

外源多酚添加条件下干红葡萄酒颜色和花色苷特性研究

李运奎^{1,2} 张煜¹ 范舒悦¹ 陶永胜^{1,2}

(1. 西北农林科技大学葡萄酒学院, 陕西杨凌 712100;

2. 西北农林科技大学宁夏贺兰山东麓葡萄酒试验示范站, 永宁 750104)

摘要: 颜色是红葡萄酒重要的感官特征和质量评价指标, 花色苷是红葡萄酒呈色、稳定和营养功能的重要物质基础。既往研究极少探讨外源添加天然色素对红葡萄酒颜色质量和花色苷的影响。选取赤霞珠干红葡萄酒为研究对象, 于酒精发酵前和发酵后分别添加天然色素 I 和天然色素 II 2 种色素, 并以添加黄芩苷、绿原酸和没食子酸 3 种多酚为对照, 探究对葡萄酒颜色特征、花色苷种类与含量的影响。结果发现: 在发酵前添加天然色素 I 和 II 使得酒体颜色加深、红色色调加强、花色苷含量增加。在发酵后添加以上多酚对葡萄酒颜色和花色苷的影响弱于发酵前添加, 但添加天然色素 I 仍然有利于花色苷含量的保持, 只是效果弱于发酵前添加。其余多酚物质处理对供试酒样颜色品质影响较小。研究结果表明发酵前添加多酚物质更有利于红葡萄酒颜色品质的提升和稳定、花色苷含量的保持和稳定, 天然色素 I 是相对最优质的辅色剂。

关键词: 红葡萄酒; 天然色素; 辅色; 质量控制; 颜色质量; 颜色可视化

中图分类号: TS262.6 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2023)04-0399-08

OSID:



Effects of Exogenous Polyphenols Addition on Color and Anthocyanins of Dry Red Wine

LI Yunkui^{1,2} ZHANG Yu¹ FAN Shuyue¹ TAO Yongsheng^{1,2}

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

2. Ningxia Helan Mountain's East Foothill Wine Experiment and Demonstration Station, Northwest A&F University, Yongning 750104, China)

Abstract: Color is an important sensory characteristic and quality evaluation index of red wine; while anthocyanins are the important material basis for the color, stability and nutritional functions of red wine. The effect of exogenous addition of natural pigments on the color quality and anthocyanins of red wine was rarely discussed in previous studies. Cabernet Sauvignon dry red wine was added natural pigments I and II, as well as three kinds of polyphenols, baicalin, chlorogenic acid and gallic acid which have been studied intensively as control, before and after alcoholic fermentation to explore the effects of the basic physical and chemical properties, color quality and anthocyanins of the wine samples. The results showed that the color of the wine was deepened, the redness hue was intensified and the anthocyanin content was increased along with the adding of natural pigment I and natural pigment II before alcoholic fermentation. In contrast, the effect of the additions after alcoholic fermentation were weaker than that before alcoholic fermentation. The adding of natural pigment I after alcoholic fermentation was beneficial to the stability of anthocyanins, but the effect was weaker than that before alcoholic fermentation. The treatment of other polyphenols had less effect on the color quality of the tested wine. The research result clarified that the addition of polyphenols before alcoholic fermentation was more beneficial for the improvement and stability of the color quality of red wine, as well as for the stability of anthocyanins. Relatively, natural pigment I was the best copigment.

Key words: red wine; natural pigments; copigmentation; quality control; color quality; color visualization

收稿日期: 2023-01-30 修回日期: 2023-02-18

基金项目: 新疆维吾尔自治区区域协同创新专项(2022E02011)和国家重点研发计划项目(2019YFD1002500)

作者简介: 李运奎(1985—),男,副教授,博士,主要从事葡萄酒化学研究,E-mail: ykli@nwsuaf.edu.cn

通信作者: 陶永胜(1977—),男,教授,博士,主要从事葡萄酒、果酒酿造与风味化学研究,E-mail: taoyongsheng@nwsuaf.edu.cn

0 引言

颜色是红葡萄酒最直观的感官特征,能够传达酿酒葡萄原料质量、葡萄酒类型、酿造工艺、浸渍强度、酒体特征、酒龄以及陈酿潜力等信息,也是消费者选购葡萄酒的重要依据^[1]。对葡萄酒颜色的研究是实现葡萄酒过程质量控制、葡萄酒产品风格鉴别的重要手段^[2]。

在红葡萄酒中,花色苷是主要的呈色物质。新鲜红葡萄酒中含有较高的游离态花色苷,为葡萄酒贡献了紫红色、宝石红色等颜色特征^[3],其化学活性较强,极不稳定,受到浸渍方式、温度、pH 值、SO₂、辅色素、酵母、酶、容器等因素的影响^[4]。文献[5]在 1931 年就报道了可以影响花色苷色泽的无色化合物,并由此提出了“辅色素”的概念。而辅色作用是指花色苷与有机分子或金属离子通过分子间堆积、氢键连接等作用后形成稳定的复合体,使花色苷分子形态发生改变,进而增加其稳定性^[6-8]。有研究发现在新鲜红葡萄酒中辅色作用可贡献 30% ~ 50% 的颜色总量^[9]。目前研究较多的辅色素种类有酚类化合物、生物碱、金属离子以及有机酸等^[10]。

多酚类化合物是葡萄酒基质的重要组成部分,对葡萄酒的颜色品质具有重要影响。红葡萄酒中的多酚物质可分为类黄酮类和非类黄酮类。类黄酮类指含有黄烷构架的化合物,包括黄酮醇类、花色苷类、儿茶素类,其中黄酮醇类物质主要包括槲皮素、杨梅酮、山奈醇、黄芩素以及它们对应的糖苷,非类黄酮类主要包括酚酸类物质。酚类物质的结构具有较大的 π 共轭电子,有助于通过 $\pi-\pi$ 堆积作用与呈色物质花色苷结合^[7-8,11],因此受到学者们的广泛研究^[12-13]。酚酸类物质也是目前聚焦的辅色素,研究发现咖啡酸、阿魏酸、绿原酸和没食子酸对红肉苹果花色苷提取物具有明显的增色作用和红移效果,并能显著提高红肉苹果花色苷提取物的稳定性^[14]。研究表明,植物资源中获得的酚类化合物可以作为金属离子螯合剂、氢供体、单线态氧猝灭剂或还原剂,通常可作为添加物改善食品的品质^[15]。文献[16]探究了两种天然色素在苹果汁中的应用效果,表明天然色素在自然环境中对于果汁稳定具有较好的效果。同时花色苷类色素色彩多种鲜艳,着色效果好及较强的生理活性功能使其具有广阔的市场前景^[17]。

近年来,如何提高红葡萄酒花色苷稳定性和红葡萄酒颜色稳定性,已成为行业的瓶颈问题。通过添加食品级多酚类物质和花色苷(天然色素)符合葡萄酒和食品安全相关标准和法规要求,可以有效

避免花色苷降解,是一种天然有效的红葡萄酒颜色调控方法^[18]。但目前对花色苷作为辅色素的研究较少,尤其天然色素作为辅色素辅助红葡萄酒花色苷呈色的报道极少。鉴于此,本文选取赤霞珠干红葡萄酒为研究对象,于酒精发酵前和发酵后分别添加天然色素 I 和天然色素 II,并以添加黄芩苷、绿原酸和没食子酸为对照,分析处理酒样的颜色特征和花色苷组成与含量,评价天然色素及其他多酚对干红葡萄酒色泽和花色苷的影响及其添加时期的效应,以期红葡萄酒色泽稳定性研究和实践提供参考。

1 材料与方法

1.1 葡萄原料

葡萄原料为赤霞珠酿酒葡萄,2021 年 9 月采摘于西北农林科技大学(合阳)葡萄试验示范站(35°16'35.37"N,110°09'51.14"E)。

1.2 试剂与仪器

乙腈,安徽天地高纯溶剂有限公司;甲酸,甲醇,天津市科密欧化学试剂有限公司;酿酒酵母 BV818,安琪酵母股份有限公司;黄芩苷,绿原酸,没食子酸,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;天然色素 I,天然色素 II,河南豫中生物科技有限公司,均为从葡萄皮中提取的食品安全的色素粗提物,主要成分为花色苷。

所用仪器包括:Cary 60 UV-Vis 型紫外可见分光光度计,安捷伦公司;LC-20A 型高效液相色谱仪,日本岛津公司。

1.3 干红葡萄酒酿造

在两个不同时期(发酵前、发酵后)分别对赤霞珠酒样进行 5 种多酚(黄芩苷、绿原酸、没食子酸、天然色素 I、天然色素 II)添加处理,进而探究多酚对酒样颜色和花色苷含量的影响。

(1)发酵前添加:将赤霞珠葡萄原料进行分选、除梗破碎,分别均匀置于 6 个相同的 5L 发酵罐中。其中 1~5 号发酵罐分别添加黄芩苷、绿原酸、没食子酸、天然色素 I、天然色素 II 5 种辅色素,另设置空白对照组 CK(不添加任何多酚物质)。在 6 个发酵罐中分别添加 60 mg/L 二氧化硫、20 mg/L 果胶酶和 200 mg/L 酿酒酵母菌,并置于相同的环境中进行发酵。发酵结束后,分别检测 5 个处理酒样和对照组的基本理化性质、CIELAB 颜色参数、花色苷种类及含量,进行颜色可视化、花色苷组成、颜色参数的分析,探究发酵前添加不同的多酚类物质对赤霞珠干红葡萄酒颜色特征和花色苷含量的影响。

(2)发酵后添加:采用与步骤(1)相同的葡萄原料和酿酒方法进行葡萄酒酿造。在酒精发酵结束后,

测定原酒的基础理化指标(酒精度为 10.20% vol、还原糖质量浓度为 2.60 g/L、总浸出物质量浓度为 40.65 g/L)。其中 5 份酒样分别添加黄芩苷、绿原酸、没食子酸、天然色素 I、天然色素 II 5 种辅色素,另设置空白对照组 CK(不添加任何多酚物质)。在相同条件下避光保存,检测处理组与对照组的基本理化性质、CIELAB 颜色参数、花色苷种类及含量,进行颜色可视化、花色苷组成、颜色参数的分析,探究发酵后添加不同的多酚类物质对赤霞珠干红葡萄酒颜色特征和花色苷含量的影响。

1.4 基本理化性质

酒样 pH 值用 pH 计测定。酒样总酸(以酒石酸计)、挥发酸(以醋酸计)、还原糖(以葡萄糖计)、游离 SO₂、总浸出物的含量、酒精度的测定参照文献[19-20],所有测定重复 3 次。

1.5 CIELAB 颜色参数与颜色可视化

采用基于 CIELAB 色空间的红葡萄酒颜色直观表征方法。使用 1 mm 比色皿,在紫外-可见分光光度计下测定 450、520、570、630 nm 处的吸光度,每个酒样重复 3 次。计算明度 L^* 、红绿颜色通道值 a^* 、黄蓝颜色通道值 b^* 、色度 C_{ab}^* 以及色调角 h_{ab} 并进行可视化^[21-22]。

1.6 花色苷组成与含量分析

使用高效液相色谱仪在 520 nm 处进行检测,对酒样花色苷组成与含量进行分析。进样前酒样经

0.22 μm 水系滤膜过滤。色谱条件为:LC Column 色谱柱(250 mm × 4.6 mm, 5 μm),柱温 35℃,进样体积 20 μL,流速 1.0 mL/min。以水、乙腈、甲酸混合物(体积比 32:4:1)作为流动相 A,水、乙腈、甲酸混合物(体积比 16:20:1)作为流动相 B。梯度洗脱程序:0~15 min,0~10% B;15~30 min,10%~20% B;30~45 min,20%~35% B;45~46 min,35%~100% B;50~51 min,100%~0 B。高效液相色谱结果分析依据保留时间与最大吸收波长,确定各峰代表的花色苷种类,以二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷为标准品,对酒样中的花色苷含量进行定量分析^[23],所有测定重复 3 次。

1.7 数据分析

结果以平均值 ± 标准差的形式表示,采用 IBM SPSS Statistics 22 进行数据统计分析,使用 ANOVA 方差分析检验差异显著性,Microsoft Excel 2016、Origin 2021 绘制图表。

2 结果与分析

2.1 发酵前添加多酚对赤霞珠干红葡萄酒颜色与花色苷的影响

发酵前添加多酚的各处理组与对照组酒样的基本理化指标如表 1 所示。挥发酸、游离 SO₂、还原糖、总浸出物的含量以及酒精度、pH 值均符合 GB/T 15037—2006 对干红葡萄酒的质量要求。

表 1 发酵前处理酒样的基本理化指标

Tab.1 Basic physical and chemical indexes of wine samples before fermentation

参数	CK	黄芩苷处理	绿原酸处理	没食子酸处理	天然色素 I 处理	天然色素 II 处理
pH 值	(3.36 ± 0.01) ^d	(3.55 ± 0.01) ^a	(3.54 ± 0.01) ^a	(3.54 ± 0.01) ^a	(3.43 ± 0.01) ^c	(3.49 ± 0.01) ^b
总酸质量浓度/(g·L ⁻¹)	(6.37 ± 0.03) ^c	(5.31 ± 0.04) ^c	(5.97 ± 0.05) ^d	(6.80 ± 0.07) ^a	(6.53 ± 0.04) ^b	(6.09 ± 0.09) ^d
挥发酸质量浓度/(g·L ⁻¹)	(0.12 ± 0.01) ^c	(0.21 ± 0.01) ^b	(0.26 ± 0.01) ^a	(0.20 ± 0.01) ^b	(0.18 ± 0.01) ^b	(0.25 ± 0.02) ^a
游离 SO ₂ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	(30.21 ± 0.01) ^c	(37.37 ± 0.88) ^b	(38.49 ± 0.70) ^{ab}	(39.73 ± 2.81) ^{ab}	(42.46 ± 0.35) ^a	(42.84 ± 0.53) ^a
还原糖质量浓度/(g·L ⁻¹)	(2.07 ± 0.04) ^d	(2.12 ± 0.01) ^d	(1.80 ± 0.01) ^e	(3.12 ± 0.01) ^a	(2.41 ± 0.06) ^c	(2.66 ± 0.04) ^b
酒精度/% vol	(10.15 ± 0.16) ^{bc}	(10.00 ± 0.04) ^c	(10.29 ± 0.04) ^b	(10.53 ± 0.04) ^a	(9.97 ± 0.01) ^c	(10.30 ± 0.05) ^b
总浸出物质量浓度/(g·L ⁻¹)	(40.65 ± 0.35) ^c	(38.15 ± 0.49) ^c	(40.95 ± 0.49) ^c	(39.35 ± 0.35) ^d	(42.20 ± 0.14) ^b	(43.65 ± 0.78) ^a

注:同一行的不同字母表示差异显著($P < 0.05$),下同。

2.1.1 CIELAB 颜色参数

在发酵前进行多酚处理酒样的 CIELAB 颜色参

数如表 2 所示。各处理组的 L^* 均降低,表明多酚处理使酒样明度降低,颜色加深; a^* 均增高,范围在

表 2 发酵前处理酒样的颜色参数

Tab.2 Color parameters of wine samples before fermentation

参数	CK	黄芩苷处理	绿原酸处理	没食子酸处理	天然色素 I 处理	天然色素 II 处理
L^*	(79.20 ± 0.10) ^a	(68.74 ± 0.08) ^c	(71.29 ± 0.37) ^b	(65.43 ± 0.16) ^d	(29.36 ± 0.18) ^f	(42.20 ± 0.41) ^e
a^*	(23.30 ± 0.04) ^c	(32.20 ± 0.02) ^c	(29.43 ± 0.03) ^d	(36.59 ± 0.14) ^b	(54.31 ± 0.11) ^a	(54.35 ± 0.22) ^a
b^*	(14.72 ± 0.08) ^d	(10.67 ± 0.06) ^f	(12.59 ± 0.04) ^c	(17.19 ± 0.03) ^c	(27.77 ± 0.09) ^a	(21.32 ± 0.02) ^b
C_{ab}^*	(27.55 ± 0.01) ^f	(33.92 ± 0.04) ^d	(32.01 ± 0.04) ^e	(40.43 ± 0.12) ^c	(61.00 ± 0.14) ^a	(58.39 ± 0.21) ^b
$h_{ab}/(^{\circ})$	(32.28 ± 0.19) ^a	(18.34 ± 0.08) ^f	(23.17 ± 0.04) ^d	(25.17 ± 0.13) ^c	(27.08 ± 0.03) ^b	(21.42 ± 0.06) ^e

23.30~54.35,可知发酵前添加多酚物质有利于葡萄酒红色色调的提高。 b^* 总体不高,范围在10.67~27.77,黄色色调比重较低,添加黄芩苷和绿原酸有利于减缓酒体黄化。处理组的色度 C_{ab}^* 均比CK组升高,各组差异显著。天然色素II和天然色素I处理组的 C_{ab}^* 分别为58.39和61.00,使酒体呈现了较强的颜色饱和度。色调角 h_{ab} 相比CK组降低,各组差异显著。 h_{ab} 值偏低,说明添加多酚有利于葡萄酒的颜色向紫红色发展。总体来看,添加这5种多酚物质均会使葡萄酒颜色加深,红色色调均有提升,天然色素II和天然色素I效果较好。

2.1.2 颜色可视化

在发酵前进行多酚处理酒样的彩度分布图和明度分布图如图1所示。由图1a可见,发酵前添加多酚物质有利于葡萄酒红色色调的提高,红色色调较重的是天然色素II和天然色素I处理组。由图1b可见,处理组酒样明度降低,并且天然色素I处理组颜色最深。在发酵前进行多酚处理酒样的葡萄酒特征颜色图如图2所示。用带有名称的圆斑表示各酒样,圆斑颜色由 L^* 、 a^* 、 b^* 共同决定,得出各酒样的特征颜色,也就是在自然白光、 10° 视角条件下观察到的葡萄酒颜色。由葡萄酒的特征颜色图更能直观看出,多酚处理都使葡萄酒颜色加深,红色色调加深,天然色素II和天然色素I处理组颜色深、色泽饱满、红色色调较重。

2.1.3 花色苷组成与含量

在发酵前进行多酚处理酒样的单体花色苷质量浓度如表3所示。通过对酒样进行液相色谱分析,共检测出9种单体花色苷,分别为5种基本花色苷:Dp3g(花翠素-3-O-葡萄糖苷)、Cy3g(花青素-3-O-葡萄糖苷)、Pt3g(甲基花翠素-3-O-葡萄糖苷)、Pn3g(甲基花青素-3-O-葡萄糖苷)、Mv3g(二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷),2种乙酰化花色苷:Pn3ag(甲基花青素-3-O-乙酰化-葡萄糖苷)、Mv3ag(二甲花翠素-3-

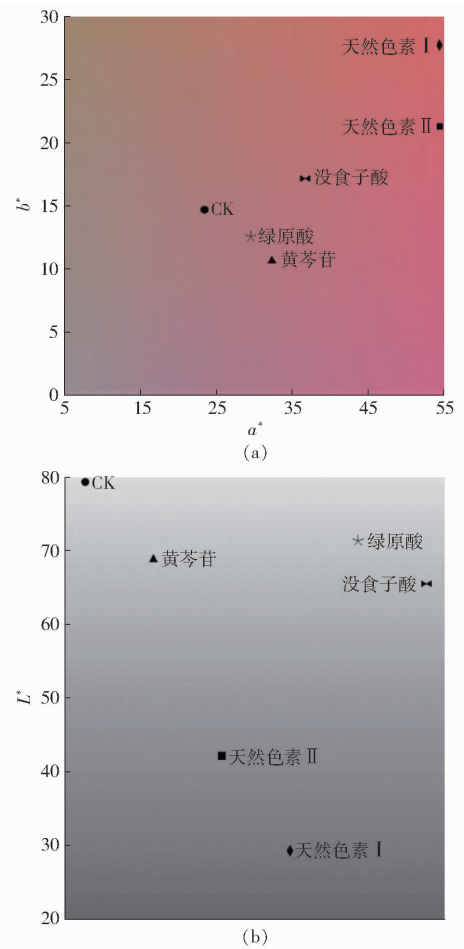


图1 发酵前处理酒样的彩度分布图和明度分布图
Fig.1 Color distribution and lightness distribution of wine samples before fermentation



图2 发酵前处理酒样的特征颜色图

Fig.2 Characteristic color of wine samples before fermentation

O-乙酰-葡萄糖苷),2种香豆酰化花色苷:Pn3cg(甲基花青素-3-O-香豆酰化-葡萄糖苷)、Mv3cg(二甲花翠素-3-O-香豆酰化-葡萄糖苷)。

表3 发酵前处理酒样的单体花色苷质量浓度

Tab.3 Concentration of anthocyanins in wine samples before fermentation

类别	CK	黄芩苷处理	绿原酸处理	没食子酸处理	天然色素I处理	天然色素II处理
Dp3g	(0.47 ± 0.35) ^b	(0.24 ± 0.01) ^b	(0.34 ± 0.21) ^b	(0.24 ± 0.01) ^b	(2.57 ± 0.31) ^a	(0.24 ± 0.01) ^b
Cy3g	(0.18 ± 0.01) ^b	(0.31 ± 0.01) ^a	(0.18 ± 0.01) ^b	(0.18 ± 0.01) ^b	(0.18 ± 0.01) ^b	(0.19 ± 0.02) ^b
Pt3g	(0.96 ± 1.07) ^d	(4.28 ± 0.04) ^b	(1.34 ± 0.05) ^d	(2.56 ± 0.01) ^c	(2.85 ± 0.23) ^c	(5.54 ± 0.26) ^a
Pn3g	(1.31 ± 0.01) ^d	(2.23 ± 0.11) ^b	(1.17 ± 0.04) ^d	(1.96 ± 0.06) ^c	(1.77 ± 0.02) ^c	(2.91 ± 0.18) ^a
Mv3g	(54.99 ± 1.12) ^d	(83.42 ± 2.47) ^b	(48.45 ± 0.76) ^e	(67.21 ± 0.07) ^e	(58.04 ± 0.63) ^d	(91.15 ± 2.85) ^a
Pn3ag	(2.95 ± 0.09) ^d	(4.44 ± 0.19) ^b	(2.64 ± 0.01) ^e	(3.68 ± 0.06) ^c	(3.69 ± 0.05) ^c	(4.90 ± 0.16) ^a
Mv3ag	(37.80 ± 0.82) ^d	(53.80 ± 1.56) ^b	(32.38 ± 0.58) ^e	(43.70 ± 0.58) ^c	(42.71 ± 0.57) ^c	(60.17 ± 1.54) ^a
Pn3cg	(0.76 ± 0.04) ^c	(0.98 ± 0.06) ^b	(0.72 ± 0.05) ^c	(0.99 ± 0.01) ^b	(0.94 ± 0.03) ^b	(1.27 ± 0.06) ^a
Mv3cg	(5.43 ± 0.35) ^d	(8.39 ± 0.54) ^b	(5.49 ± 0.39) ^d	(6.94 ± 0.20) ^c	(6.53 ± 0.19) ^{cd}	(10.94 ± 0.55) ^a

mg/L

由表3可知,在发酵前添加多酚物质并未改变葡萄酒中单体花色苷的组成,只影响其含量。其中Mv3g是5种基本花色苷中质量浓度最高的。对Pt3g和Pn3g的稳定最有效的多酚是天然色素II,分别是CK组的5.77倍和2.22倍。使Dp3g和Cy3g质量浓度提升最显著的辅色素分别是天然色素I和黄芩苷,是对照组的5.47、1.72倍。Cy3g质量浓度范围处于0.18~0.31 mg/L。共检测到4种酰化花色苷,由数据可得,Mv3ag质量浓度处于32.38~60.17 mg/L,远高于Pn3ag质量浓度(2.95~4.90 mg/L),各酒样的Mv3cg质量浓度在5.43~10.94 mg/L范围内,远高于Pn3cg质量浓度(0.72~

1.27 mg/L)。在乙酰化葡萄糖苷中,绿原酸处理使其质量浓度略有降低,其余处理均有提高,各组差异显著。除绿原酸处理使Pn3cg质量浓度降低5.26%外,多酚对香豆酰化葡萄糖苷的质量浓度增加都起到了正向作用。尤其是天然色素II处理组,表现出最显著的差异,酰化花色苷质量浓度是CK组的1.59~2.01倍。

2.2 发酵后添加多酚对赤霞珠干红葡萄酒颜色与花色苷的影响

对照组与发酵后添加多酚的处理组酒样的基本理化指标如表4所示,挥发酸、游离SO₂、总酸的含量、pH值均符合GB/T 15037—2006对干红葡萄酒的要求。

表4 发酵后处理酒样的基本理化指标

Tab.4 Basic physical and chemical indexes of wine samples after fermentation

参数	CK	黄芩苷处理	绿原酸处理	没食子酸处理	天然色素I处理	天然色素II处理
pH值	(3.84 ± 0.01) ^b	(3.76 ± 0.01) ^c	(3.83 ± 0.01) ^b	(3.73 ± 0.01) ^d	(3.84 ± 0.01) ^b	(3.97 ± 0.01) ^a
总酸质量浓度/(g·L ⁻¹)	(4.52 ± 0.06) ^c	(4.85 ± 0.05) ^d	(5.72 ± 0.04) ^a	(5.27 ± 0.02) ^b	(4.99 ± 0.07) ^c	(4.79 ± 0.05) ^d
挥发酸质量浓度/(g·L ⁻¹)	(0.49 ± 0.01) ^d	(0.52 ± 0.01) ^c	(0.40 ± 0.01) ^f	(0.48 ± 0.01) ^e	(0.62 ± 0.01) ^a	(0.55 ± 0.01) ^b
游离SO ₂ 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	(3.46 ± 0.35) ^c	(5.56 ± 0.17) ^b	(2.96 ± 0.35) ^c	(7.16 ± 0.35) ^a	(2.10 ± 0.17) ^d	(6.05 ± 0.52) ^b

2.2.1 CIELAB 颜色参数

在发酵后进行多酚处理酒样的CIELAB颜色参数如表5所示。在发酵后添加多酚的酒样,与CK组相比,明度L*均下降,各组差异显著。黄芩苷处理组L*最低,为51.93,对加深葡萄酒颜色效果最显著。黄芩苷和绿原酸处理组的a*降低,其余各组a*升高,各组差异显著。可知在发酵后添加天然色素I、天然色素II、没食子酸有利于葡萄酒红色色调的提升,添加天然色素I效果最好。

b*总体偏低,范围为5.58~12.75。天然色素I、天然色素II、没食子酸分别使酒体的C_{ab}*值增加8.86、5.21、2.1,有利于提高酒样的颜色饱和度。天然色素II和没食子酸处理组的色调角h_{ab}与CK组无显著性差异,在14.98°~16.46°之间。其余处理组h_{ab}增高,说明在发酵后添加多酚有利于葡萄酒向陈酿葡萄酒的砖红色发展。总体来看,添加5种多酚物质均会使葡萄酒颜色加深,天然色素I加强红色色调效果最好。

表5 发酵后处理酒样的颜色参数

Tab.5 Color parameters of wine samples after fermentation

参数	CK	黄芩苷处理	绿原酸处理	没食子酸处理	天然色素I处理	天然色素II处理
L*	(74.67 ± 0.23) ^a	(51.93 ± 0.36) ^f	(62.47 ± 0.12) ^d	(68.19 ± 0.12) ^b	(60.97 ± 0.14) ^e	(66.53 ± 0.04) ^c
a*	(20.83 ± 0.06) ^d	(17.72 ± 0.11) ^e	(7.00 ± 0.11) ^f	(22.71 ± 0.05) ^c	(27.63 ± 0.41) ^a	(25.68 ± 0.08) ^b
b*	(5.58 ± 0.60) ^e	(8.43 ± 0.03) ^b	(7.45 ± 0.33) ^c	(6.68 ± 0.05) ^d	(12.75 ± 0.15) ^a	(7.59 ± 0.01) ^c
C _{ab} *	(21.57 ± 0.10) ^d	(19.62 ± 0.11) ^e	(10.22 ± 0.31) ^f	(23.67 ± 0.03) ^c	(30.43 ± 0.31) ^a	(26.78 ± 0.08) ^b
h _{ab} /(°)	(14.98 ± 1.58) ^c	(25.45 ± 0.05) ^b	(46.74 ± 0.79) ^a	(16.39 ± 0.15) ^c	(24.78 ± 0.57) ^b	(16.46 ± 0.03) ^c

2.2.2 颜色可视化

在发酵后进行多酚处理酒样的彩度分布图和明度分布图如图3所示。由图3a可见,发酵前添加天然色素II、天然色素I、没食子酸有利于葡萄酒红色色调提高,红色色调最重的是天然色素I处理组。由图3b可见,处理组酒样明度降低,添加多酚物质会使葡萄酒颜色加深,黄芩苷处理组颜色最深。

在发酵后进行多酚处理酒样的葡萄酒特征颜色

图如图4所示。由图4能更直观看出,多酚物质均会使葡萄酒颜色加深,添加天然色素I、天然色素II、没食子酸能加强红色色调,各酒样颜色都偏黄,绿原酸处理组颜色已向茶色发展。天然色素I处理组红色色调较重,黄色色调轻,颜色效果最好。

2.2.3 花色苷组成与含量

在发酵后进行多酚处理酒样的单体花色苷含量如表6所示。使用高效液相色谱法对样品的花色苷种类和含量进行检测,共检测出9种花色苷物质,其

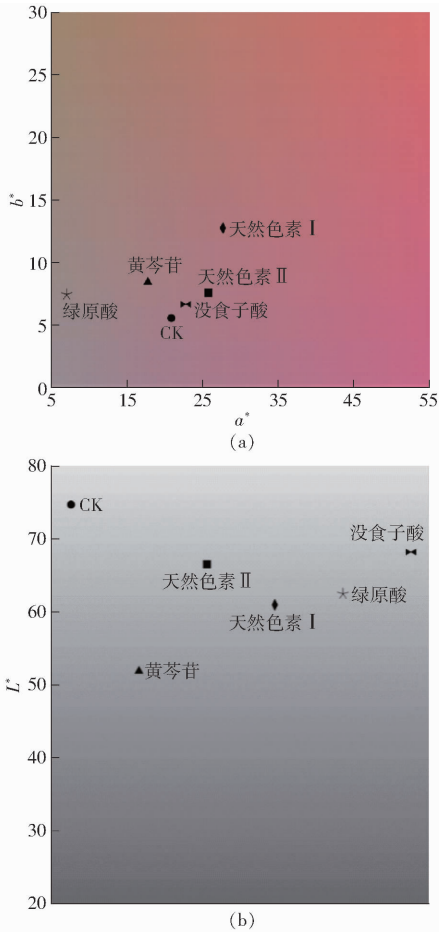


图3 发酵后处理酒样的彩度分布图和明度分布图

Fig. 3 Color distribution and lightness distribution of wine samples after fermentation



图4 发酵后处理酒样的特征颜色图

Fig. 4 Characteristic color of wine samples after fermentation

中包括 5 种基本花色苷和 4 种酰化花色苷。通过与 CK 组的比较发现,在发酵后添加多酚并没有对单体花色苷的组成产生影响。天然色素 I 是使基本花色苷质量浓度增高最显著的多酚,使 Dp3g 质量浓度增加 0.2 mg/L,使 Pt3g 质量浓度增加 0.52 mg/L,使 Pn3g 质量浓度增加 0.61 mg/L,使 Mv3g 质量浓度增加 1.79 mg/L。对 Pn3ag 和 Mv3ag 这 2 种乙酰化花色苷而言,在发酵后添加多酚都使其含量降低。除没食子酸处理组使 Pn3cg 质量浓度降低 0.02 mg/L 外,其余处理都使其增高。多酚对 Mv3cg 含量的影响情况与 Pn3cg 截然不同,除天然色素 I 处理组使 Mv3cg 质量浓度增高 0.15 mg/L 外,其余处理组都使其降低。天然色素 II 带来的减少量最大,比 CK 组降低 77.10%。

3 讨论

3.1 不同处理时期多酚对干红葡萄酒颜色的影响

在发酵前、后进行天然色素 I 处理后的酒样的 L^* 值差异最为显著,发酵后比发酵前升高 107.66%。说明在发酵后添加多酚物质其稳定性会

表 6 发酵后处理酒样的花色苷质量浓度

Tab. 6 Anthocyanins content of wine samples after fermentation

类别	CK	黄芩苷处理	绿原酸处理	没食子酸处理	天然色素 I 处理	天然色素 II 处理
Dp3g	(2.71 ± 0.10) ^a	(2.11 ± 0.16) ^b	(0.34 ± 0.01) ^c	(0.24 ± 0.08) ^c	(2.91 ± 0.15) ^a	(0.24 ± 0.00) ^c
Cy3g	(0.41 ± 0.13) ^a	(0.36 ± 0.05) ^a	(0.22 ± 0.01) ^a	(0.20 ± 0.15) ^a	(0.30 ± 0.01) ^a	(0.24 ± 0.08) ^a
Pt3g	(1.96 ± 0.05) ^b	(1.53 ± 0.08) ^c	(0.28 ± 0.03) ^d	(0.25 ± 0.07) ^d	(2.48 ± 0.03) ^a	(0.18 ± 0.03) ^d
Pn3g	(1.60 ± 0.16) ^b	(1.28 ± 0.18) ^b	(0.27 ± 0.04) ^c	(0.28 ± 0.06) ^c	(2.21 ± 0.01) ^a	(0.39 ± 0.09) ^c
Mv3g	(18.15 ± 0.48) ^a	(14.79 ± 0.62) ^b	(14.68 ± 0.45) ^b	(14.07 ± 0.11) ^b	(19.94 ± 0.14) ^a	(13.91 ± 0.57) ^b
Pn3ag	(0.88 ± 0.10) ^a	(0.64 ± 0.09) ^{ab}	(0.46 ± 0.09) ^{bc}	(0.23 ± 0.03) ^c	(0.84 ± 0.05) ^a	(0.21 ± 0.04) ^c
Mv3ag	(5.93 ± 0.04) ^a	(4.57 ± 0.04) ^b	(0.55 ± 0.09) ^c	(0.18 ± 0.03) ^d	(5.88 ± 0.17) ^a	(0.18 ± 0.03) ^d
Pn3cg	(0.25 ± 0.08) ^a	(0.56 ± 0.09) ^a	(0.30 ± 0.36) ^a	(0.23 ± 0.04) ^a	(0.33 ± 0.17) ^a	(0.26 ± 0.06) ^a
Mv3cg	(1.31 ± 0.02) ^a	(0.68 ± 0.02) ^b	(0.46 ± 0.06) ^c	(0.38 ± 0.02) ^c	(1.46 ± 0.08) ^a	(0.30 ± 0.04) ^c

受到影响,推测是因为此时花色苷已转变为结合态大分子,难以与多酚物质结合使其在酒中保持稳定状态,所以发酵后进行多酚处理的酒样的 L^* 值显著升高。在发酵前、后进行绿原酸处理后的酒样的 a^* 值差异最为显著,发酵后比发酵前降低 76.21%。天然色素 II 处理后的酒样的 b^* 值差异最为显著,发酵后比发酵前降低 64.40%。文献 [24] 研究表明,酒样表现出 a^* 升高, L^* 和 b^* 下降,推测其原因可能是辅色素和花色苷在辅色过

程中产生了增色效应和红移变化,因此提高了酒样的颜色品质。绿原酸处理后的酒样的 C_{ab}^* 值差异最为显著,发酵后比发酵前降低 68.07%。进行绿原酸处理后的酒样的 h_{ab} 值差异最为显著,发酵后比发酵前升高 101.73%,说明发酵后添加多酚物质为时已晚,酒体颜色已衰退,向瓦红色发展。相比而言,发酵前添加多酚物质对颜色品质的改善程度明显优于发酵后,天然色素 II 和天然色素 I 对颜色参数的改善程度最为显著。

3.2 不同处理时期多酚对干红葡萄酒花色苷的影响

在发酵前、后添加多酚物质并不改变葡萄酒中单体花色苷的组成,只影响其含量。发酵前添加多酚物质的酒样花色苷含量远高于发酵后添加,可知在发酵前添加多酚物质对稳定花色苷效果较好。除绿原酸外,在发酵前添加黄芩苷、天然色素Ⅱ、天然色素Ⅰ、没食子酸会使葡萄酒的基本花色苷、酰化花色苷含量升高,天然色素Ⅰ和天然色素Ⅱ效果最好。天然色素与葡萄酒中花色苷的结合可以称为自聚合辅色,可以把它视为由花色苷充当辅色素的分子间辅色,此机制类似于堆积类相互作用^[25]。然而,在发酵后添加多酚类物质的情况下,仅天然色素Ⅰ处理使葡萄酒的基本花色苷、酰化花色苷含量增高,是效果最理想的多酚,其余处理都带来一定程度的降低。发酵前添加多酚物质对花色苷含量的改善程度明显优于发酵后处理,发酵前添加多酚物质更有利于花色苷含量提高,这一研究结论与文献[26]的研究结果类似。在葡萄酒的发酵过程中,花色苷逐渐从游离状态转变为酰化、吡喃、聚合等大分子状态,不易与多酚类物质结合。游离花色苷含量随着葡萄酒的陈酿而逐渐

减少,导致葡萄酒失去了亮丽的颜色^[27]。因此,在发酵后添加多酚类物质的效果相比之下不明显。然而,随着陈酿的进行,辅色素可能逐渐在葡萄酒样品的颜色中发挥更重要的作用。研究表明,花色苷和多酚之间的非共价作用为形成共价键的第一步,进而产生新的花色苷衍生物以稳定颜色,这种类型的花色苷被认为具有更深的颜色^[28]。

4 结束语

在酒精发酵前和发酵后分别以添加黄芩苷、绿原酸、没食子酸为对照,探究添加天然色素对赤霞珠干红葡萄酒颜色与花色苷的影响。结果表明,在发酵前、后添加多酚物质的效果存在较大差别,在发酵前添加多酚物质明显有利于稳定花色苷含量,保持红葡萄酒的颜色。天然色素Ⅰ对葡萄酒颜色品质有较强的保护作用,是辅色效果较好的多酚物质。天然色素Ⅱ受添加时期等因素影响,辅色效果有待进一步研究。通过在发酵前添加天然色素Ⅰ可以有效地稳定红葡萄酒花色苷,提高红葡萄酒颜色品质和稳定性。这也为通过辅色作用提高红葡萄酒呈色品质和稳定性提供了新的参考。

参 考 文 献

- [1] 刘迪,张也,兰义宾,等. 干白葡萄酒瓶储过程香气物质变化及其与感官品质演变的相关性[J]. 中国食品学报, 2017, 17(4): 228-240.
LIU Di, ZHANG Ye, LAN Yibin, et al. Evolution of volatile compounds and sensory in bottled white wines and their correspondence[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(4): 228-240. (in Chinese)
- [2] 陶永胜,张莉. 不同种类红葡萄酒 CIELab 参数与花色苷化合物的相关分析[J]. 中国农业科学, 2010, 43(20): 4271-4277.
TAO Yongsheng, ZHANG Li. Correlation analysis of CIELab parameters and anthocyanidins of different red wine[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2010, 43(20): 4271-4277. (in Chinese)
- [3] BOULTON R. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: a critical review[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 2001, 52(2): 67-87.
- [4] 苗丽平,赵新节,韩爱芹,等. 红葡萄酒中花色苷的影响因素[J]. 酿酒科技, 2016(2): 40-46.
MIAO Liping, ZHAO Xinjie, HAN Aiqin, et al. The main influencing factors of anthocyanins in red wine[J]. Liquor-Making Science & Technology, 2016(2): 40-46. (in Chinese)
- [5] ROBINSON G M, ROBINSON R. A survey of anthocyanins. I[J]. Biochemical Journal, 1931, 25(5): 1687-1705.
- [6] ESCRIBANO-BAILON T M, SANTOS-BUELGA C. Anthocyanin copigmentation-evaluation, mechanisms and implications for the colour of red wines[J]. Organic Chemistry, 2012, 16(6): 715-723.
- [7] LI Yunkui, PREJANÒ M, TOSCANO M, et al. Oenin and quercetin copigmentation: highlights from density functional theory [J]. Frontiers in Chemistry, 2018, 6: 245.
- [8] LI Yunkui, PREJANÒ M, TOSCANO M, et al. Oenin/syringic acid copigmentation: insights from a theoretical study[J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7: 579.
- [9] 张波,祝霞,盛文军,等. 红葡萄酒中花色苷辅色化反应研究进展[J]. 中国农业科技导报, 2017, 19(8): 92-104.
ZHANG Bo, ZHU Xia, SHENG Wenjun, et al. Studies on copigmentation of anthocyanins in red wine [J]. Journal of Agricultural Science and Technology, 2017, 19(8): 92-104. (in Chinese)
- [10] 楼乐燕,岳阳,尹培,等. 单宁酸和绿原酸对杨梅花色苷的辅色作用[J]. 食品与发酵工业, 2018, 45(4): 74-80.
LOU Leyan, YUE Yang, YIN Pei, et al. Study on the copigmentation effects of tannic acid and chlorogenic acid on the anthocyanins of bayberry[J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 45(4): 74-80. (in Chinese)
- [11] TROUILLAS P, SANCHO-GARCIA J C, DE FREITAS V, et al. Stabilizing and modulating color by copigmentation: insights from theory and experiment[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(9): 4937-4982.

- [12] GÓMEZ-MÍGUEZ M, GONZÁLEZ-MANZANO S, ESCRIBANO-BAILÓN M T, et al. Influence of different phenolic copigments on the color of malvidin 3-glucoside[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(15): 5422 – 5429.
- [13] 唐柯, 倪高玉, 李记明, 等. 辅色素对葡萄酒单体花色苷及颜色的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(22): 54 – 59. TANG Ke, NI Gaoyu, LI Jiming, et al. Effect of co-pigment on monomeric anthocyanin and color of wine[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(22): 54 – 59. (in Chinese)
- [14] 苏帆. 酚酸辅色及微胶囊化对红肉苹果花色苷稳定性的影响[D]. 西安: 陕西师范大学, 2017. SU Fan. Research on effects of copigmentation with phenolic acid and microencapsulation on stability of anthocyanins in red-fleshed apple[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2017. (in Chinese)
- [15] 李杨, 闫世长, 齐宝坤, 等. 绿原酸改性黑芸豆蛋白抗氧化活性与乳化性能研究[J]. *农业机械学报*, 2020, 51(5): 356 – 362. LI Yang, YAN Shizhang, QI Baokun, et al. Emulsifying properties and antioxidant activities of black kidney bean protein modified by chlorogenic acid[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2020, 51(5): 356 – 362. (in Chinese)
- [16] 廖远东, 刘顺宇, 陈文田. 2种天然红色色素的稳定性及其在果汁饮料中的应用效果探析[J]. *饮料工业*, 2019, 22(6): 28 – 31. LIAO Yuandong, LIU Shunzi, CHEN Wentian. Analysis of stability of two natural red pigments and their application in fruit juice beverages[J]. *Beverage Industry*, 2019, 22(6): 28 – 31. (in Chinese)
- [17] 孙晓莎, 任顺成. 天然食用色素的研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2016, 37(18): 198 – 201. SUN Xiaosha, REN Shuncheng. Advances in natural food pigment[J]. *Food Research and Development*, 2016, 37(18): 198 – 201. (in Chinese)
- [18] 朱彤. 辅色素及甘露糖蛋白对蓝莓酒发酵过程中花色苷稳定性的比较研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2018. ZHU Tong. Comparison of anthocyanin stability during the fermentation of blueberry wine with copigment and mannoprotein [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2018. (in Chinese)
- [19] 李运奎, 汪兴杰, 靳国杰, 等. 爱格丽干白葡萄酒发酵过程中典型乙酸酯的生成动力学[J]. *农业机械学报*, 2018, 49(8): 360 – 367. LI Yunkui, WANG Xingjie, JIN Guojie, et al. Kinetic feature for acetate esters production during Ecolly dry white wine fermentation[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2018, 49(8): 360 – 367. (in Chinese)
- [20] 高升, 王巧华, 施行, 等. 便携式红提葡萄多品质可见/近红外检测仪设计与试验[J]. *农业机械学报*, 2021, 52(2): 308 – 319. GAO Sheng, WANG Qiaohua, SHI Hang, et al. Design and test of portable red globe grape extraction multi-quality visible/near infrared detector[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2021, 52(2): 308 – 319. (in Chinese)
- [21] 李运奎, 韩富亮, 张予林, 等. 基于CIELAB色空间的红葡萄酒颜色直观表征[J]. *农业机械学报*, 2017, 48(6): 296 – 301. LI Yunkui, HAN Fuliang, ZHANG Yulin, et al. Visualization for representation of red wine color based on CIELAB color space[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2017, 48(6): 296 – 301. (in Chinese)
- [22] 吴璐璐, 范舒悦, 张煜, 等. 不同产区陈酿干红葡萄酒花色苷与颜色相关性分析[J]. *中外葡萄与葡萄酒*, 2022(2): 1 – 7. WU Lulu, FAN Shuyue, ZHANG Yu, et al. Correlation between anthocyanins and color of aging red wines from different regions of China[J]. *Sino-overseas Grapevine & Wine*, 2022(2): 1 – 7. (in Chinese)
- [23] 刘杨洁, 白晓璇, 吴璐璐, 等. 体外模拟人肠道微生物对葡萄酒花色苷稳定性的影响[J]. *食品科学技术学报*, 2020, 38(6): 55 – 61. LIU Yangjie, BAI Xiaoxuan, WU Lulu, et al. Effects of human gut microflora on stability of wine anthocyanins in vitro[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2020, 38(6): 55 – 61. (in Chinese)
- [24] ZHANG Xinke, HE Fei, ZHANG Bo, et al. The effect of prefermentative addition of gallic acid and ellagic acid on the red wine color, copigmentation and phenolic profiles during wine aging[J]. *Food Research International*, 2018, 106(7): 568 – 579.
- [25] 赵旭, 张欣珂, 陈新军, 等. 葡萄酒中的酚类物质 II: 辅色效应与生物活性研究进展[J]. *食品科学*, 2019, 40(17): 284 – 294. ZHAO Xu, ZHANG Xinke, CHEN Xinjun, et al. Phenolics in wines II: progress in research on copigmentation and bioactivities[J]. *Food Science*, 2019, 40(17): 284 – 294. (in Chinese)
- [26] ALCALDE-EON C, BOIDO E, CARRAU F, et al. Pigment profiles in monovarietal wines produced in uruguay[J]. *American Journal of Enology and Viticulture*, 2006, 57(4): 449.
- [27] XUE Zhendan, ZHANG Qingan, WANG Tingting. Co-pigmentation of caffeic acid and catechin on wine color and the effect of ultrasound in model wine solutions[J]. *Journal of AOAC International*, 2021, 104(6): 1703 – 1709.
- [28] HAKANSSON A E, PARDON K, HAYASAKA Y, et al. Structures and colour properties of new red wine pigments[J]. *Tetrahedron Letters*, 2003, 44(26): 4887 – 4891.