

文章编号:2095-6002(2013)06-0036-05

引用格式:李维新,郭艳波,何志刚,等. 贮藏条件对刺葡萄酒主要黄酮类物质的影响. 食品科学技术学报,2013,31(6):36-40.

LI Wei-xin, GUO Yan-bo, HE Zhi-gang, et al. Effects of storage conditions on flavonoids in brier grape wine. Journal of Food Science and Technology, 2013,31(6):36-40.

贮藏条件对刺葡萄酒主要黄酮类物质的影响

李维新^{1,2}, 郭艳波^{1,2}, 何志刚^{1,2,*}, 林晓姿^{1,2}, 魏巍^{1,2},
任香芸^{1,2}, 梁璋成^{1,2}

(1. 福建省农业科学院 农业工程技术研究所, 福建 福州 350003;

2. 福建省农业科学院 农产品加工研究中心, 福建 福州 350013)

摘 要:研究了不同的贮藏条件下,刺葡萄酒在贮藏期间主要黄酮类物质的变化. 实验结果表明:随贮藏时间的延长,刺葡萄酒中的主要黄酮类物质逐渐降低,适量的游离 SO_2 、低温和满罐贮藏可以减缓游离花色苷、原花青素、总类黄酮含量的下降;游离 SO_2 为 40 mg/L、贮藏温度为 16 $^{\circ}\text{C}$ 、满罐贮藏 12 个月的刺葡萄酒,其游离花色苷、原花青素、总类黄酮的保存率分别为 99.31%,76.50%,92.12%.

关键词:刺葡萄酒;贮藏条件;游离花色苷;原花青素;总类黄酮

中图分类号:TS201;TS262.6

文献标志码:A

花色苷、花青素是红葡萄酒中重要的呈色物质,它们不仅影响葡萄酒的颜色和口感,还能在酒体中发挥重要的抗氧化作用,如清除自由基和螯合金属离子等^[1-3]. 在葡萄酒贮藏过程中,酒体中的花色苷、原花青素等黄酮类物质会发生辅色作用、环加成、氧化、聚合等多种复杂反应而降解^[4-5],葡萄酒中的 SO_2 含量、pH 值、贮藏温度、光照、氧等都会影响黄酮类物质的变化. 游离花色苷在贮藏期间会转变成更稳定的低聚体和多聚化合物,还可产生如花色素-丙酮酸、花色素-乙烯基苯酚等的缩合反应,且温度和溶解氧对这些反应起到重要影响^[4-5];原花青素可以吸收氧而防止葡萄酒中其他成分氧化,与硫醇或其他含硫化合物结合;与糖类结合而降低涩感,提高酒体醇厚感和骨架感等^[6-7]. SO_2 在葡萄酒中具有抗氧化和抑菌作用,它能够参与酒体中的许多氧化反应,如阻止酒体中的 H_2O_2 和乙醛参与游离花色苷和丹宁的缩合反应,参与乙醛、酸、酮酸以及游离花色苷的结合等^[8-9],因此适量的 SO_2 能

防止葡萄酒中多酚类物质的氧化.

葡萄酒中花色苷和花青素等黄酮类物质的含量随陈酿时间的延长而降低,由于花色苷和花青素的减少,导致葡萄酒颜色丧失,抗氧化能力减弱,从而影响了葡萄酒的质量和风味^[10]. 因此如何控制葡萄酒在贮藏过程中黄酮类物质的损耗,对提高葡萄酒的品质有着重要意义. 本研究以刺葡萄酒为原料,考察不同的贮藏温度、装瓶量、葡萄酒中 SO_2 含量等对贮藏期间葡萄酒中游离花色苷、原花青素、总类黄酮等物质含量的影响,以期对葡萄酒贮藏过程的质量控制、减少葡萄酒中抗氧化活性物质在贮藏期间的损失、提高葡萄酒的质量等方面提供科学依据和理论指导.

1 材料与方法

1.1 实验材料与试剂

刺葡萄酒,福建南国刺葡萄酿酒有限公司提供. 氯化钠、醋酸、醋酸钠、甲醇、盐酸、正丁醇、乙醇、

收稿日期:2013-05-28

基金项目:福建省公益类科研院属专项项目(2011R1017-1).

作者简介:李维新,男,副研究员,博士,主要从事食品发酵方面的研究;

*何志刚,男,研究员. 主要从事农产品贮藏与加工方面的研究. 通讯作者.

乙酸乙酯、二甲基亚砷均为分析纯。原花青素标样,四川维克奇生物科技有限公司,纯度 $UV \geq 95\%$;芦丁标样,国药集团化学试剂有限公司,纯度 $UV \geq 95\%$ 。

pH 值为 1.0 的缓冲液配制。准确称取 1.86 g KCl 用适量蒸馏水溶解,然后加入蒸馏水约至 980 mL,用盐酸溶液调 pH 值为 1.0 ± 0.1 ,定容至 1 L;

pH 值为 4.5 的缓冲液配制。准确称取 54.43 g 三水醋酸钠用适量蒸馏水溶解,然后加入蒸馏水约至 960 mL,用盐酸溶液调 pH 值为 4.5 ± 0.1 ,定容至 1 L;

盐酸-正丁醇溶液:盐酸与正丁醇按 95:5 的体积比混合。

1.2 主要仪器与设备

岛津 UV-1750 型紫外可见分光光度计,日本岛津公司;NJG-060-121115 型旋转蒸发器,上海申生科技有限公司。

1.3 检测方法

1.3.1 葡萄酒中游离花色苷含量的测定

葡萄酒中游离花色苷含量的测定方法参考赵权^[10]、霍琳琳^[11]的方法,略为修改。

刺葡萄酒样分别用 pH 值为 1.0 的 HCl-NaCl 缓冲液和 pH 值为 4.5 的 HAc-NaAc 的缓冲液稀释 50 倍,然后分别在最大吸收波长处和 700 nm 处测定吸光度。以蒸馏水作对照,用 700 nm 来消除样液混浊的影响。吸光值 A 通过式(1)计算。

$$A = (A_{\max} - A_{700})_{pH1.0} - (A_{\max} - A_{700})_{pH4.5} \quad (1)$$

游离花色苷含量用矢车菊素-3-葡萄糖苷 (CGE)表示,并通过式(2)计算。

$$CGE = (A \times M_w \times DF \times 1\,000) / (\varepsilon \times 1) \quad (2)$$

其中: M_w ,矢车菊素-3-葡萄糖苷的相对分子质量(449.6); DF ,稀释倍数; ε ,摩尔吸光系数(29600)。

1.3.2 葡萄酒中原花青素含量的测定

葡萄酒中原花青素含量的测定方法参考吴巍^[12]等方法。

1.3.3 葡萄酒中总类黄酮含量的测定

葡萄酒中总类黄酮含量的测定方法参考许钢^[13]的方法。

1.3.4 葡萄酒中游离 SO₂ 的测定

葡萄酒中游离 SO₂ 的测定方法参考葡萄酒果酒通用试验方法 (GB/T 15038—1994)。

1.4 实验方法

以澄清的刺葡萄新酒为原料,分装于 250 mL 的玻璃瓶中,密闭,设置不同的方式避光贮藏。

1)葡萄酒装罐量为 100% (预留 1~2 mm 顶隙

度,下同),并控制游离 SO₂ 质量浓度为 40 mg/L,贮藏温度为:16,20,24,28 ℃,温度波动为 $\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C}$ (下同)。

2)贮藏温度为 20 ℃,游离 SO₂ 为 40 mg/L,设置装罐量为 100%,80% 和 60%。

3)贮藏温度为 20 ℃,装罐量为 100%,设置游离 SO₂ 为 10,20,40,60 mg/L。

每 3 个月检测一次不同处理水平的葡萄酒体游离花色苷、原花青素、总类黄酮含量,所有处理重复 3 次。

1.5 数据分析

使用 DPS7.05 分析软件对数据进行显著性检验,各处理平均数间的多重比较采用 Duncan 新复极差法,差异显著水平为 $\alpha = 0.05$,极显著水平为 $\alpha = 0.01$ 。

2 结果与分析

2.1 贮藏温度对刺葡萄酒主要黄酮类物质的影响

图 1 至图 3 为贮藏温度对刺葡萄酒中游离花色苷、原花青素、总类黄酮含量的影响结果。

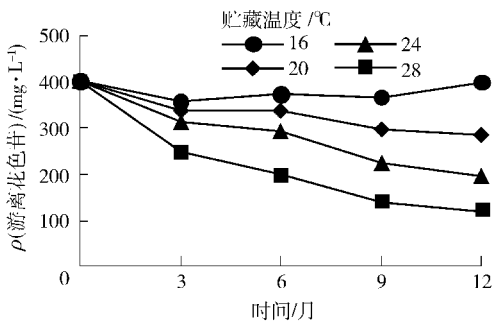


图 1 温度对刺葡萄酒中游离花色苷含量的影响

Fig.1 Effects of temperature on free monomeric anthocyanins contents in brier wine

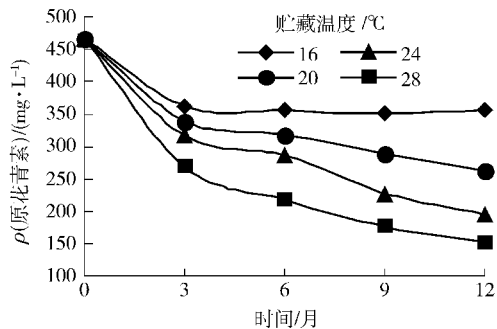


图 2 温度对刺葡萄酒中原花青素含量的影响

Fig.2 Effects of temperature on procyanidine contents in brier wine

由图 1 至图 3 可见,刺葡萄酒中主要多酚类物质的含量随贮藏时间的延长而缓慢下降,但低温能

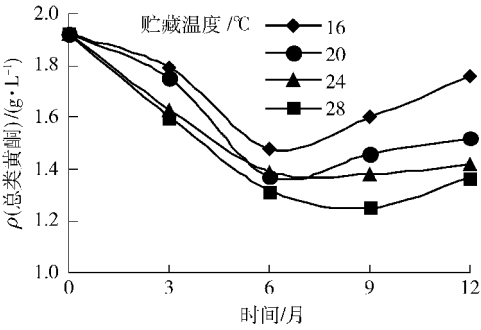


图3 温度对刺葡萄酒中总类黄酮含量的影响
Fig.3 Effects of temperature on total flavonoid contents in brier wine

显著抑制游离花色苷、原花青素和总类黄酮含量的减少,贮藏温度越高,其下降幅度越大. 在 16℃、贮藏 12 个月,游离花色苷、原花青素和总类黄酮的保存率分别达到 99.31%,76.56% 和 92.12%,而 28℃贮藏的则仅为 29.49%,32.69% 和 71.50%. 总类黄酮类含量在贮藏 12 个月期间总体呈下降趋势,但在贮藏 6~12 个月时略有回升,这可能与花色苷-单宁等化合物的解聚有关.

2.2 装瓶量对刺葡萄酒贮藏期间多酚类物质的影响

装瓶量对刺葡萄酒贮藏期间游离花色苷、原花青素、总类黄酮含量的影响见图 4 至图 6. 由图 4 至图 6 可见,葡萄酒在贮藏期间因灌装、分装等原因会导致装罐不满,罐中会存在大量的氧气而使葡萄酒被氧化,从而导致黄酮类物质的损耗. 刺葡萄酒在整个贮藏阶段,装罐量为 100% 的处理酒体中游离花色苷、原花青素和总类黄酮类物质的含量均比其他两个处理的高,80% 和 60% 装罐量葡萄酒中 3 类物质的变化之间差异不显著($P>0.05$). 在整个贮藏期间总类黄酮含量总体呈下降趋势,但满罐贮藏的葡萄酒在贮藏的第 6~9 个月,酒体中总类黄酮类物质含量略有回升,第 9 个月后又缓慢降低;80% 和 60% 装罐量的葡萄酒在第 9~12 个月,总类黄酮含量才有回升现象,但总体都比 100% 装罐量的要低(图 6). 试验结果表明满罐贮藏可以抑制葡萄酒中游离花色苷、原花青素和总类黄酮类物质的减少.

2.3 起始 SO₂ 含量对刺葡萄酒黄酮类物质的影响

起始 SO₂ 含量对刺葡萄酒中游离花色苷、原花青素、总类黄酮含量的影响结果见图 7 至图 9. SO₂ 在葡萄酒加工中具有抗氧化、杀菌,促进澄清等多种作用,是葡萄酒酿造工艺中不可替代的添加剂. 由图 7 至图 9 可以看出,游离 SO₂ 为 40 mg/L 酒体中的游离花色苷、原花青素和总类黄酮的含量始终处

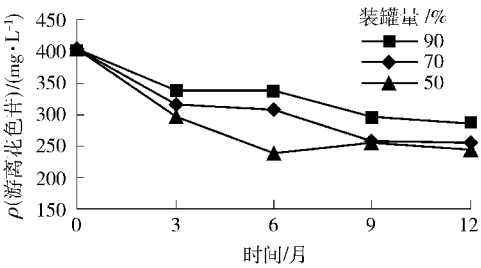


图4 装罐量对刺葡萄酒中游离花色苷含量的影响
Fig.4 Effects of tank-filled contents on free monomeric anthocyanins contents in brier wine

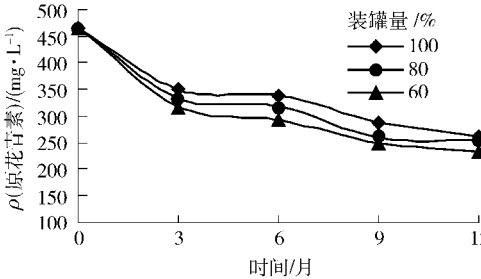


图5 装罐量对刺葡萄酒中原花青素含量的影响
Fig.5 Effects of tank-filled on procyanidine contents in brier wine

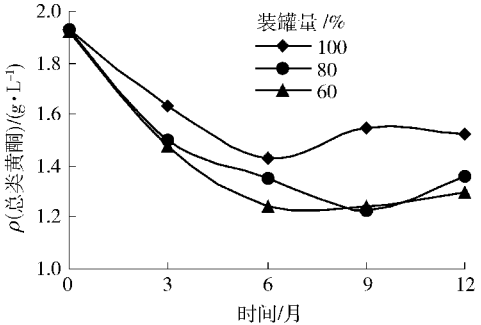


图6 装罐量对刺葡萄酒中总类黄酮含量的影响
Fig.6 Effects of tank-filled contents on total flavonoid contents in brier wine

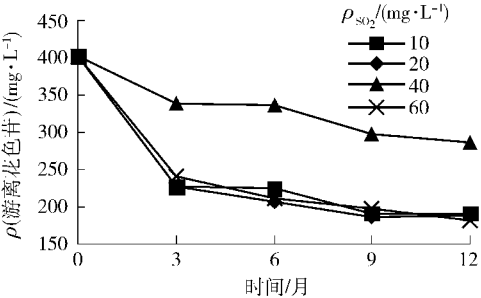
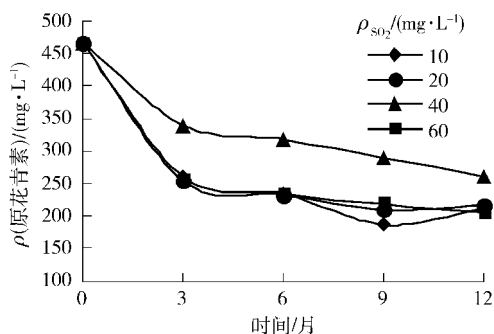
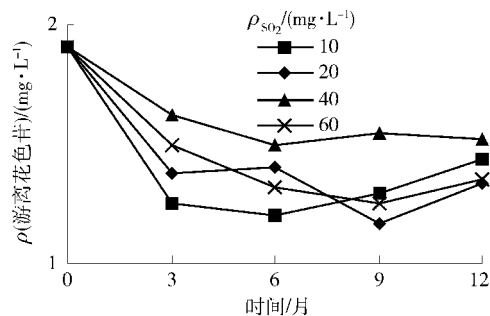


图7 起始 SO₂ 对刺葡萄酒中游离花色苷含量的影响
Fig.7 Effects of SO₂ contents on free monomeric anthocyanins contents in brier wine

于最高水平,贮藏 12 个月其变化趋势与其他实验组

图8 起始 SO_2 对刺葡萄酒中原花青素含量的影响Fig. 8 Effects of SO_2 on procyanidine contents in brier wine图9 起始 SO_2 对刺葡萄酒中总类黄酮含量的影响Fig. 9 Effects of SO_2 contents on total flavonoid contents in brier wine

的变化趋势有极显著差异 ($P < 0.01$), 而其他3个处理直接差异不显著 ($P > 0.05$). 实验结果表明游离 SO_2 含量偏低或偏高均不利于游离花色苷、原花青素及总类黄酮物质的保存, 刺葡萄酒贮藏前酒体中适宜的添加量为 40 mg/L .

3 结果与讨论

刺葡萄酒中的黄酮类物质在贮藏期间, 随贮藏时间的延长而逐渐降低, 低温、满罐和适量的 SO_2 贮藏可以减缓花色苷、原花青素、总类黄酮等多酚类物质的下降. 游离花色苷等黄酮类物质的氧化反应、缩合反应等均与贮藏温度和酒中的溶氧量有关, 温度升高和溶氧量增加, 都会加速黄酮类物质的分解、聚合或缩合反应, 进而导致该类物质的含量减少^[14-15]. 因而较低的贮藏温度对葡萄酒黄酮类物质的保存有利, 考虑到贮藏成本等因素, 葡萄酒在 $16 \sim 18^\circ\text{C}$ 贮藏是比较合适的. 单宁类物质是葡萄酒在贮藏过程中色素聚合的主要反应物, 酒体中游离花色苷会与单宁形成花色苷-单宁复合物及以乙基连接的单宁-花色苷缩合物^[16]. 游离花色苷能与葡萄酒中的其他多酚构成辅色素, 辅色素包括大量结

构不相关的物质如类黄酮和非类黄酮、氨基酸、有机酸等, 贮藏期间葡萄酒颜色的稳定性与花色苷和其他酚类物质形成的聚合物有着密切的关系, 特别是游离花色苷和黄烷-3-醇, 通过辅色作用形成稳定的聚合物^[17-18]. 本实验的所有处理中, 在贮藏一段时间后, 葡萄酒中的总类黄酮含量均呈一定的回升现象, 这可能是花色苷-单宁化合物解聚从而导致酒体中的总类黄酮含量增加的缘故^[19].

葡萄酒的游离 SO_2 具有抑菌、抗氧化的作用, 且可和酒体中的乙醛、糖、酮酸及游离花色苷结合, SO_2 与游离花色苷的结合会形成无色的不稳定化合物^[9,20], Devatine 等^[21] 研究发现, SO_2 对于酒体中由聚合反应生成的原花青素及稳定的聚合色素的含量变化均有显著影响, 且无论在氧气是否存在的情况下, 添加 SO_2 酒体中的聚合色素含量均逐渐降低, 即在 SO_2 存在的情况下, 酒体中的聚合色素的生成受到抑制. 这也表明 SO_2 对多酚类物质的含量影响具有双重效应, 即浓度较高时, 加速与原花青素和花色苷的结合和降低它们的含量; 浓度较低时其抗氧化的能力减弱, 黄酮类物质因氧化而损耗. 本实验结果表明, 刺葡萄酒贮藏期间其游离 SO_2 维持在 40 mg/L 时, 有利于黄酮类物质的保存.

参考文献:

- [1] Hernandez T, Estrella I, Carlavilla D, et al. Phenolic compounds in red wine subjected to industrial malolactic fermentation and ageing on lees [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006 (563): 116 - 125.
- [2] Puertolas E, Saldana G, Condom S, et al. Evolution of polyphenolic compounds in grapes processed by pulsed electric fields red wine from Cabernet Sauvignon during ageing in bottle [J]. *Food Chemistry*, 2010 (119): 1063 - 1070.
- [3] Monagas M, Gomez-Cordoves C, Bartolome B. Evolution of the phenolic content of red wines from *Vitis vinifera* L. during ageing in bottle [J]. *Food Chemistry*, 2006, 95: 405 - 412.
- [4] Recamales A F, Sayago A, Gonzalez-Miret M L, et al. The effect of time and storage conditions on the phenolic composition and colour of white wine [J]. *Food Research International*, 2006 (39): 220 - 229.
- [5] Cejudo-Bastante M J, Hermosin-Gutierrez I, Perez-Coello M S. Micro-oxygenation and oak chip treatments of red wines: effects on colour-related phenolics, volatile compo-

- sition and sensory characteristics [J]. Food Chemistry, (124):727-737.
- [6] 李永山,张军翔,郝笑云. 葡萄酒贮藏过程中溶解氧变化研究[J]. 食品与机械,2011(6):64-66.
- [7] Garcia-Falcon M S, Perez-Lamela C, Martinez-Carballo E, et al. Determination of phenolic compounds in wines; Influence of bottle storage of young red wines on their evolution[J]. Food Chemistry,2007(105):248-259.
- [8] Garcia-Ruiz A, Bartolome B, Martinez-Rodriguez A J, et al. Potential of phenolic compounds for controlling lactic acid bacteria growth in wine[J]. Food Control,2008(19):835-841.
- [9] 郭安鹊. 葡萄酒氧化褐变的机制及二氧化硫抗氧化替代物的研究[D]. 杨凌:西北农林科技大学,2007.
- [10] 赵权. 葡萄糖氧化酶对山葡萄酒陈酿过程花色苷含量的影响[J]. 中国农学通报, 2012(9):254-258.
- [11] 霍琳琳,苏平,吕英华. 分光光度法测定桑葚总花色苷含量的研究[J]. 酿造,2005(4):88-89.
- [12] 吴巍,程秀凤. 葡萄酒中原花青素的测定[J]. 食品研究与开发,2011(11):102-103.
- [13] 许钢. 苦荞麦黄酮提取最佳条件及抗氧化研究[J]. 中国食品学报,2008(3):78-83.
- [14] Kwiatkowski M, Skouroumounis G, Lattey K, et al. The impact of closures, including screw cap with three different headspace volumes on the composition, colour and sensory properties of a cabernet sauvignon wine during two years' storage[J]. Australian Journal of Grape and Wine Research,2007(13):81-94.
- [15] Guerrero R F, Puertas B, Jimenez M J, et al. Monitoring the process to obtain red wine enriched in resveratrol and piceatannol without quality loss[J]. Food Chemistry,2010(122):195-202.
- [16] 崔向云. 贮藏方式对葡萄酒聚合色素呈色和变化的影响[D]. 北京:中国农业大学,2010.
- [17] Gomez-Plaza E, Cano-Lopez M. A review on micro-oxygenation of red wines: claims, benefits and the underlying chemistry[J]. Food Chemistry,2011(125):1131-1140.
- [18] Kallithralca S, Salacha M I, Tzourou I. Changes in phenolic composition: accelerated and antioxidant activity of white wine during bottle storage browning test versus bottle storage[J]. Food Chemistry,2009(113):500-505.
- [19] Torchio F, Segade S R, Gerbi V, et al. Changes in chromatic characteristics and phenolic composition during winemaking and shelf-life of two types of red sweet sparkling wines [J]. Food Research International,2011(44):729-738.
- [20] 王华,李华,郭安鹊. 二氧化硫在红葡萄酒中的抗氧化性研究[J]. 中国食品添加剂,2003(5):31-35.
- [21] Devatine A, Chiciuc A, Poupot C, et al. Micro-oxygenation of wine in presence of dissolved carbon dioxide[J]. Chemical Engineering Science,2007(62):4579-4588.

Effects of Storage Conditions on Flavonoids in Brier Grape Wine

LI Wei-xin^{1,2}, GUO Yan-bo^{1,2}, HE Zhi-gang^{1,2}, LIN Xiao-zi^{1,2}, WEI Wei^{1,2},
REN Xiang-yun^{1,2}, LIANG Zhang-cheng^{1,2}

(1. Institute of Agricultural Engineering Technology, Fujian Academy of Agriculture Sciences, Fuzhou 350003, China;
2. Agricultural Products Storage and Process Research Centre, Fujian Academy of Agriculture Sciences,
Fuzhou 350013, China)

Abstract: The change of flavonoids in brier grape wine during the storage under different conditions were studied and the results showed that main flavonoids in brier grape wine decreased with the storage time prolonged. Proper free sulfur dioxide, lower temperature, and full tank storage could prevent the decreasing of free anthocyanin, procyanidine, and total flavonoids. Under the conditions of 40 mg/L free sulfur dioxide and full tank stored at 16 °C for twelve months, the preserving rates of free anthocyanin, procyanidine, and total flavonoids were 99.31%, 76.50%, and 92.12%, respectively.

Key words: brier grape wine; storage condition; free anthocyanin; procyanidine; total flavonoids

(责任编辑:叶红波)