

## 不同年份干红葡萄酒单宁结构特性与涩感强度的关系

李雨宇<sup>1</sup>, 杨佳荟<sup>1</sup>, 袁春龙<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup>西北农林科技大学葡萄酒学院 陕西杨凌 712100

<sup>2</sup>西北农林科技大学宁夏贺兰山东麓葡萄酒试验示范站 宁夏永宁 750104)

**摘要** 为探究不同年份干红葡萄酒单宁的含量和结构与涩感强度之间的关系,以内蒙古产区不同年份的赤霞珠和蛇龙珠葡萄酒为材料,测定其总单宁、游离态黄烷-3-醇单体含量及缩合单宁结构组分,并对涩感强度进行评价。结果表明:新酒的总单宁含量和游离态黄烷-3-醇单体总量均高于陈酿酒,且新酒的儿茶素和表儿茶素没食子酸酯含量较高,陈酿酒的表儿茶素和鞣酸儿茶素含量较高。在缩合单宁的结构特性中,新酒的原花青素占比较高,陈酿酒的原翠雀素占比较高,且陈酿 8~9 年酒样的单宁结构趋于稳定。葡萄酒中各组分与涩感强度间的主成分分析表明:总单宁、平均聚合度、单体表儿茶素没食子酸酯、延伸单元表儿茶素、表儿茶素没食子酸酯及没食子酰化程度对涩感影响较大,总酸、pH 值、酒度、总酚、花色苷及游离态单体对涩感影响则较小。

**关键词** 葡萄酒; 陈酿; 新酒; 缩合单宁; 涩感强度

**文章编号** 1009-7848(2022)08-0308-08 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2022.08.033

葡萄酒中的单宁是一类由非常活跃的基本分子通过缩合或聚合作用形成的酚类化合物<sup>[1]</sup>。根据单宁化学结构的不同,可将其分为 2 类:一类是来自于葡萄浆果中的缩合单宁;另一类是来自于橡木桶中的水解单宁。其中,缩合单宁又称原花青素,是由黄烷-3-醇单体通过 C-C 键缩合而成的低聚物或多聚物。这些单体在葡萄皮和葡萄籽中的存在略有不同,籽中的缩合单宁主要由(+)-儿茶素(Catechin, C)、(-)-表儿茶素(Epicatechin, EC)和(-)-表儿茶素没食子酸酯(Epicatechin gallate, ECG)组成<sup>[2]</sup>,而果皮中的缩合单宁主要有(+)-鞣酸儿茶素(Gallocatechin, GC)、(-)-表儿茶素(Epigallocatechin, EGC)和(-)-表儿茶素没食子酸酯(Epigallocatechin gallate, EGCG)<sup>[3]</sup>。

不同的结构单元对葡萄酒的涩感影响存在差异,如表儿茶素的涩感较儿茶素强,在口腔中持续的时间更久<sup>[4]</sup>。Scharbert 等<sup>[5]</sup>研究发现,与其它黄烷-3-醇单体相比,人们似乎对表儿茶素没食子酸酯的感官阈值较低。研究表明,没食子酰基的存

在会增加酒的涩感,在延伸亚基较高比例的表儿茶素和末端亚基中较高比例的鞣酸儿茶素均会增加酒的涩感,且延伸亚基和末端亚基中的表儿茶素含量与涩感负相关<sup>[6]</sup>。除单宁的结构组成及其立体化学会影响葡萄酒的涩感外,单宁的聚合度也是影响涩感的关键因素,单宁的涩感强度随着聚合度的增加而显著增加,并且单宁的聚合度越高,疏水基团越多,单宁和蛋白质之间的结合亲和力越高,涩感就越强<sup>[7]</sup>。此外,葡萄酒中的涩感强度与单宁含量间也呈显著正相关<sup>[8]</sup>。

目前,对单宁结构的测定,通常是以其分离纯化后产物的结构单元组成、末端单元和延伸单元组成、连接方式及平均聚合度等的研究为主,常用的分析方法有色谱技术、质谱技术、核磁共振技术及各种分析方法的联用等。其中,色谱技术因操作简便、数据准确等优点,而广泛用于植物单宁的结构分析中,如凝胶渗透色谱常用于单宁分子质量的测定<sup>[9]</sup>,而高效液相色谱可用于单宁纯度<sup>[10]</sup>、聚合度<sup>[11]</sup>、含量<sup>[9]</sup>等的检测,以及与质谱联用以分析单宁的结构类型<sup>[12]</sup>。李辉等<sup>[13]</sup>利用超高效液相色谱-电喷雾多级质谱(UHPLC-ESI-MS)测定葡萄酒中游离态 C、EC、EGC 单体及二聚体、三聚体含量,通过对酒样的感官评价,建立酚类物质与涩感间的相关关系。Chira 等<sup>[14]</sup>利用高效液相色谱测定不同年份赤霞珠葡萄酒的单宁含量、平均聚合度、

**收稿日期:** 2021-08-21

**基金项目:** 国家重点研发计划项目(2019YFD1002500-04);  
陕西省重点产业创新链(群)-农业领域  
(2020ZDLNY05-05)

**作者简介:** 李雨宇(1995—),女,硕士生

**通信作者:** 袁春龙 E-mail: yuanchl69@nwsuaf.edu.cn

原翠雀素占比、没食子酰化程度及涩感强度,揭示其随陈酿时间延长的变化规律。然而,对于不同陈酿年份葡萄酒中单宁含量及其游离态和聚合态结构组分的系统研究较少。

本文以内蒙古产区不同年份的赤霞珠和蛇龙珠干红葡萄酒为材料,对其总单宁含量、游离态黄烷-3-醇单体含量、缩合单宁结构组分和涩感强度进行分析与评价,旨在揭示不同陈酿年份酒样间单宁含量与结构差异及其与涩感间的关系,为葡萄酒的陈酿技术提供理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

酒样来自内蒙古乌海产区汉森酒庄不同年份的赤霞珠(*Cabernet Sauvignon*, CS)葡萄酒和蛇龙珠(*Cabernet Gernischt*, CG)葡萄酒,且同一品种、不同年份的葡萄酒均采用相同的酿造工艺生产,在相同的环境条件下储存,具体酒样信息及其涩感强度见表 1。

表 1 8 种供试干红葡萄酒的品种、年份及涩感强度

Table 1 Grape cultivar, vintage and astringency intensity of 8 kinds of dry red wines

酒样	品种	年份	涩感强度
酒样 1	赤霞珠	2011	0.63
酒样 2	赤霞珠	2012	0.69
酒样 3	赤霞珠	2017	0.66
酒样 4	赤霞珠	2018	0.63
酒样 5	蛇龙珠	2010	0.48
酒样 6	蛇龙珠	2011	0.26
酒样 7	蛇龙珠	2017	0.37
酒样 8	蛇龙珠	2018	0.43

(+)-儿茶素、(-)-表儿茶素、(-)-表儿茶素没食子酸酯、(+)-鞣酸儿茶素、(-)-表鞣儿茶素、(-)-表鞣儿茶素没食子酸酯(纯度>98%),上海源叶生物科技有限公司;Toyopearl HW-40C 凝胶树脂,日本 TOSOH 公司;牛血清蛋白(纯度>98%),美国 Amresco 公司;甲醇、乙腈(色谱纯级),美国 Tedia 公司;间苯三酚,山东西亚化学股份有限公司;乙酸钠,天津博迪化工股份有限公司;福林酚,北京索莱宝科技有限公司;三氟乙酸、乙酸乙酯、丙酮、磷酸(分析纯级),四川西陇化工有限公司。

### 1.2 仪器与设备

UPLC I-Class 超高效液相色谱仪,美国 Waters 公司;Cray-60 紫外-可见分光光度计,美国安捷伦公司;RE-52A 旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;FD-1C-50 冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;TGL-18M 高速冷冻离心机,上海卢湘仪离心机仪器有限公司。

### 1.3 酒样常规理化指标的测定

酒样中的可滴定酸(酒石酸计)、pH 值及酒度的测定参照《葡萄酒分析检验》<sup>[15]</sup>的方法,所有指标均重复测定 3 次,下同。

### 1.4 酚类物质的测定

葡萄酒中总酚和花色苷含量的测定均参照苏鹏飞<sup>[16]</sup>的方法。

### 1.5 总单宁含量的测定

总单宁含量的测定采用胡立志等<sup>[17]</sup>的蛋白-单宁沉淀法。

### 1.6 游离态黄烷-3-醇单体含量的测定

取 10 mL 酒样加入等体积乙酸乙酯,漩涡振荡 2 min,3 500 r/min、4 °C 离心 3 min,重复萃取 3 次收集有机相于旋转蒸发仪 35 °C 蒸干,用色谱甲醇溶解残渣,经 0.22 μm 有机滤膜过滤后,于-20 °C 冰箱中保存,待 UPLC 分析。

UPLC 色谱条件:采用 ACQUITY UPLC BEH HILIC C18 色谱柱(2.1 mm×50 mm,1.7 μm)。流动相 A 为体积分数为 0.2% 磷酸的水溶液,流动相 B 为体积比为 4:1 的乙腈:0.2% 磷酸水溶液。梯度洗脱程序:0~6 min,10% B;6~9 min,10%~15% B;9~12 min,15%~20% B;12~13 min,20%~30% B;13~15 min,30%~10% B。流速 0.2 mL/min;柱温:25 °C;样品温:4 °C;检测波长:280 nm;进样量:0.5 μL。标准曲线见表 2。

### 1.7 缩合单宁结构组分的测定

将 50 mL 酒样上样至 Toyopearl HW-40C 凝胶柱(30 mm×250 mm),依次经 300 mL 0.05% 的三氟乙酸溶液、300 mL 甲醇/水(体积比 1:1)和 150 mL 丙酮/水(体积比 2:1)洗脱,收集丙酮部分,在 38 °C 下减压浓缩以除去丙酮,最后用冷冻干燥机冻干,于-20 °C 冰箱中保存。

将上述干粉溶于 10 mL 色谱甲醇中,取 1 mL 加入等体积的间苯三酚溶液(含有 0.1 mol/L 盐酸

表2 六种黄酮-3-醇单体的标准曲线方程

Table 2 Regression equations for six kinds of flavan-3-ols monomers

单体	保留时间/min	标准曲线	线性范围/mg·L <sup>-1</sup>	决定系数(R <sup>2</sup> )
GC	1.198	$y = 403.72x + 539.13$	1.72~110	0.9990
EGC	2.013	$y = 464.27x + 934.92$	1.72~110	0.9990
C	2.418	$y = 1346.4x + 4063.9$	2.81~180	0.9991
EC	5.282	$y = 1377.9x + 5116.4$	3.13~200	0.9992
EGCG	5.734	$y = 2318.5x + 5157.1$	2.03~130	0.9991
ECG	11.591	$y = 4253x + 7539.8$	1.64~105	0.9991

的甲醇溶液,50 g/L的间苯三酚和10 g/L的抗坏血酸),将反应混合物于50℃放置20 min,然后加入5倍体积的40 mmol/L乙酸钠溶液以终止反应。所形成的产物经0.22 μm滤膜过滤后,经U-PLC分析聚合态缩合单宁的结构组分。色谱条件同上,定性参考Kennedy<sup>[18]</sup>的方法。

### 1.8 涩感评价

涩感评价小组由11名具有葡萄酒品尝基础且经过专业训练的成员组成。在评价酒样前,系统培训了小组成员涩感的相关知识,并利用不同溶液区分涩感(3 g/L单宁)与酸(3 g/L酒石酸)、甜(15 g/L蔗糖)、苦味(15 mg/L硫酸奎宁)之间的差异。之后,对质量浓度范围为1.0,2.0,3.0,4.0,5.0 g/L的单宁模拟酒溶液进行反复定位。在对酒样进行评价时,采用五点标度法对涩感强度进行评价,5分为最强,4分较强,3分为中等强度,2分较弱,1分为最弱,几乎感觉不到。每评价完一款酒样

后,用去离子水漱口2次,并咀嚼苏打饼干使味觉得到恢复,且在对下一酒样进行评价前至少等待30 s,每个酒样的评价在5 min内完成<sup>[19]</sup>。

### 1.9 数据处理

采用Microsoft Office Excel 2013和Origin 9进行数据处理和图形绘制,利用IBM SPSS Statistics 20.0进行显著性分析和主成分分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 常规理化指标和酚类物质含量分析

表3给出了葡萄酒样品的常规理化指标和酚类物质含量。其中,赤霞珠葡萄酒的总酸含量在5.73~6.06 g/L之间,pH值在3.76~4.07之间,酒度在11.51%Vol~13.69%Vol之间;蛇龙珠葡萄酒的总酸在4.89~6.58 g/L之间,pH值在3.85~4.17之间,酒度在10.07%Vol~11.75%Vol之间。对于酚类物质而言,赤霞珠葡萄酒的总酚含量在1 368.65~

表3 常规理化指标和酚类物质含量

Table 3 Phyto-chemical indicators and polyphenols contents

酒样	常规理化指标			酚类物质	
	总酸/g·L <sup>-1</sup>	pH值	酒度/%Vol	总酚/mg·L <sup>-1</sup>	花色苷/mg·L <sup>-1</sup>
赤霞珠					
2011	6.06 ± 0.00 <sup>a</sup>	3.82 ± 0.01 <sup>c</sup>	13.30 ± 0.00 <sup>a</sup>	1 847.84 ± 34.10 <sup>a</sup>	40.44 ± 1.99 <sup>c</sup>
2012	5.79 ± 0.13 <sup>b</sup>	3.76 ± 0.01 <sup>d</sup>	13.34 ± 0.01 <sup>b</sup>	1 670.32 ± 18.04 <sup>b</sup>	35.39 ± 4.56 <sup>c</sup>
2017	5.90 ± 0.03 <sup>ab</sup>	4.02 ± 0.01 <sup>b</sup>	13.69 ± 0.06 <sup>b</sup>	1 368.65 ± 13.42 <sup>d</sup>	163.20 ± 0.02 <sup>b</sup>
2018	5.73 ± 0.00 <sup>b</sup>	4.07 ± 0.01 <sup>a</sup>	11.51 ± 0.01 <sup>c</sup>	1 479.89 ± 62.05 <sup>c</sup>	250.77 ± 1.67 <sup>a</sup>
蛇龙珠					
2010	5.33 ± 0.00 <sup>b</sup>	3.85 ± 0.03 <sup>c</sup>	11.24 ± 0.01 <sup>b</sup>	1 567.95 ± 43.12 <sup>a</sup>	31.41 ± 2.57 <sup>c</sup>
2011	6.58 ± 0.05 <sup>a</sup>	3.87 ± 0.01 <sup>c</sup>	11.75 ± 0.03 <sup>a</sup>	1 288.37 ± 35.86 <sup>b</sup>	34.74 ± 3.49 <sup>c</sup>
2017	5.42 ± 0.13 <sup>b</sup>	4.08 ± 0.02 <sup>b</sup>	10.07 ± 0.05 <sup>c</sup>	1 195.95 ± 31.46 <sup>c</sup>	140.14 ± 3.94 <sup>b</sup>
2018	4.89 ± 0.10 <sup>c</sup>	4.17 ± 0.03 <sup>a</sup>	11.03 ± 0.14 <sup>b</sup>	1 012.99 ± 15.18 <sup>d</sup>	223.53 ± 6.03 <sup>a</sup>

注:结果表示为“平均值±标准差”;同列不同小写字母表示差异性显著(P<0.05),下同。

1 847.84 mg/L 之间, 蛇龙珠葡萄酒的总酚含量在 1 012.99~1 567.95 mg/L 之间, 不同年份间总酚含量存在显著差异, 这可能是不同年份间的气候条件差异所导致的。此外, 赤霞珠葡萄酒的花色苷含量在 35.39~250.77 mg/L 之间, 蛇龙珠的花色苷含量在 31.41~223.53 mg/L 之间, 且其含量随着陈酿时间的延长, 呈显著降低的趋势, 这与 Chira 等<sup>[20]</sup>研究结果相同。

## 2.2 总单宁含量分析

由图 1 可知, 不同葡萄酒样品的总单宁含量在 20.28~75.50 mg/L 之间, 蛇龙珠葡萄酒的总单宁含量明显低于赤霞珠葡萄酒, 说明葡萄酒中总单宁含量受葡萄品种的影响。大体而言, 新酒中的总单宁含量显著高于陈酿酒, 这与前人的研究结果一致<sup>[13-14]</sup>。陈酿酒中较低的单宁和花色苷含量主要是由于葡萄酒在陈酿过程中, 两者之间相互结合, 不仅形成橘黄色的产物, 也使得两者的含量逐渐降低<sup>[21]</sup>。

## 2.3 游离态黄烷-3-醇单体含量分析

温鹏飞等<sup>[22]</sup>采用 HPLC 法同时测定了葡萄酒中 C、EC、ECG、EGC 和 EGCG 5 种单体含量, 其中, 在干红葡萄酒中, C (33.81~51.04 mg/L) 和 EC (37.60~50.89 mg/L) 含量相对较高, EGC (3.68~5.87 mg/L) 和 EGCG (1.45~6.22 mg/L) 次之, ECG (0~2.39 mg/L) 含量最低。Quijadamorín 等<sup>[6]</sup>采用 HPLC-DAD/ESI/MS 测定了不同产区和年份的丹魄葡萄酒中 C、EC、ECG、EGC 和 GC 5 种黄烷-3-醇单体的含量, 其中, 在不同酒样中, C 含量最高 (占 37%~51%), GC (22%~34%) 和 EC (16%~28%) 次之, EGC (4%~9%) 和 ECG (<1%) 含量相对较低。而本研究在此基础上, 利用 UPLC 同时测定了葡萄酒中 C、EC、GC、ECG、EGC 和 EGCG 6 种黄烷-3-醇单体的含量, 具有简单、高效、准确的优点。

由图 2 可知, 在不同酒样中, C 含量占比 (30.75%~53.69%) 最高, EC (24.55%~38.93%) 和 EGC (5.15%~25.71%) 次之, GC (4.16%~13.90%)、EGCG (2.92%~11.04%) 和 ECG (0.33%~1.90%) 含量较少, 与温鹏飞等<sup>[22]</sup>研究结果一致, 而与 Quijadamorín 等<sup>[6]</sup>的研究结果存在差异, 文献报道 GC 含量在 C、EC、ECG、EGC、GC 5 种黄烷-3-醇单体中占比 22%~34%, 而本研究中 GC 含量相对较

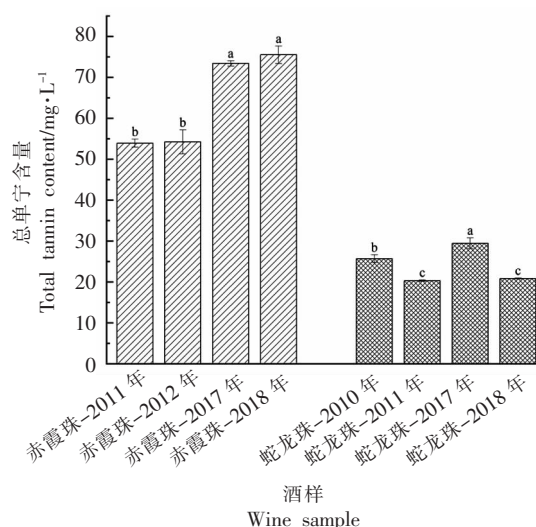


图 1 不同葡萄酒样品的总单宁含量

Fig.1 Total tannin content of different wines

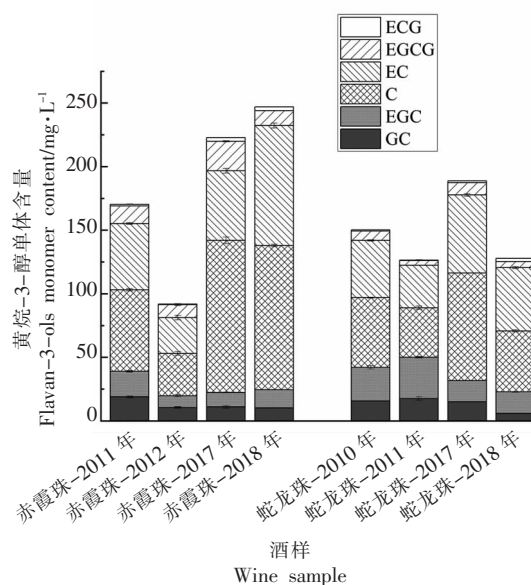


图 2 不同葡萄酒样品游离态黄烷-3-醇单体的含量

Fig.2 Flavan-3-ols monomers content of different wines

低, 这可能是由品种和产地差异造成的。此外, 新酒中的黄烷-3-醇单体含量大体上高于陈酿酒。对比不同单体, 新酒中的 C 和 ECG 含量较高, 陈酿酒中的 EGC 和 GC 含量较高, 而 EC 和 EGCG 在新酒和陈酿酒中的含量差异不大。

## 2.4 聚合态缩合单宁结构组分分析

表 4 显示, 在各酒样的末端单元中, C 含量占比最高 (16.80%~27.34%), EC 次之 (9.66%~22.44%), ECG 占比最低 (0.58%~2.68%); 而在延伸单元中,



表4 不同葡萄酒样品缩合单宁的结构组分及其聚合度

酒样	末端单元/%				延伸单元/%				mDP		
	C		ECG		C		ECG				
	EC	EGG	ECG	C	EC	EGG	PC	PD			
赤霞珠											
2011	19.74 ± 0.27 <sup>a</sup>	15.38 ± 0.01 <sup>a</sup>	0.80 ± 0.14 <sup>c</sup>	8.59 ± 0.08 <sup>b</sup>	1.20 ± 0.08 <sup>c</sup>	49.68 ± 0.71 <sup>b</sup>	4.62 ± 0.40 <sup>e</sup>	77.38 ± 0.28 <sup>c</sup>	21.87 ± 0.22 <sup>c</sup>	0.75 ± 0.06 <sup>c</sup>	3.16 ± 0.03 <sup>b</sup>
2012	19.22 ± 1.20 <sup>a</sup>	15.44 ± 0.38 <sup>a</sup>	0.90 ± 0.05 <sup>c</sup>	8.92 ± 0.11 <sup>a</sup>	1.04 ± 0.07 <sup>ab</sup>	49.92 ± 0.53 <sup>b</sup>	4.58 ± 0.37 <sup>e</sup>	76.65 ± 0.12 <sup>c</sup>	22.61 ± 0.19 <sup>a</sup>	0.74 ± 0.07 <sup>c</sup>	3.22 ± 0.07 <sup>b</sup>
2017	19.38 ± 0.13 <sup>a</sup>	9.66 ± 0.04 <sup>c</sup>	1.46 ± 0.01 <sup>b</sup>	6.73 ± 0.14 <sup>c</sup>	1.00 ± 0.08 <sup>b</sup>	50.95 ± 0.40 <sup>b</sup>	10.85 ± 0.28 <sup>a</sup>	79.13 ± 0.24 <sup>b</sup>	18.50 ± 0.31 <sup>b</sup>	2.36 ± 0.07 <sup>a</sup>	3.49 ± 0.04 <sup>a</sup>
2018	16.80 ± 0.03 <sup>b</sup>	11.97 ± 0.17 <sup>b</sup>	1.99 ± 0.00 <sup>a</sup>	5.26 ± 0.12 <sup>d</sup>	0.85 ± 0.00 <sup>b</sup>	54.88 ± 0.11 <sup>a</sup>	8.27 ± 0.16 <sup>b</sup>	83.49 ± 0.24 <sup>a</sup>	14.58 ± 0.29 <sup>a</sup>	1.93 ± 0.05 <sup>b</sup>	3.48 ± 0.00 <sup>a</sup>
蛇龙珠											
2010	22.64 ± 0.05 <sup>c</sup>	16.05 ± 0.02 <sup>d</sup>	0.83 ± 0.01 <sup>c</sup>	9.11 ± 0.16 <sup>a</sup>	1.07 ± 0.14 <sup>b</sup>	48.60 ± 0.22 <sup>a</sup>	1.70 ± 0.02 <sup>b</sup>	77.20 ± 0.34 <sup>c</sup>	22.77 ± 0.35 <sup>a</sup>	0.03 ± 0.01 <sup>a</sup>	2.95 ± 0.01 <sup>a</sup>
2011	27.18 ± 0.49 <sup>a</sup>	18.77 ± 0.03 <sup>b</sup>	2.68 ± 0.31 <sup>a</sup>	8.43 ± 0.22 <sup>b</sup>	1.99 ± 0.09 <sup>a</sup>	37.66 ± 0.48 <sup>d</sup>	3.30 ± 0.02 <sup>a</sup>	77.65 ± 0.46 <sup>c</sup>	22.28 ± 0.47 <sup>a</sup>	0.07 ± 0.01 <sup>a</sup>	2.37 ± 0.01 <sup>c</sup>
2017	25.90 ± 0.25 <sup>b</sup>	17.84 ± 0.00 <sup>c</sup>	0.58 ± 0.00 <sup>c</sup>	6.19 ± 0.36 <sup>c</sup>	1.24 ± 0.10 <sup>b</sup>	46.30 ± 0.40 <sup>b</sup>	1.97 ± 0.30 <sup>b</sup>	83.86 ± 0.77 <sup>b</sup>	16.03 ± 0.84 <sup>b</sup>	0.11 ± 0.08 <sup>a</sup>	2.48 ± 0.01 <sup>b</sup>
2018	27.34 ± 0.06 <sup>a</sup>	22.44 ± 0.34 <sup>a</sup>	1.33 ± 0.09 <sup>b</sup>	4.45 ± 0.07 <sup>d</sup>	1.95 ± 0.03 <sup>a</sup>	39.29 ± 0.30 <sup>c</sup>	3.20 ± 0.16 <sup>c</sup>	87.94 ± 0.15 <sup>a</sup>	11.97 ± 0.18 <sup>c</sup>	0.08 ± 0.03 <sup>a</sup>	2.05 ± 0.02 <sup>d</sup>

注: %PC:原花青素占比, %EC:末端单元C, %EG:末端单元E, %EGG:末端单元EGG, %PD:原花青素占比, %PD:末端单元及延伸单元EGG物质的量/总物质的量, %G:没食子酰化程度, %G=EGG物质的量/总物质的量; mDP:平均聚合度, mDP=总物质的量/末端单元总物质的量。

EC含量占比最高(37.66%~54.88%), EGC(4.45%~9.11%)和ECG(1.70%~10.85%)占比次之, C含量占比最低(0.85%~1.99%), 这与Hanlin等<sup>[23]</sup>和Gonzalo-Diago等<sup>[24]</sup>的研究结果一致。蛇龙珠葡萄酒末端单元中C和EC的占比均高于赤霞珠葡萄酒, 而延伸单元中EC和EGC占比却低于赤霞珠葡萄酒, 表明缩合单宁的结构组成在不同品种间存在差异。

就缩合单宁的结构特性而言, 在不同酒样中, 原花青素占比(%PC)最高, 原花青素占比(%PD)次之, 没食子酰化程度占比(%G)最低, 与Gonzalo-Diago等<sup>[24]</sup>的研究结果一致。随着陈酿时间的延长, %PC呈降低的趋势, 而%PD则呈升高的趋势。此外, 2011年和2012年的赤霞珠葡萄酒间及2010年和2011年的蛇龙珠葡萄酒间, %PC、%PD和%G差异不显著, 说明陈酿8~9年的干红葡萄酒, 其单宁的结构逐渐趋于稳定。在所研究酒样中, 其平均聚合度在2.05~3.49之间, 表明二聚体和三聚体可能是缩合单宁聚合物的主要存在形式, 与Quijadamorin

等<sup>[26]</sup>研究结果相近(2.9~4.3), 而略低于Gonzalo-Diago等<sup>[24]</sup>关于丹魄葡萄酒平均聚合度的研究结果(4.62~6.38), 这可能与所研究的葡萄酒的产地及品种有关。

## 2.5 涩感强度与葡萄酒组分间的关系分析

将葡萄酒中的各组分与涩感强度进行主成分分析, 结果见图3。涩感强度位于第1主成分的正方向, 与总单宁、平均聚合度、延伸单元EC、EGC、单体EGCG及%G关联度较强, 说明涩感强度受这些因素影响较大。其中, 与Gawel等<sup>[25]</sup>和Gonzalo-Diago等<sup>[24]</sup>的研究结果相同, 总单宁含量升高, 葡萄酒的涩感强度也会增强, 这是因为干燥等涩味感受通常是由单宁与唾液蛋白相互作用引起的。此外, 涩感强度与平均聚合度(mDP)间也呈正相关关系, 其强度随酒样平均聚合度的升高而增强, 这与Chira等<sup>[27]</sup>和Merae等<sup>[28]</sup>研究结果一致。在各结构组分中, 延伸单元中较高含量的EC、EGC及游离态单体EGCG会使涩感强度增加, 而末端单元C、EC和延伸单元C则与涩感强度负相关, 酒样中

较高比例的此类组分,则会使涩感强度降低。第 2 主成分代表了 pH 值、%PC 和花色苷等信息,而 %PD、延伸单元 EGC 与其负相关,涩感强度受这些因素的影响相对较少。

同时,由图 3 也可知,研究的 8 款酒样两两聚为一类,其中,赤霞珠葡萄酒位于第 1 主成分的正半轴,说明其涩感强度较大,且新酒和陈酿酒分别位于第 2 主成分的正负半轴。而蛇龙珠葡萄酒位于第 1 主成分的负半轴,说明其涩感强度相对较低,且新酒与陈酿酒的分布同赤霞珠葡萄酒相同,分别位于第 2 主成分的正负半轴,说明利用这些指标可以对葡萄酒的品种及陈酿年份进行一定的划分。

### 3 结论

对内蒙古产区不同年份赤霞珠和蛇龙珠葡萄酒单宁测定的结果表明,总单宁含量会受葡萄品种的影响,且新酒中的含量显著高于陈酿酒。儿茶素和表儿茶素是葡萄酒中最主要的两种游离态黄烷-3-醇单体,且新酒中的黄烷-3-醇单体含量高于陈酿酒,对于不同单体,新酒中的儿茶素和表儿茶素没食子酸酯含量较高,陈酿酒中的表儿茶素和没食子酸酯含量较高,而表儿茶素和表儿茶素没食子酸酯在新酒和陈酿酒中的含量差异不大。此外,所研究酒样的聚合态缩合单宁主要以二聚体和三聚体的形式存在,儿茶素和表儿茶素分别是末端单元和延伸单元中含量最丰富的单体,在其结构特性中,原花青素占比(%PC)最高,原翠雀素占比(%PD)次之,没食子酰化程度占比(%G)最低,且新酒中的 %PC 占比较高,而陈酿酒中的 %PD 占比较高,陈酿 8~9 年的干红葡萄酒,单宁的结构趋于稳定。

葡萄酒中各组分和涩感强度间的主成分分析表明,葡萄酒的涩感会随总单宁含量的升高或平均聚合度的增大而强度增大。同时,其受游离态单体表儿茶素没食子酸酯、延伸单元表儿茶素和表儿茶素没食子酸酯的影响也较大,而末端单元中较高含量的儿茶素和表儿茶素及延伸单元较高含量的儿茶素,则会使涩感强度降低。此外,葡萄酒的总酸、pH 值、酒度、总酚、花色苷及游离态单体对涩感的影响相对较小。

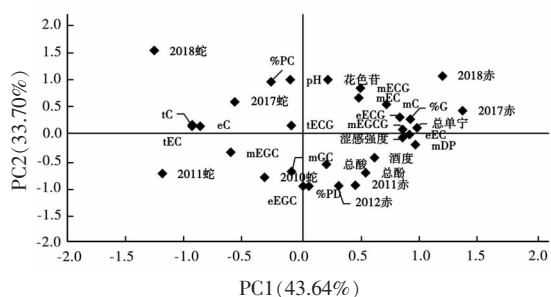


图 3 前两个主成分上的葡萄酒组分、涩感强度与酒样分布

Fig.3 Loadings of wine components, astringency intensity and wine sample distribution in the first two PCs

### 参 考 文 献

- [1] 李华. 葡萄酒化学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 114-116.  
LI H. Wine chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2005: 114-116.
- [2] PRIEUR C, RIGAUD J, CHEYNIER V, et al. Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds[J]. Phytochemistry, 1994, 36(3): 781-784.
- [3] SOUQUET J M, CHEYNIER V, BROSSAUD F, et al. Polymeric proanthocyanidins from grape skins[J]. Phytochemistry, 1996, 43(2): 509-512.
- [4] FERRER-GALLEGO R, HERNÁNDEZ-HIERRO J M, RIVAS-GONZALO J C, et al. Sensory evaluation of bitterness and astringency sub-qualities of wine phenolic compounds: Synergistic effect and modulation by aromas[J]. Food Research International, 2014, 62(8): 1100-1107.
- [5] SCHARBERT S, HOLZMANN N, HOFMANN T. Identification of the astringent taste compounds in black tea infusions by combining instrumental analysis and human bioresponse[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(11): 3498-3508.
- [6] QUIJADAMORÍN N, REGUEIRO J, SIMAL-GÁNDARA J, et al. Relationship between the sensory-determined astringency and the flavanolic composition of red wines[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(50): 12355-12361.
- [7] CHIRA K, SCHMAUCH G, SAUCIER C, et al. Grape variety effect on proanthocyanidin composition and sensory perception of skin and seed tannin ex-

- tracts from bordeaux wine grapes (*Cabernet Sauvignon* and *Merlot*) for two consecutive vintages (2006 and 2007) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(2): 545-553.
- [8] HARBERTSON J F, KILMISTER R L, KELM M A, et al. Impact of condensed tannin size as individual and mixed polymers on bovine serum albumin precipitation[J]. *Food Chemistry*, 2014, 160(10): 16-21.
- [9] YACCO R S, WATRELOT A A, KENNEDY J A. Red wine tannin structure-activity relationships during fermentation and maceration[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2016, 64(4): 860-869.
- [10] 杨志娟, 曾真, 吴晓萍. 火龙果皮原花青素提取纯化及定性分析[J]. *食品科学*, 2015, 36(2): 75-79.  
YANG Z J, ZENG Z, WU X P. Extraction, purification and qualitative analysis of proanthocyanidins from pitaya peel[J]. *Food Science*, 2015, 36(2): 75-79.
- [11] REVELETTE M R, BARAK J A, KENNEDY J A. High-performance liquid chromatography determination of red wine tannin stickiness[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(28): 6626-6631.
- [12] PETROPOULOS S, KANELLOPOULOU A, PARASKEVOPOULOS I, et al. Characterization of grape and wine proanthocyanidins of Agiorgitiko (*Vitis vinifera* L. cv.) cultivar grown in different regions of Nemea[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2017, 63: 98-110.
- [13] 李辉, 张静, 李超, 等. 贺兰山东麓不同陈酿年份赤霞珠干红葡萄酒中酚类物质对涩感质量的影响[J]. *食品与发酵工业*, 2018, 44(10): 38-44.  
LI H, ZHANG J, LI C, et al. The differences of phenolics in different aging *Cabernet Sauvignon* dry red wines from the eastern foot of Helan Mountain and their impact on the quality of astringency[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2018, 44(10): 38-44.
- [14] CHIRA K, JOURDES M. Cabernet sauvignon red wine astringency quality control by tannin characterization and polymerization during storage[J]. *European Food Research Technology*, 2012, 234: 253-261.
- [15] 王华. 葡萄酒分析检验[M]. 北京: 中国农业出版社, 2011: 118-130.
- WANG H. Wine analysis and inspection[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2011: 118-130.
- [16] 苏鹏飞. 宁夏青铜峡产区主栽红色酿酒葡萄成熟度控制指标的研究[D]. 陕西: 西北农林科技大学, 2016.
- SU P F. Study of maturity control indexes of major red wine grapes from Qingtongxia city in Ningxia[D]. Shaanxi: Northwest A&F University, 2016.
- [17] 胡立志, 袁春龙, 袁琳. 蛋白-单宁沉淀法测定葡萄籽中单宁含量[J]. *北方园艺*, 2012(14): 23-26.  
HU L Z, YUAN C L, YUAN L. The method of tannin-protein precipitate to determinate content of tannins in grape seed[J]. *Northern Horticulture*, 2012(14): 23-26.
- [18] KENNEDY J A. Analysis of proanthocyanidin cleavage products following acid-catalysis in the presence of excess phloroglucinol[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(4): 1740-1746.
- [19] 马婧, 袁春龙, 杨丽, 等. 红葡萄酒呈涩物质的化学分析[J]. *食品科学*, 2016, 37(4): 132-138.  
MA J, YUAN C L, YANG L, et al. Comparative evaluation of chemical methods for analyzing astringent taste compounds of red wine[J]. *Food Science*, 2016, 37(4): 132-138.
- [20] CHIRA K, PACELLA N, JOURDES M, et al. Chemical and sensory evaluation of bordeaux wines (*Cabernet-Sauvignon* and *Merlot*) and correlation with wine age[J]. *Food Chemistry*, 2011, 126(4): 1971-1977.
- [21] MATEUS N, OLIVEIRA J, SANTOS-BUELGA C, et al. Nmr structure characterization of a new vinylpyranoanthocyanin-catechin pigment (a portisin) [J]. *Tetrahedron Letters*, 2004, 45(17): 3455-3457.
- [22] 温鹏飞, 陈建业, 黄卫东, 等. HPLC法同时测定葡萄酒中5种黄烷-3-醇单体的研究[J]. *中国食品学报*, 2006, 6(3): 133-137.  
WEN P F, CHEN J Y, HUANG W D, et al. Studies on 5 monomeric flavan-3-ol of wines by high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2006, 6(3): 133-137.
- [23] HANLIN R L, KELM M A, WILKINSON K L, et al. Detailed characterization of proanthocyanidins in skin, seeds, and wine of Shiraz and Cabernet Sauvignon wine grapes (*Vitis vinifera*) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(24):

- 13265–13276.
- [24] GONZALO –DIAGO A, DIZY M, FERNANDEZ – ZURBANO P. Taste and mouthfeel properties of red wines proanthocyanidins and their relation to the chemical composition[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(37): 8861–8870.
- [25] GAWEL R, FRANCIS L, WATERS E J. Statistical correlations between the in–mouth textural characteristics and the chemical composition of Shiraz wines [J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2007, 55(7): 2683–2687.
- [26] MCRAE J M, SCHULKIN A, KASSARA S, et al. Sensory properties of wine tannin fractions: Implications for in–mouth sensory properties[J]. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 2013, 61(3): 719–727.

### Structural Characteristics of Tannin in Dry Red Wines of Different Vintages and Their Relationship with Astringency Intensity

Li Yuyu<sup>1</sup>, Yang Jiahui<sup>1</sup>, Yuan Chunlong<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>College of Enology, Northwest A&F University, Yangling 712100, Shaanxi

<sup>2</sup>Ningxia Helan Mountain's East Foothill Wine Experiment and Demonstration Station of Northwest A&F University, Yongning 750104, Ningxia)

**Abstract** In order to explore the difference of tannin content and structure of dry red wine in different vintages and its relationship with astringency intensity, the total tannin content, free flavan–3–ol monomers content and condensed tannin structure components of *Cabernet Sauvignon* and *Cabernet Gernischt* dry red wines from Inner Mongolia in different vintages were determined, and the astringency intensity of wines was evaluated by sensory tasting. The results showed that the total tannin content and total flavan–3–ol monomers content of new wines were higher than those of aged wines. The catechin and epicatechin gallate content of new wines were higher, while the epigallocatechin and galocatechin content of aged wines were higher. Among the structural characteristics of condensed tannins, the proportion of procyanidins was higher in new wines, while the proportion of prodelphinidins was higher in the aged wine. Furthermore, the tannin structure of wines aged 8–9 years tended to be stable. Principal component analysis between astringency intensity and wine components showed that total tannin, the average degree of polymerization, epigallocatechin gallate monomer, epicatechin and epicatechin gallate in the terminal unit and galloylation degree had a more significant influence on astringency intensity. In contrast, total acid, pH value, alcohol, total phenols, anthocyanin and free monomers had less influence.

**Keywords** wine; aging; new wine; condensed tannin; astringency intensity