

葡萄酒中花色素类物质鉴别及组成研究进展

黄露露^{1,2,3}, 杨志伟^{2,3}, 齐鹏宇^{2,3}, 康天浩^{2,3}, 康文怀^{1*}, 张 昂^{2,3*}

[1. 河北科技大学食品与生物学院, 石家庄 050018; 2. 秦皇岛海关技术中心, 国家级进出口食品质量安全
风险验证评价实验室(酒类), 秦皇岛 066000; 3. 秦皇岛海关技术中心, 河北省葡萄酒质量安全
检测重点实验室, 秦皇岛 066000]

摘 要: 花色素及其衍生物对葡萄酒的色泽、口感、风味及保健价值等均起到重要作用。研究葡萄酒中花色素类物质的产生机制与结构特征, 将有助于阐明葡萄酒在发酵和陈酿过程中颜色的变化规律和掌握其色泽稳定性的调控技术, 这对于指导葡萄酒生产具有重大的现实意义。本文总结了近十年国内外关于葡萄酒中花色素及其衍生物的主要研究进展, 重点从花色素及其衍生物的分析鉴定、结构分类、合成途径、种间特征等方面进行阐述, 旨在为葡萄酒生产中的颜色调控研究与演进机制解析提供理论参考。

关键词: 葡萄酒; 花色素类物质; 分析鉴定; 结构分类; 合成途径; 种间特征

Research progress on identification and composition of anthocyanins in wine

HUANG Lu-Lu^{1,2,3}, YANG Zhi-Wei^{2,3}, QI Peng-Yu^{2,3}, KANG Tian-Hao^{2,3},
KANG Wen-Huai^{1*}, ZHANG Ang^{2,3*}

[1. College of Food and Biology, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;
2. State Laboratory of Risk Verification and Assessment for Import-export Food Quality and Safety (Liquor),
Technology Centre of Qinhuangdao Customs, Qinhuangdao 066000, China; 3. Key Laboratory of Wine Quality &
Safety Testing of Hebei Province, Technology Centre of Qinhuangdao Customs, Qinhuangdao 066000, China]

ABSTRACT: Anthocyanins and derived pigments play a critical role in wine at the aspects of their color, taste, flavor and health care value and so on. The study on the production mechanisms and structural features of anthocyanins and derivant of this kind in wine will be conducive to master the color change of wine and the regulation technique of its color stability during fermentation and aging, which is of great practical significance in guiding the production of high quality wine. This paper summarized the main research progresses of the nearly decade about anthocyanins and derived pigments in wine, mainly focused on their analysis and identification, structural classification, formation pathways and varietal characteristics with the aim of providing theoretical references for the researches of color regulation and the analysis of evolutionary mechanism in wine production.

基金项目: 河北省葡萄酒质量安全检测重点实验室开放课题项目(2022HBKL001)、海关总署科技项目(2020HK216、2021HK212)、河北省科技厅重点研发计划项目(20327001D)

Fund: Supported by the Open Project of Key Laboratory of Wine Quality and Safety Testing in Hebei Province (2022HBKL001), the General Administration of Customs Science and Technology Project (2020HK216, 2021HK212), and the Key Research and Development Projects of Hebei Department of Science and Technology (20327001D)

***通信作者:** 康文怀, 博士, 副教授, 主要研究方向为葡萄酒、白酒等酿造工艺。E-mail: kwshx@sina.com

张 昂, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品真实性及质量安全。E-mail: zhanganggrape@hotmail.com

***Corresponding author:** KANG Wen-Huai, Ph.D, Associate Professor, College of Food and Biology, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China. E-mail: kwshx@sina.com

ZHANG Ang, Ph.D, Senior Engineer, Qinhuangdao Key Laboratory of Wine Testing, Technology Centre of Qinhuangdao Customs, Qinhuangdao 066000, China. E-mail: zhanganggrape@hotmail.com

KEY WORDS: wine; anthocyanins; analysis and identification; structure and classification; synthetic pathway; interspecific characteristics

0 引言

花色素类物质即花色素及其衍生物是影响葡萄酒颜色的关键化合物, 主要包含游离花色素、花色苷和花色苷衍生物等。在自然环境下, 葡萄浆果中游离态的花色素不稳定, 易与糖分子连接生成花色苷^[1]; 在葡萄酒发酵和陈酿过程中, 葡萄浆果中的花色苷开始和其他物质发生反应, 单体花色苷的浓度不断下降, 生成结构更为复杂的花色苷衍生物^[2]。花色素类化合物结构的改变导致了酒体颜色的变化, 使葡萄酒从年轻时的紫红色逐渐转变为陈酿后的砖红色。近些年来, 随着色谱和质谱等分析技术的发展, 人们才开始真正对葡萄和葡萄酒中花色素及其衍生物的形成与结构有了基本的认识与了解^[3], 并在此基础上通过对比不同品种酿造的葡萄酒中花色素及其衍生物的种类和相对含量^[4-6], 研究不同种间酿酒葡萄中花色素类物质的分布差异, 掌握其种间特征。

目前, 国内外有关葡萄与葡萄酒花色素及其衍生物的研究较多, 但还未有针对不同种酿酒葡萄花色苷之间差异性的详细总结。本文围绕花色素及其衍生物的分析鉴定、结构分类、合成途径、种间特征 4 个方面展开综述, 旨在从花色素及其衍生物组成的角度为葡萄酒生产中的颜色调控研究与变化机制解析提供理论依据, 并为今后葡萄酒花色苷指纹图谱的建立以及葡萄酒中花色素类物质的开发利用提供实际参考。

1 葡萄酒中花色素及其衍生物的分析鉴定

葡萄酒中花色素及其衍生物结构复杂、种类繁多, 给分析鉴定带来了很大困难。现代发展起来的高效液相色谱技术(high performance liquid chromatography, HPLC)和超高效液相色谱技术(ultra performance liquid chromatography, UPLC), 特别是与质谱联用技术, 克服了液相色谱法(liquid chromatography, LC)缺少标准品的不足。针对近年来国内外相关文献报道, 对葡萄酒中花色素类物质的分析条件以及定性、定量分析方法进行概括总结, 以期对葡萄酒中花色素类物质的分析鉴定提供有益参考。

1.1 样品前处理

目前报道的关于葡萄酒中花色素类物质的检测多采用直接进样^[7-8]的处理方式, 即将葡萄酒样品经 0.45 μm 的滤膜过滤后直接进行 HPLC 分析。VILLIERS 等^[9]采用 HPLC 对直接进样的葡萄酒进行检测, 可分析鉴定出 16 种花色苷。为了减少花色素类物质的损失, 金刚等^[10]采用 UPLC-MS/MS 对未过滤膜的稀释干红葡萄酒样进行测定, 建立了测定干红葡萄酒中 18 种花色素单体的方法。这表明样品经滤膜处理后直接进样或者稀释后直接进样, 都获得

良好的测定结果, 且操作过程简单、绿色无污染。

1.2 高效液相色谱分析

HPLC 是色谱法的一个重要分支, 其检测受多种因素的影响, 如样品前处理、色谱柱效(N)、柱温、检测波长、流动相、洗脱条件、流速和进样量等。花色苷属于极性化合物, 故 HPLC 分析多采用反相(reverse phase, RP)分析柱^[11]。常用于检测葡萄酒中花色苷的色谱柱规格有 250 mm $\times$ 4.6 mm、250 mm $\times$ 4 mm、150 mm $\times$ 4.6 mm 等; 粒度为 3、4、5 μm 等^[12]。检测波长用紫外(ultraviolet, UV)或二极管阵列检测器(diode array detection, DAD)扫描, 一般花色苷的最大吸收波长在 520 nm^[13]。研究表明, pH 在 1.5 左右时, 花色苷的峰形较好, 高 pH (pH>2.5)会导致峰展宽, 这是因为花色苷中非花色苷盐阳离子的干扰^[14]。

1.3 高效液相色谱与质谱联用分析

HPLC-MS 是两种不同分离技术的结合, 克服了液相色谱法缺少标准品的不足, 其灵敏度比液相色谱更高, 选择性和特异性也更好。电喷雾电离(electrospray ionization, ESI)和大气压化学电离(atmosphere pressure chemical ionization, APCI)是 HPLC-MS 的两种离子化方式, 实验表明在对葡萄酒中花色苷类物质的分析鉴定上 ESI 的效果优于 APCI^[11]。为了更多地获得目标化合物的结构信息, 质谱仪之间也采用各种联用方式工作, 称为串联质谱技术(tandem mass spectrometry, MS/MS)。四极杆串联也称三重四极杆仪器(triple-quadrupole, Q-Q-Q), JUUSO 等^[15]开发出一种超高效液相色谱-二极管阵列检测/电喷雾电离-串联三重四极杆质谱法(ultra performance liquid chromatography-diode array detection/electrospray ionization-tandem triple quadrupole mass spectrometry, UPLC-DAD/ESI-QQQ)技术, 用于定性和半定量分析红葡萄酒中的花色素及其衍生物, 取得了良好的效果。飞行时间质谱(time of flight mass spectrometry, TOFMS)是速度最快的质谱仪, VILLIERS 等^[16]通过 HPLC-DAD 与 Q-TOFMS 分析鉴定出南非红葡萄酒中的 101 种花色素及其衍生物。离子阱质谱仪(ion trap mass spectrometry, ITMS)能够进行多级质谱(MS^n)分析, SUN 等^[17]采用 RP-HPLC-DAD 和 ESI- MS^n 联用技术在葡萄酒中检测到一类新的花色苷衍生物。以上研究可知, 三重四极杆仪器在葡萄酒花色苷的鉴定中应用广泛, 且定量能力突出; 飞行时间质谱分辨能力好, 有助于花色苷的定性, 对于分析鉴定 m/z 相似离子的花色苷很有效果; 离子阱质谱能够进行多级质谱(MS^n)分析, 可得到多级碎片, 有利于鉴定物质结构, 特别是对构型较新、结构复杂的花色苷有很好的鉴定效果。

2 葡萄与葡萄酒中花色素及其衍生物的结构类型

颜色是葡萄与葡萄酒重要的品质特征之一, 主要由葡萄浆果中所含花色素及其衍生物的种类和含量决定。葡萄中主要包括 6 种游离的花色素: 花葵素(天竺葵素, pelargonidin, Pg)、花翠素(飞燕草素, delphinidin, Dp)、花青素(矢车菊素, cyanidin, Cy)、3'-甲基花翠素(矮牵牛素, petunidin, Pt)、3'-甲基花青素(芍药素, peonidin, Pn)和 3',5'-二甲基花翠素(锦葵色素, malvidin, Mv)^[18]。根据花色素及其衍生物的组成结构对其进行分类, 可分为: 糖基化花色苷、酰化花色苷、吡喃型花色苷和聚合花色苷。

2.1 糖基化花色苷

花色苷是花色素与一个或多个糖分子相互连接形成的, 故花色素的糖基化修饰对花色苷的合成起着十分重要的作用^[19]。按照成苷时糖基位置和数量的不同, 可将葡萄浆果中的糖基化修饰分为花色素单葡萄糖苷和花色素双葡萄糖苷, 具体包括 3 类: 3-O-单糖类花色苷、3,5-O-双糖类花色苷和 3,7-O-双糖类花色苷^[20], 其结构如图 1 和表 1^[21]所示。据报道, 持续递增的糖苷化水平能够增强花色苷的化学稳定性和水、醇溶解度, 故双糖类花色苷比单糖类花色苷更稳定, 但更容易发生褐变, 颜色也更浅^[18,22]。花色苷的最大吸收波长与其 B 环上取代基(羟基或甲氧基)的数目有关, 随着羟基取代数目的增加, 最大吸收波长变大, 当甲氧基的数目增加, 花色苷吸收下降, 故改变葡萄酒中糖基化花色苷比例有利于调控葡萄酒颜色。

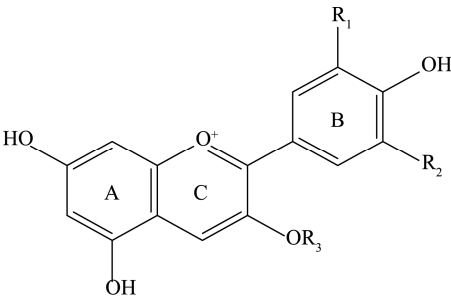


图 1 花色素结构
Fig.1 Structure of anthocyanins

2.2 酰化花色苷

葡萄果实中同时还存在一系列酰化的花色苷, 包括芳香族咖啡酰基、对香豆酰基和脂肪族乙酰基, 其酰化部位一般位于 3-O-花色苷糖基的 C6 羟基处, 但在某些糖的 C2、C3 和 C4 羟基处也存在发生酯化的酰化结构^[23], 且一些研究人员发现即使是同一花色苷的 3-O-(6-对香豆酰基)-葡萄糖苷也存在顺式和反式异构体^[24], 在红葡萄酒中发现的酰基化花色苷的结构如图 2 所示。除了上述酰化基团, 一些特殊有机酸乙酰化的花色苷, 如乳酸和阿魏酸等, 也

在一些红葡萄酒中被鉴定出微量^[25]。酰化反应直接改变了花色苷分子的极性, 增加了其水溶性和稳定性, 所以在生产实践过程中, 可通过提高葡萄酒中酰化花色苷的含量来增强葡萄酒的颜色和稳定性。

表 1 花色素结构^[21]
Table 1 Structure of anthocyanins^[21]

中文名称	英文名称	R ₁	R ₂	R ₃
花葵素	pelargonidin	H	H	H
花青素	cyanidin	OH	H	H
花翠素	delphinidin	OH	OH	H
3'-甲基花青素	peonidin	OCH ₃	H	H
3'-甲基花翠素	petunidin	OCH ₃	OH	H
3',5'-二甲基花翠素	malvidin	OCH ₃	OCH ₃	H
花葵素-3-O-葡萄糖苷	pelargonidin-3-O-glucoside	H	H	Glu
花青素-3-O-葡萄糖苷	cyanidin-3-O-glucoside	OH	H	Glu
花翠素-3-O-葡萄糖苷	delphinidin-3-O-glucoside	OH	OH	Glu
甲基花青素-3-O-葡萄糖苷	peonidin-3-O-glucoside	OCH ₃	H	Glu
甲基花翠素-3-O-葡萄糖苷	petunidin-3-O-glucoside	OCH ₃	OH	Glu
二甲基花翠素-3-O-葡萄糖苷	malvidin-3-O-glucoside	OCH ₃	OCH ₃	Glu

2.3 吡喃型花色苷

在葡萄酒发酵和陈酿过程中, 游离花色苷会与酵母的某些副产物(如乙醛、丙酮酸和乙烯基酚等)直接反应形成另一类稳定的色素, 它们通常是环加成产物^[26], 因其在花色苷分子 C 环的 C4 位置和 A 环的 C5 位置上的羟基之间有一个额外的吡喃环, 故称其为吡喃型花色苷^[27]。

吡喃型花色苷是天然存在于红葡萄酒中的花色苷衍生物中最重要的一类。研究表明, 吡喃型花色苷非常稳定, 游离花色苷吡喃化后能够抵抗二氧化硫的漂白和氧化降解, 因此吡喃型花色苷的存在可显著提高红葡萄酒颜色的稳定性^[3,13,28]。除 Portisin A 呈蓝色, 大多数吡喃型花色苷呈黄色到橙色的颜色特征。在葡萄酒的酿造过程中, 采用橡木桶陈酿或选育合适的酿酒酵母, 能够促进葡萄酒中吡喃花色苷的生成, 从而增强葡萄酒的黄色色调^[14]。表 2 总结了陈酿红葡萄酒中常见的一些吡喃花色苷的详细信息。

2.3.1 Vitisins 型

Vitisins 型是红葡萄酒中发现的第一类吡喃型花色苷, 这类色素的前体通常是次级代谢产物, 来源于酒精发酵期间酵母参与代谢的糖酵解循环。Vitisin A 是葡萄酒发酵和陈酿过程中发现的主要吡喃型花色苷之一^[29], 在酸性条件下, 二甲基花翠素-3-O-葡萄糖苷的 C4 和 C5 部位会和糖酵解过程中产生的丙酮酸经环化加成反应形成 Vitisin A^[30], 其结构如图 3 所示。Vitisin B 也是较早开始研究的吡喃型花色苷, 它的结构相比于其他的吡喃型花色苷更为简单, 是由葡萄酒发酵过程中产生的乙醛和二甲基花翠素-3-O-葡萄糖苷环化形成, 其结构如图 4 所示。

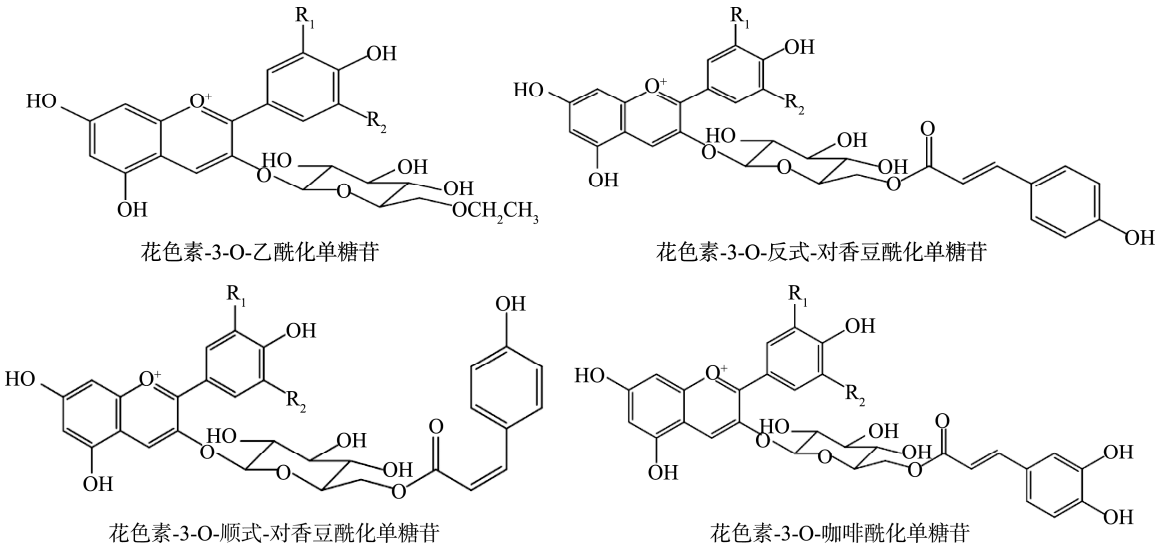


图 2 葡萄酒中酰基化花色苷的结构^[24]
Fig.2 Structure of acylated anthocyanins in wine^[24]

表 2 吡喃花色苷家族的分类、鉴定方法及相关特征

Table 2 Classification, identification and relevant characteristics of pyranoanthocyanins

所属大类	所属小类	中文名称	反应对象	鉴定方法	$\lambda_{\max}/\text{nm}$	颜色
Vitisins 型	Vitisin A	羧基型	二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷+丙酮酸	UV-Vis、LC-MS、NMR	510~515	橙红色
	Vitisin B	吡喃花色苷	二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷+乙醛	UV-Vis、LC-MS、NMR	490	橙色
Methyl 型	甲基型	甲基型	花色苷+乙酰乙酸	UV-Vis、LC-MS、2D NMR	478	橙黄色
	苯酚型	苯酚型	花色苷+香豆酸		505~508	橙红色
Hydroxyphenyl (酚基型)	愈创木酚型	愈创木酚型	花色苷+阿魏酸	LC-DAD/ESI-MS、2D	505~508	橙红色
	儿茶酚型	儿茶酚型	花色苷+咖啡酸	NMR、UV-Vis	505~508	橙红色
	丁香酚型	丁香酚型	花色苷+肉桂酸		505~508	橙红色
Flavanols (黄烷醇型)	儿茶素型	儿茶素型	花色苷+黄烷醇+乙醛	UV-Vis、LC-MS、2D NMR	490~511	橙红色
	原花青素型	原花青素型	花色苷+黄烷醇+乙醛		490~511	橙红色
Portisins 型	Portisin A	乙烯黄烷醇型	Vitisin A+黄烷醇	LC-DAD-MS、NMR、UV-Vis	580	深蓝色
	Portisin B	乙烯酚基型	Vitisin A+乙烯基苯酚、羟基肉桂酸类物质	LC-DAD-MS、NMR、UV-Vis	533~540	紫红色
二聚体型	二聚体型	二聚体型	羧基吡喃花色苷+甲基吡喃花色苷	LC-DAD-MS、NMR、UV-Vis	670~740	蓝绿色
Oxovitisins 型	Oxovitisins	内酯型	Vitisin A+水	HPLC-DAD/ESI-MS、2D NMR、UV-Vis	370	黄色

注: UV-Vis: 紫外-可见光谱(ultraviolet-visible); NMR: 核磁共振波谱法(nuclear magnetic resonance spectroscopy); 2D NMR: 二维核磁共振(two-dimensional nuclear magnetic resonance)。

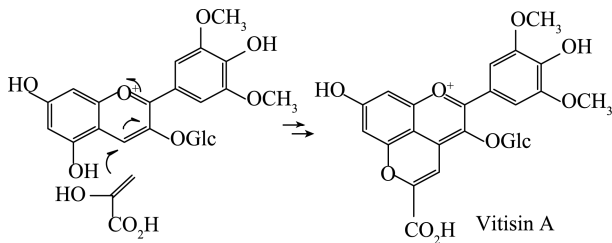


图 3 Vitisin A 的形成
Fig.3 Formation of Vitisin A

图 4 Vitisin B 的形成
Fig.4 Formation of Vitisin B

从结构上看, Vitisins 明显比其前体具有更大的共轭体系, 因此其最大吸收波长应比游离花色苷更长。但研究结果表明 Vitisins 的最大吸收波长较低, 在相同 pH 条件下呈现橙色, 可能是新形成的吡喃环与 B 环的贡献相平衡, 从而导致整体最大吸收波长的小幅降低^[31]。

2.3.2 乙烯基酚吡喃花色苷

1996 年, 人们在佳丽酿(Carignane)葡萄酒样品中发现了一些同样具有吡喃 D 环的葡萄酒色素, 这类色素是由羟基肉桂酸或 4-乙烯基酚与游离花色苷发生环加成反应形成, 被称为羟苯基吡喃花色苷^[32], 存在于红葡萄酒中的羟基肉桂酸主要有阿魏酸、芥子酸、对香豆酸和咖啡酸, 4-乙烯基苯酚和 4-乙烯基愈创木酚通常分别来自对香豆酸、阿魏酸的脱羧作用^[33]。Pinotin A 是羟苯基吡喃花色苷化合物的一种类型, 因其从皮诺塔吉(Pinotage)葡萄酒中分离出来, 故得名 Pinotins^[34]。Pinotin A 的形成仅发生在陈酿过程中^[35], 但它不是 Pinotage 葡萄酒特有的, 而是以较低的浓度存在于所有常见的红葡萄酒中。Pinotin A 的最大吸收波长在 505~508 nm 之间, 呈现橙红色, 其形成过程如图 5 所示。

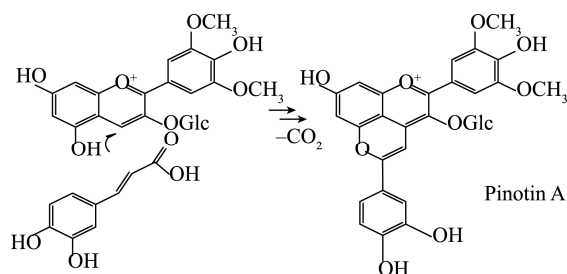


图 5 Pinotin A 的形成
Fig.5 Formation of Pinotin A

黄烷醇吡喃花色苷也是在葡萄酒中发现的一种羟苯基吡喃花色苷化合物。1997 年, FRANCIA-ARICHA 等^[36]首次在葡萄酒模型溶液中发现花色苷与儿茶素、表儿茶素和原花青素 B2 的环加成反应产物, 其机制类似于乙烯基酚与羟苯基吡喃花色苷的环加成反应^[13]。乙烯基黄烷醇作为重要的前体, 并非天然存在于葡萄中, 主要来源可能有两种, 一种是通过葡萄酒中黄烷醇-烷基-黄烷醇聚合物的断裂形成, 另一种是在酸性环境下黄烷醇和乙醛发生加成反应后脱水形成的中间产物^[37], 黄烷醇吡喃花色苷的形成过程如图 6 所示, 其在可见光区域的最大吸收波长可达 490~511 nm, 呈现橙色。

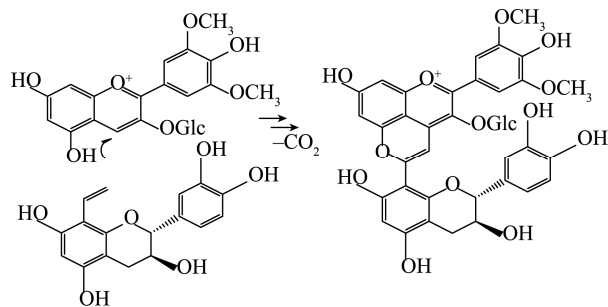


图 6 黄烷醇吡喃花色苷的形成
Fig.6 Formation of flavanolpyranoanthocyanin

2.3.3 Portisins 型

MATEUS 等^[38]于 2003 年在葡萄牙产的一种波特(Port)酒中分离并鉴定出一种新型吡喃花色苷, 并将其命名为 Portisins。根据目前已鉴定出的吡喃花色苷, 可将其分为 A 型和 B 型。Portisin A(图 7)是 Vitisin A 通过其 C10 部位的碳与乙烯基黄烷醇加合物的乙烯基反应形成, 而 Portisin B(图 8)是 Vitisin A 与肉桂酸或乙烯基酚反应形成, 该机制与 Portisin A 的形成机制类似, 但它涉及进一步的脱羧^[39]。Portisin A 的最大吸收波长在 580 nm 左右, 在酸性环境下呈现蓝色, 而 Portisin B 的最大吸收波长在 533~540 nm, 呈现紫红色^[39], 两者之间的呈色特征有明显不同。

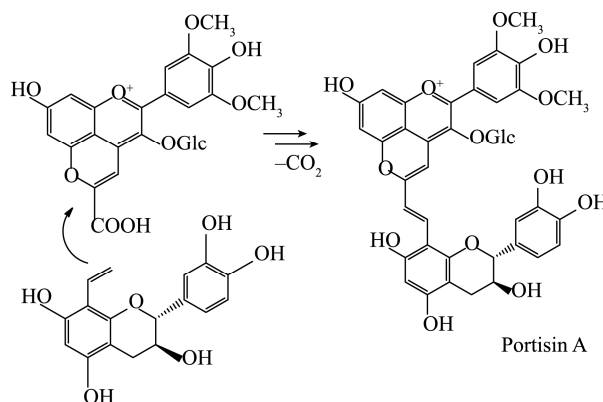


图 7 Portisin A 的形成
Fig.7 Formation of Portisin A

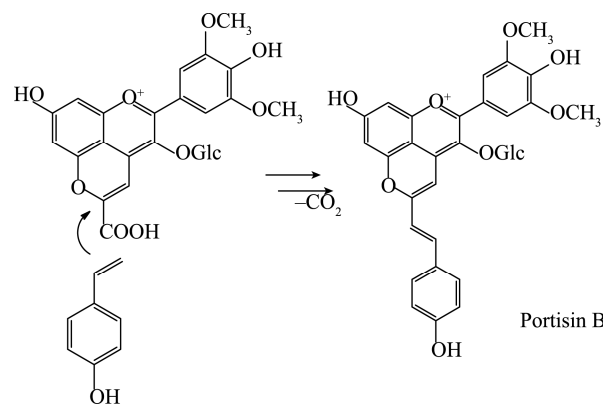


图 8 Portisin B 的形成
Fig.8 Formation of Portisin B

2.3.4 甲基吡喃花色苷

葡萄酒中来自酵母的其他次级代谢产物如草酰乙酸、双乙酰、丙酮和乙偶姻, 也可与酒中游离花色苷反应形成与 Vitisins 型类似的化合物。例如, 丙酮或乙酰乙酸通过类似机制与花色苷反应形成具有甲基部分的产物, 被称为甲基吡喃花色苷。据报道, 在黑醋栗种子中, 甲基吡喃花色苷是由丙酮和花色苷反应形成^[40], 而在波特(Port)酒中, 甲基吡喃花色苷(图 9)是由乙酰乙酸和花色苷反应形成^[41]。有些学者认为甲基吡喃花色苷可能形成吡喃花色苷二聚体^[42]。

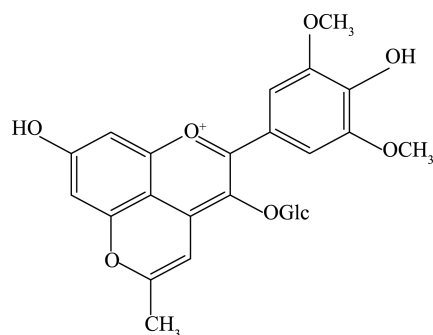


图 9 甲基吡喃花色苷
Fig.9 Methylpyranomalvidin-3-glucoside

2.3.5 吡喃花色苷二聚体

在陈酿了 9 年的波特(Port)酒和相应的酒糟中发现了两种类型的吡喃花色苷二聚体(图 10), 它们是由羧基吡喃花色苷和甲基吡喃花色苷反应形成。研究表明, 吡喃花色苷二聚体有较大的最大吸收波长(670~740 nm), 在酸性环境下, 二聚体呈现出罕见的蓝绿色^[43]。由于吡喃花色苷二聚体的溶解性比游离花色苷低, 故通常在陈酿葡萄酒的酒脚中被检测到^[44]。

2.3.6 Oxovitisins 型

Oxovitisins 是 HE 等^[27]于 2010 年在陈酿葡萄酒中首次发现并命名的一类吡喃花色苷衍生物。采用 LC-DAD-MS/MS 技术和 ^1H 和 ^{13}C NMR 对 Oxovitisins 的结构进行检测, 发现它们是羧基吡喃花色苷的直接衍生物。在形成过程中, 水分子首先攻击吡喃花色苷前体的正电荷 C10 部位, 导致其半缩醛的形成, 然后经一系列的脱羧、氧化和脱水反应, 最终形成此类色素。Oxovitisins 的形成不需要酶参与, 且反应缓慢, 储藏数年的葡萄酒才会产生一定的量^[27,45], Oxovitisins 的结构如图 11 所示。在酸性环境下, Oxovitisins 在可见光谱中的最大吸收波长仅为 373 nm, 因此使葡萄酒呈现黄色。

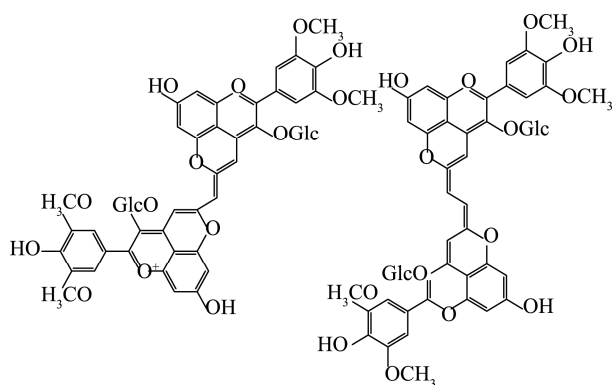


图 10 吡喃花色苷二聚体
Fig.10 Pyranoanthocyanin dimmers

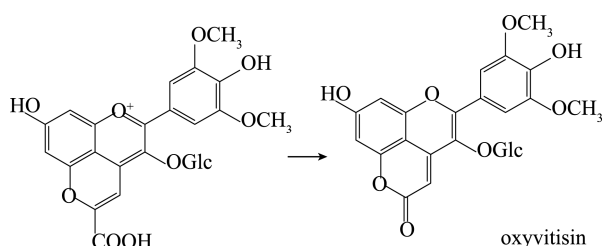


图 11 Oxovitisins 的形成
Fig.11 Formation of Oxovitisins

2.4 聚合花色苷

一直以来关于聚合类花色苷的相关研究鲜有报道, 直到 20 世纪末, VIVAR-QUINTANA 等^[46]利用 LC-ESI-MS/MS 技术首次在葡萄酒中检测到花色苷与黄烷-3-醇以共价键结合的聚合物。根据该聚合物的形成途径将其分为两种, 一种是 A-T 型(A 代表花色苷, T 代表单宁, 也称 A-F, 其中 F 代表黄烷醇), 这种产生的结构是基于花色苷 C 环的亲电 C4 部位和黄烷-3-醇 A 环的亲核 C8 或 C6 部位之间的连接^[47-48]。另一种是 T-A 型(或 F-A), 主要是由花色苷 A 环中的亲核 C8 或 C6 部位攻击黄烷-3-醇 C 环中的亲电 C4 部位形成的^[47,49-50]。A-T 型和 T-A 型聚合花色苷的最大吸收波长在 500~515 nm 左右^[14], 与吡喃花色苷相似, 为葡萄酒贡献更多的橙黄色。A-T 型和 T-A 型聚合花色苷的结构如图 12 所示。

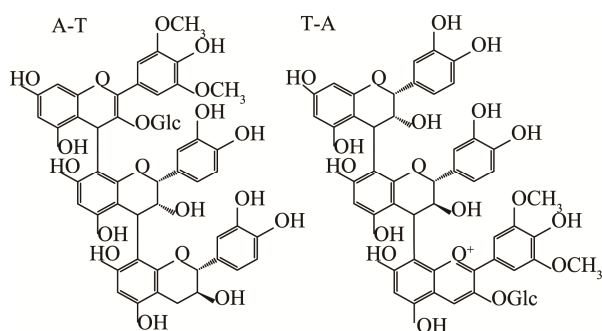


图 12 A-T 和 T-A 型聚合花色苷(含二聚原花青素单元)
Fig.12 A-T and T-A type polymeric anthocyanin (with dimeric proanthocyanidin units)

花色苷除了可以与黄烷-3-醇直接连接形成聚合花色苷, 还可以通过乙醛的“桥键”作用形成乙基桥联的聚合花色苷。在红葡萄酒的低 pH 环境中, 乙醛可以与黄烷-3-醇 A 环的亲核 C8 或 C6 位置反应, 脱水后, 乙醛连接的黄烷-3-醇加合物攻击花色苷 A 环的亲核 C8 部位, 经脱质子化形成交联黄烷-3-醇乙基花色苷加合物的紫色喹啉碱^[51]。例如, 黄烷-3-醇和二甲基花翠素-3-O-葡萄糖苷通过乙醛桥联形成的化合物是这一类中最有代表性的聚合花色苷^[48,52], 其最大吸收波长为 500~515 nm, 为葡萄酒贡献更多的紫红色, 其结构如图 13 所示。

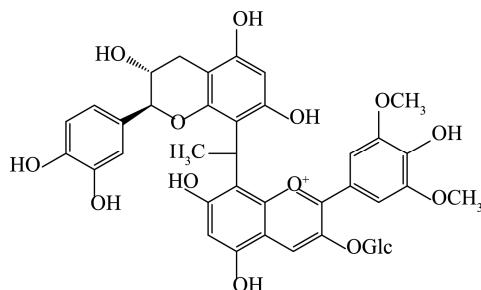


图 13 黄烷-3-醇和二甲基花翠素-3-O-葡萄糖苷通过乙醛桥联的聚合花色苷

Fig.13 Polymerized anthocyanins bridged by acetaldehyde of flavan-3-ol and dimethyl anthurin-3-O-glucoside

研究表明,聚合花色苷比单体花色苷更为稳定,且聚合导致花色苷的发色团免受亲核攻击、氧化或其他化学修饰,如二氧化硫漂白,因此有助于葡萄酒颜色的稳定^[53-54]。

3 葡萄与葡萄酒中花色素及其衍生物的种间特征

葡萄属有 70 余种^[55],但在生产上应用最多的主要是欧亚种、欧美杂交种、野生种、欧山杂交种和圆叶葡萄。大量的研究表明,所属同一种的酿酒葡萄所含花色素类物质的种类和相对含量较为稳定,所属不同种的酿酒葡萄因基因型的差异导致花色素类物质的种类和相对含量不同^[3,56-57]。因此有人提出,可将花色苷的种类、各花色苷组分占总花色苷的比例作为区分不同种酿酒葡萄的依据^[16,58]。

3.1 欧亚种

欧亚种葡萄一般只含有花色素单葡萄糖苷,但一些研究找到了能够催化 C5 位糖苷化的 5-O-糖苷转移酶及相关的基因,也已证明 C3、C5 位取代的花色素双葡萄糖苷的存在^[59]。研究表明,欧亚种葡萄以二甲花翠素类的含量最高,花葵素类的含量仅在某些欧亚种葡萄中被检测出微量^[60]。

3.2 欧美杂交种

研究发现,欧美杂交种葡萄的总花色苷含量较低,以二甲花翠素-3,5-O-(6-O-香豆酰)-双葡萄糖苷为主的二甲花翠素类衍生物是最主要的花色苷成分,甲基花翠素衍生物在所有的欧美种葡萄中的含量均很低^[61]。

3.3 野生种

野生种葡萄主要包括东亚种群的山葡萄(*Vitis amurensis* Rupr)、毛葡萄(*Vitis lanata* Roxb)、刺葡萄(*Vitis davidii* Foex)和北美种群的美洲葡萄(*Vitis labrusca* L)、河岸葡萄(*Vitis riparis* Michx)、沙地葡萄(*Vitis rupestris* Scheele)。目前,国内对山葡萄的研究较多,赵权等^[62]采用 HPLC-MS 分析了 5 个品种山葡萄酒的花色苷,发现山葡萄酒中花色素双葡萄糖苷的含量远高于花色素单葡萄糖苷,

这一结果表明,山葡萄中花色苷组分与欧亚种葡萄存在显著差异。此外,研究发现在毛葡萄和山葡萄果皮中均未检测到酰化类花色苷衍生物,仅在刺葡萄的某几个株系中检测到了香豆酰类花色苷,说明并非所有红葡萄品种都能在果皮中产生酰化花色苷,除了山葡萄和毛葡萄,广泛种植的黑比诺也不能合成乙酰化花色苷^[63]。

美洲葡萄果实中含有一定量的花色素双葡萄糖苷,沙地葡萄和河岸葡萄等野生种含有花色素单、双葡萄糖苷,且花色素双葡萄糖苷占总花色苷的 30%~60%^[64]。山葡萄、毛葡萄和刺葡萄等野生种中花色素双葡萄糖苷占总花色苷的 50%~90%^[64-65],比沙地葡萄和河岸葡萄所占比例更大。但不是所有野生种葡萄都含有花色素双葡萄糖苷,如甜冬葡萄的一些品种中就未曾检测到^[66]。

3.4 欧山杂交种

欧山杂交种葡萄由欧亚种葡萄和山葡萄杂交而成,有研究发现欧山种的总花色苷含量较高,但其单体花色苷花翠素-3-O-葡萄糖苷和甲基花青素-3-O-葡萄糖苷的含量相对较低^[67]。

3.5 圆叶葡萄

圆叶葡萄起源于美国东南部,据报道,圆叶葡萄同时含有花色素单、双葡萄糖苷,且花色素双葡萄糖苷的种类和含量高于花色素单葡萄糖苷,少数圆叶葡萄可能不含花色素单葡萄糖苷^[68]。此外,圆叶葡萄的果实也不积累酰化花色苷。

3.6 葡萄与葡萄酒中花色素及其衍生物的种间差异

葡萄果实花色苷的含量主要受品种、产地、栽培管理方式和成熟度等因素的影响,但不同种酿酒葡萄因其基因型的不同导致花色苷的种类和相对含量有着显著性差异^[69],详见表 3。

综上可知,不同种酿酒葡萄的花色苷组成和含量有着显著性差异,因此,可以使用花色苷指纹来确定未知样品与已知的葡萄品种的归属,这对葡萄品种的识别具有重要价值。

4 结束语

明确花色素及其衍生物的结构分类、合成途径和理化特征有利于掌握葡萄酒酿造过程中的色泽变化情况,为从工艺上稳定葡萄酒色泽提供理论基础,同时阐明更多的葡萄酒天然色素,并测试它们的体内和体外生物活性,然后合成对人类健康有意义的色素也是一个很好的研究方向。目前关于花色素及其衍生物的研究存在的问题主要有以下几点:

1)葡萄品种和葡萄酒花色苷图谱之间的对应关系。明确葡萄与葡萄酒中花色素及其衍生物的品种特征和不同种之间的差异性,对葡萄果实而言,借助果皮花色素及其衍生物的组成对其品种和产地进行分类鉴定是否可行;对葡

萄酒而言,分析葡萄酒中花色素及其衍生物的种类和相对含量,是否能够成为检验葡萄酒真伪的一种有用工具,特别是葡萄酒标签上提到了葡萄品种。

2)陈酿葡萄酒中新吡喃型花色苷的鉴定。特别是来自第二代羧基或甲基吡喃花色苷的新色素或者是较为复杂的聚合

花色苷的鉴定,尤其是聚合度较高、构型较新的花色苷。

3)新的酿酒实践,以提高葡萄酒中花色苷衍生物的产生和稳定性。随着色谱、质谱和光谱技术的发展,人们对葡萄酒中花色素类物质的研究将会不断深入,它的真正价值必将得到充分的发挥。

表 3 不同种酿酒葡萄果实花色苷的特征和差异性
Table 3 Differences of anthocyanins in different grape varieties

中文名称	拉丁文名称	种内特征	种间差异
欧亚种	<i>V.vinifera</i>	花色苷通常以单葡萄糖苷形式存在,二甲基花翠素-3-O-葡萄糖苷及其衍生物的含量较高。	1. 欧亚种葡萄的花色素双葡萄糖苷的含量远低于其他种酿酒葡萄; 2. 大部分欧美杂交种葡萄花色苷含量次高的是甲基花翠素类,而欧亚种葡萄则是甲基花青素类; 3. 与欧亚种葡萄相比,欧山种葡萄果实花翠素-3-O-葡萄糖苷和甲基花青素-3-O-葡萄糖苷含量较低; 4. 美洲葡萄、山葡萄和欧山种葡萄的总花色苷含量高于欧亚种和欧美杂交种葡萄,且花色苷多以双糖衍生物的形式存在; 5. 野生种葡萄花色苷含量高于种间杂种(欧亚种、欧美杂交种),同一种的酿酒葡萄高于鲜食葡萄。
欧美杂交种	<i>V.labrusca</i> × <i>V.vinifera</i>	花色苷通常以双葡萄糖苷形式存在,以二甲基花翠素-3,5-O-(6-O-香豆酰)-双葡萄糖苷为主的二甲基花翠素衍生物是含量最多的花色苷成分,甲基花翠素衍生物在所有欧美种葡萄中的含量都很低。	
欧山种	<i>V.vinifera</i> × <i>V.amurensis</i>	总花色苷的含量高,但花翠素-3-O-葡萄糖苷和甲基花青素-3-O-葡萄糖苷含量较低。	
野生种(山葡萄、毛葡萄、刺葡萄、美洲葡萄、河岸葡萄、沙地葡萄)	<i>Vitis amurensis</i> Rupr、 <i>Vitis lanata</i> Roxb、 <i>Vitis davidii</i> Foex、 <i>Vitis. labrusca</i> L、 <i>Vitis riparis</i> Michx、 <i>Vitis rupestris</i> Scheele	山葡萄酒中花色素双葡萄糖苷的含量远高于花色素单葡萄糖苷;毛葡萄和山葡萄不含酰化花色苷,刺葡萄的中含香豆酰类花色苷;美洲葡萄、沙地葡萄和河岸葡萄等野生种同时含有花色素单、双葡萄糖苷。大部分野生种葡萄二甲基花翠素衍生物占总花色苷含量的比例较高。	
圆叶葡萄	<i>V.rotundifolia</i>	圆叶葡萄中同时含有花色素单、双葡萄糖苷,且花色素双葡萄糖苷的种类和含量高于花色素单葡萄糖苷,不含酰化花色苷。	

参考文献

[1] 张波,韩舜愈,马腾臻,等. 红葡萄酒中花色苷衍生物结构研究进展[J]. 食品科学, 2018, 39(5): 284–295.
ZHANG B, HAN SY, MA TZ, *et al.* Progress in understanding structures of anthocyanins derivatives in red wines [J]. Food Sci, 2018, 39(5): 284–295.

[2] HE F, LIANG NN, MU L, *et al.* Anthocyanins and their variation in red wines. II. anthocyanin derived pigments and their color evolution [J]. Molecules, 2012, 17(2): 1483–1519.

[3] FREITAS V, MATEUS N. Formation of pyranoanthocyanins in red wines: A new and diverse class of anthocyanin derivatives [J]. Anal Bioanal Chem, 2011, 401(5): 1463–1473.

[4] REVILLA I, PÉREZ-MAGARIÑO S, GONZÁLEZ-SANJOSÉ ML, *et al.* Identification of anthocyanin derivatives in grape skin extracts and red wines by liquid chromatography with diode array and mass spectrometric detection [J]. J Chromatogr A, 1999, 847(1): 83–90.

[5] AROZARENA I, CASP A, MARÍN R, *et al.* Multivariate differentiation of Spanish red wines according to region and variety [J]. J Sci Food Agric, 2000, 80(13): 1909–1917.

[6] BERENTE B, GARCÍA DDLC, REICHENBÄCHER M, *et al.* Method development for the determination of anthocyanins in red wines by high-performance liquid chromatography and classification of German red wines by means of multivariate statistical methods [J]. J Chromatogr A, 2000, 871(1): 95–103.

[7] 陈曦,周小平,韩舜愈,等. HPLC 测定葡萄和葡萄酒中花色苷[J]. 光谱实验室, 2013, 30(4): 1704–1709.
CHEN X, ZHOU XP, HAN SY, *et al.* HPLC determination of anthocyanins in grape and wine [J]. Chin J Spec Lab, 2013, 30(4): 1704–1709.

[8] 唐柯,张小倩,李记明,等. 基于超高效液相色谱串联三重四级杆质谱的不同产区赤霞珠葡萄酒花色苷特征性研究[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(5): 208–212.
TANG K, ZHANG XQ, LI JM, *et al.* Characteristics of anthocyanins in Cabernet Sauvignon wines from different regions of China based on UPLC-MS/MS [J]. Food Ferment Ind, 2019, 45(5): 208–212.

[9] VILLIERS AD, VANHOENACKER G, MAJEK P, *et al.* Determination of anthocyanins in wine by direct injection liquid chromatography–diode array detection–mass spectrometry and classification of wines using discriminant analysis [J]. J Chromatogr A, 2004, 1054(1): 195–204.

[10] 金刚,杨志伟,王圣仪,等. 超高效液相色谱-串联质谱测定干红葡萄酒中 18 种花色素单体方法的建立[J]. 食品科学, 2019, 40(18): 229–235.
JIN G, YANG ZW, WANG SY, *et al.* Establishment of ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for determination of 18 individual anthocyanins in wine [J]. Food Sci, 2019, 40(18): 229–235.

[11] 蔡建. 产区间酿酒葡萄及葡萄酒花色苷特征研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2006.
CAI J. Study on the characteristics of anthocyanins of wine grapes and wine produced in region [D]. Beijing: China Agricultural University, 2006.

- [12] 孙建平. 葡萄与葡萄酒中酚类物质 LC-UV-MS/MS 谱库构建及应用[D]. 北京: 中国农业大学, 2006.
- SUN JP. Construction and application of LC-UV-MS/MS spectrum library of phenolic substances in grape and wine [D]. Beijing: China Agricultural University, 2006.
- [13] MATEUS N, CARVALHO E, CARVALHO A, *et al.* Isolation and structural characterization of new acylated anthocyanin-vinyl-flavanol pigments occurring in aging red wines [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(1): 277–282.
- [14] 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*, 2011, 30(3): 328–336.
- HAN FL, LI Y, LI JM, *et al.* Relation between anthocyanin structures and color in red wine: A review [J]. *J Food Sci Biotechnol*, 2011, 30(3): 328–336.
- [15] JUUSO ELJS, JUHA-PEKKA S. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry reveals detailed chromatographic fingerprints of anthocyanins and anthocyanin adducts in red wine [J]. *Food Chem*, 2019, 294: 138–151.
- [16] VILLIERS AD, CABOOTER D, LYNEN F, *et al.* High-efficiency high performance liquid chromatographic analysis of red wine anthocyanins [J]. *J Chromatogr A*, 2011, 1218(29): 4660–4670.
- [17] SUN B, FERNANDES TA, SPRANGER MI. A new class of anthocyanin-procyanidin condensation products detected in red wine by electrospray ionization multi-stage mass spectrometry analysis [J]. *Rapid Commun Mass Sp*, 2010, 24(3): 254–260.
- [18] HE F, LIANG NN, MU L, *et al.* Anthocyanins and their variation in red wines I. monomeric anthocyanins and their color expression [J]. *Molecules*, 2012, 17(2): 1571–1601.
- [19] 朱磊, 李丹丹, 王鹤霖, 等. 葡萄中糖基化花色苷研究进展[J]. *园艺学报*, 2017, 44(9): 1693–1703.
- ZHU L, LI DD, WANG HL, *et al.* Advances in glycosylated anthocyanins in grapes [J]. *Acta Horticult Sin*, 2017, 44(9): 1693–1703.
- [20] 陈欣然. 葡萄与葡萄酒中花色苷类物质 UPLC-ESI-MS/MS 分析方法建立及应用[D]. 兰州: 甘肃农业大学, 2019.
- CHEN XR. Establishment and application of UPLC-ESI-MS/MS analysis method for anthocyanins in grape and wine [D]. Lanzhou: Gansu Agricultural University, 2019.
- [21] HE F, HE JJ, PAN QH, *et al.* Mass-spectrometry evidence confirming the presence of pelargonidin-3-O-glucoside in the berry skins of Cabernet Sauvignon and Pinot Noir (*Vitis vinifera* L.) [J]. *Austr J Grape Wine Res*, 2010, 16(3): 464–468.
- [22] KIM M, YOON SH, JUNG M, *et al.* Stability of meoru (*Vitis coignetiea*) anthocyanins under photochemically produced singlet oxygen by riboflavin [J]. *New Biotechnol*, 2010, 27(4): 435–439.
- [23] PASCUAL-TERESA S, SANCHEZ-BALLESTA MT. Anthocyanins: From plant to health [J]. *Phytochem Rev*, 2008, 7(2): 281–299.
- [24] EVA GB, FÉLIX C, EUGENIO R. Analysis of grape and wine anthocyanins by HPLC-MS [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(19): 5622–5629.
- [25] ALCALDE-EON C, ESCRIBANO-BAILÓN MT, SANTOS-BUELGA C, *et al.* Changes in the detailed pigment composition of red wine during maturity and ageing [J]. *Anal Chim Acta*, 2005, 563(1): 238–254.
- [26] 何静仁, 邝敏杰, 齐敏玉, 等. 吡喃花色苷类衍生物家族的研究进展[J]. *食品科学*, 2015, 36(7): 228–234.
- HE JR, KUANG MJ, QI MY, *et al.* Recent progress in research on pyranoanthocyanins derivatives [J]. *Food Sci*, 2015, 36(7): 228–234.
- [27] HE J, OLIVEIRA J, SILVA AMS, *et al.* Oxovitisins: A new class of neutral pyranone-anthocyanin derivatives in red wines [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(15): 8814–8819.
- [28] FREITAS V, MATEUS N. Chemical transformations of anthocyanins yielding a variety of colours (review) [J]. *Environ Chem Lett*, 2006, 4(3): 175–183.
- [29] MATEUS N, SILVA AMS, VERCAUTEREN J, *et al.* Occurrence of anthocyanin-derived pigments in red wines [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(10): 4836–4840.
- [30] BAKKER J, BRIDLE P, HONDA T, *et al.* Identification of an anthocyanin occurring in some red wines [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(7): 1375–1382.
- [31] CARVALHO ARF, OLIVEIRA J, FREITAS VD, *et al.* A theoretical interpretation of the color of two classes of pyranoanthocyanins [J]. *J Mol Struc Theochem*, 2010, 948(13): 61–64.
- [32] CAMEIRA-DOS-SANTOS PJ, BRILLOUET JM, CHEYNIER V, *et al.* Detection and partial characterisation of new anthocyanin-derived pigments in wine [J]. *J Sci Food Agric*, 1996, 70(2): 204–208.
- [33] CHATONNET P, DUBOURDIEU D, BOIDRON JN, *et al.* Synthesis of volatile phenols by *Saccharomyces cerevisiae* in wines [J]. *J Sci Food Agric*, 1993, 62(2): 191–202.
- [34] SCHWARZ M, JERZ G, WINTERHALTER P. Isolation and structure of Pinotin A, a new anthocyanin derivative from Pinotage wine [J]. *Vitis*, 2003, 42(2): 105–106.
- [35] MICHAEL R, MICHAEL S, PETER W, *et al.* Formation of hydroxyphenyl-pyranoanthocyanins in Grenache wines: Precursor levels and evolution during aging [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(12): 4883–4888.
- [36] FRANCIA-ARICHA EM, GUERRA MT, RIVAS-GONZALO JC, *et al.* New anthocyanin pigments formed after condensation with flavanols [J]. *J Agric Food Chem*, 1997, 45(6): 2262–2266.
- [37] CRUZ L, TEIXEIRA N, SILVA AMS. Role of vinylcatechin in the formation of pyranomalvidin-3-glucoside-(+)-catechin [J]. *J Agric Food Chem*, 2008, 56(22): 10980–10987.
- [38] MATEUS N, SILVA AMS, RIVAS-GONZALO JC, *et al.* A new class of blue anthocyanin-derived pigments isolated from red wines [J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51(7): 1919–1923.
- [39] OLIVEIRA J, FREITAS VD, SILVA AMS, *et al.* Reaction between hydroxycinnamic acids and anthocyanin-pyruvic acid adducts yielding new portisins [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55(15): 6349–6356.
- [40] LU Y, FOO LY. Unusual anthocyanin reaction with acetone leading to pyranoanthocyanin formation [J]. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42(7): 1371–1373.
- [41] HE J, SANTOS-BUELGA C, SILVA AMS, *et al.* Isolation and structural characterization of new anthocyanin-derived yellow pigments in aged red wines [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54(25): 9598–9603.
- [42] HE J, CARVALHO ARF, MATEUS N, *et al.* Spectral features and stability of oligomeric pyranoanthocyanin-flavanol pigments isolated from red wines [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(16): 9249–9258.
- [43] OLIVEIRA J, AZEVEDO J, SILVA AMS, *et al.* Pyranoanthocyanin dimers: A new family of turquoise blue anthocyanin-derived pigments found in Port wine [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58(8): 5154–5159.
- [44] ROMERO C, BAKKER J. Effect of acetaldehyde and several acids on the formation of vitisin A in model wine anthocyanin and colour evolution [J]. *Int J Food Sci Technol*, 2000, 35(1): 129–140.
- [45] HE J, SILVA AMS, MATEUS N, *et al.* Oxidative formation and structural

- characterisation of new α -pyranone (lactone) compounds of non-oxonium nature originated from fruit anthocyanins [J]. Food Chem, 2011, 127(3): 984–992.
- [46] VIVAR-QUINTANA AM, SANTOS-BUELGA C, FRANCIA-ARICHA E, *et al.* Formation of anthocyanin-derived pigments in experimental red wines [J]. Food Sci Technol Int, 1999, 5(4): 347–352.
- [47] NAVE F, TEIXEIRA N, MATEUS N, *et al.* The fate of flavanol-anthocyanin adducts in wines: Study of their putative reaction patterns in the presence of acetaldehyde [J]. Food Chem, 2010, 121(4): 1129–1138.
- [48] SALAS E, ATANASOVA V, PONCET-LEGRAND C, *et al.* Demonstration of the occurrence of flavanol-anthocyanin adducts in wine and in model solutions [J]. Anal Chim Acta, 2004, 513(1): 325–332.
- [49] FEI H, PAN QH, SHI Y, *et al.* Chemical synthesis of proanthocyanidins *in vitro* and their reactions in aging wines [J]. Molecules, 2008, 13(12): 3007–3032.
- [50] SALAS E, GUERNEV CL, FULCRAND HL, *et al.* Structure determination and colour properties of a new directly linked flavanolanthocyanin dimer [J]. Tetrahedron Lett, 2004, 45(47): 8725–8729.
- [51] HE F, LIANG NN, MU L, *et al.* Anthocyanins and their variation in red wines. II. anthocyanin derived pigments and their color evolution [J]. Molecules, 2012, 17(2): 1483–1519.
- [52] SALAS E, FULCRAND H, MEUDEC E, *et al.* Reactions of anthocyanins and tannins in model solutions [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51(27): 7951–7961.
- [53] SOPHIE R, HÉLÈNE F, BENOÎT L, *et al.* First confirmation in red wine of products resulting from direct anthocyanin-tannin reactions [J]. J Sci Food Agric, 2000, 80(6): 745–751.
- [54] JACKSON RS. Wine science: Principles and applications [M]. 3th Ed. UK: Elsevier-Academic Press: Oxford, 2008.
- [55] 杨亚蒙, 姜建福, 樊秀彩, 等. 葡萄属野生资源分类研究进展[J]. 植物遗传资源学报, 2020, 21(2): 275–286.
- YANG YM, JIANG JF, FAN XC, *et al.* A review of taxonomic research in wild grape resources [J]. J Plant Genet Res, 2020, 21(2): 275–286.
- [56] HE J, SANTOS-BUELGA C, MATEUS N, *et al.* Isolation and quantification of oligomeric pyranoanthocyanin-flavanol pigments from red wines by combination of column chromatographic techniques [J]. J Chromatogr A, 2006, 1134(1): 215–225.
- [57] BOIDO E, ALCALDE-EON C, CARRAU F, *et al.* Aging effect on the pigment composition and color of *Vitis vinifera* L. Cv. Tannat wines. Contribution of the main pigment families to wine color [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(18): 6692–6704.
- [58] JOSÉ-MARÍA R, EUGENIO R. Anthocyanin composition of Cabernet Sauvignon and Tempranillo grapes at different stages of ripening [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51(11): 3372–3378.
- [59] XING RR, LI SY, HE F, *et al.* Mass spectrometric and enzymatic evidence confirm the existence of anthocyanidin 3,5-O-diglucosides in cabernet sauvignon (*Vitis vinifera* L.) grape berries [J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(12): 3251–3260.
- [60] 刘笑宏, 郭淑华, 牛彦杰, 等. 8 个葡萄品种的花色苷组分及含量分析[J]. 果树学报, 2017, 34(4): 444–453.
- LIU XH, GUO SH, NIU YJ, *et al.* Analysis of anthocyanin compositions and contents in eight grape cultivars [J]. J Fruit Sci, 2017, 34(4): 444–453.
- [61] LIANG Z, WU B, FAN P, *et al.* Anthocyanin composition and content in grape berry skin in vitis germplasm [J]. Food Chem, 2008, 111(4): 837–844.
- [62] 赵权, 王军, 韩富亮. 不同品种山葡萄酒中花色苷的成分分析[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2013, 41(6): 195–201.
- ZHAO Q, WANG J, HAN FL. Anthocyanins composition in different *Vitis amurens* wine [J]. J Northwest Agric Fore Univ (Nat Sci Ed), 2013, 41(6): 195–201.
- [63] 邢婷婷, 杨航宇, 王雯染, 等. 14 个欧亚种红色酿酒葡萄品种(品系)的花色苷组成和含量分析[J]. 果树学报, 2018, 35(2): 147–157.
- XING TT, YANG HY, WANG WR, *et al.* The compositions and contents of anthocyanins of 14 red wine grape varieties or clones (*Vitis vinifera*) [J]. J Fruit Sci, 2018, 35(2): 147–157.
- [64] MAZZA G. Anthocyanins in grapes and grape products [J]. Crit Rev Food Sci, 2009, 35(4): 341–371.
- [65] ZHAO Q, DUAN CQ, WANG J. Anthocyanins profile of grape berries of *Vitis amurens*, its hybrids and their wines [J]. Int J Mol Sci, 2010, 11(5): 2212–2228.
- [66] ZHU L, LU J, ZHANG Y. Phenolic contents and compositions in skins of red wine grape cultivars among various genetic backgrounds and originations [J]. Int J Mol Sci, 2012, 13(3): 3492–3510.
- [67] 刘思凡. 欧亚种与欧山种红色酿酒葡萄果实中花苷积累的差异研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2020.
- LIU SF. Differenced Study of berry anthocyanin accumulation between *Vitis vinifera* and hybrid of *Vitis vinifera*×*Vitis amurens* in red wine grapes [D]. Yinchuan: Ningxia University, 2020.
- [68] REVILLA E, GARCÍA-BENEYTEZ E, CABELLO F, *et al.* Value of high-performance liquid chromatographic analysis of anthocyanins in the differentiation of red grape cultivars and red wines made from them [J]. J Chromatogr A, 2001, 915(1): 53–60.
- [69] REVILLA E, GARCIA-BENEYTEZ E, CABELLO F. Anthocyanin fingerprint of clones of tempranillo grapes and wines made with them [J]. Aust J Grape Wine R, 2009, 15(1): 70–78.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

作者简介



黄露露, 硕士研究生, 主要研究方向为葡萄酒色素。

E-mail: llferment7866@163.com



康文怀, 博士, 副教授, 主要研究方向为葡萄酒、白酒等酿造工艺。

E-mail: kwshx@sina.com



张 昂, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为食品真实性及质量安全。

E-mail: zhanganggrape@hotmail.com