合, 从而防止氧化。

此外, 在浸渍发酵过程中, 加入丹宁(200 mg/L), 可稳定色素。

3.4 红葡萄酒

在多数情况下红葡萄酒的下胶不需要丹宁。如果红葡萄酒中的丹宁含量太低, 丹宁结构感不强, 则在下胶前加入丹宁(50~200 mg/L), 可防止葡萄酒的下胶过量, 还可提高葡萄酒的结构感。

4 结 语

对葡萄酒酿造技术和葡萄酒质量具有重要作用的葡萄浆果中的丹宁都是儿茶素的多聚体, 其中最主要的是表儿茶素, 原飞燕草素是果皮和果梗中特有的丹宁单体分子, 而鞣酸丹宁则是种子中的主要丹宁, 也是葡萄浆果中涩感最强的丹宁。

由于能与蛋白质反应, 葡萄酒用丹宁可使葡萄酒澄清。该技术很简单, 但对于葡萄酒的质量却非常重要。下胶的质量决定于丹宁的种类、用量和使用时间。

此外, 由于丹宁具有多种特性, 使它在葡萄汁和葡萄酒中起着多种保护作用, 包括防止还原味、铁铜破败、微生物侵染、氧化以及保护和稳定色素等。

但是在使用丹宁时必须注意以下几个方面: 明确处理的目的; 了解待处理葡萄酒的特性; 了解所用丹宁的特性; 通过试验以及对处理后样品的品尝确定丹宁用量。

[参考文献]

- [1] Poinault P. Les tanins oenologiques: propriétés et applications pratiques[J]. Revue Des Oenologues, 2000, 10(97): 33-35
- [2] Poinault P, Gerland C. Les tanins: Synergies entre tanins des raisins et tanins oenologiques[J]. Revue Des Oenologues, 1999, 10(93): 11-12
- [3] 李 华. 葡萄浆果的生物化学[A]. 葡萄与葡萄酒研究进展—葡萄酒学院年报(2000)[C]. 西安: 陕西人民出版社, 2000: 12-25
- [4] Souquet J M, Cheynier V, Moutounet M. The proanthocyanidins of grape[J]. Bulletin O. I V., 2000, 73(835-836): 601-609
- [5] 李 华. 葡萄酒的生物化学[A]. 葡萄与葡萄酒研究进展—葡萄酒学院年报(2000)[C]. 西安: 陕西人民出版社, 2000: 1-11
- [6] 李 华, 袁春龙. 橡木桶在葡萄酒酿造中的作用[A]. 葡萄与葡萄酒研究进展—葡萄酒学院年报(2000)[C]. 西安: 陕西人民出版社, 2000: 109-114

- [7] Vivas N. Les tanins oenologiques, d'hier a aujourd'hui une revolution discrete que nous devons assimiler dans les pratiques de chais[J]. Revue Des Oenologues, 2001, 1(98): 11- 14
- [8] Vivas N, Saint-Criq de Gaulejac N. Incidence de differents tanins oenologiques sur la formation de trouble d'origine proteique dans les vins blanc[J]. Revue Des Oenologues, 2001, 7(100): 25- 27.
- [9] Saucier C, Glories Y, Roux D. Interaction tanins-colloides: nouvelles avancees concernant de < bons> et de < mauvais> tanins[J]. Revue Des Oenologues, 2000, 1(94): 9- 10
- [10] Cope A. Unlocking the secrets of tannin[J]. Wine Industry Journal, 2001, 16(3): 55- 57.
- [11] 李 华 现代葡萄酒工艺学[M]. 西安: 陕西人民出版社, 2000

Tannins in wines

L I Hua

(College of Enology, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Tannins are very important for the winemaking and wine quality, because of their multiple characteristics. The tannins from grapes come from different parts, but all of them are the polymers of catechin. The quantity, structures and some properties of these phenolic compounds are specific with the localization (skin, seed and pedicel). Tannins from white and red cultivars are qualitatively the same. Epicatechin is the major unit of grape tannins. The enological tannins can deposit proteins, restructure poor wines, stabilize the pigments, and protect wines from oxygenation, bacteria, the flavor of reduction and the sun flavor. So under the conditions of reasonable utilization, tannins can improve the wine quality and the aging of wines.

Key words: wine; tannins; vinification technique

《西北农业大学学报》在 2000 年被引频次最高的 中国科技期刊 300 名排行表中名列第 175 名

据中国科学引文数据库资料,《西北农业大学学报》被引频次为 231 次,在 2000 年被引频次最高的中国科技期刊 300 名排行表中名列第 175 名。包括本刊在内,陕西省共有 3 家大学学报进入 300 名排行表,《第四军医大学学报》被引频次为 325 次,排第 109 名,《西安交通大学学报》被引频次为 226 次,排第 183 名。全国农业高校学报中共有《南京农业大学学报》、《华中农业大学学报》、《西北农业大学学报》、《华南农业大学学报》和《浙江农业大学学报》5 家学报进入该排行表,其被引频次依次为 307, 264, 231, 184 和 178 次,分别列第 121, 151, 175, 253 和 267 名,本刊在全国农业高校学报中名列第 3。我校出版的《干旱地区农业研究》和《西北植物学报》也以被引频次 209 和 199 次,名列第 208 和 224 名。

(温晓平 供稿)