

橡木中的鞣花单宁对葡萄酒质量的影响

陈 勇, 易勇波, 肖利民, 杨华峰

(新天国际葡萄酒业有限公司, 新疆 玛纳斯 832200)

摘 要: 鞣花单宁是橡木中的主要单宁, 是影响橡木桶贮葡萄酒质量的重要因素之一。影响葡萄酒中鞣花单宁含量的因素有橡木来源、橡木桶的制桶工艺、橡木中鞣花单宁的可浸提比例和橡木桶贮存过程中鞣花单宁的化学变化。鞣花单宁可引起葡萄酒的感官特性、质量、蒸馏酒风味和葡萄酒中多酚含量的变化。(孙悟)

关键词: 葡萄酒; 质量; 橡木; 鞣花单宁; 影响

中图分类号: TS262.6; TS261.4 文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2005)03-0071-04

Effects of Ellagitannin in Oak on Grape Wine Quality

CHEN Yong, YI Yong-bo, XIAO Li-min and YANG Hua-feng

(Xintian International Grape Wine Co. Ltd., Ma'nasi, Xinjiang 832200, China)

Abstract: Ellagitannin, the main tannin in oak, is an important factor influencing the quality of grape wine in oak barrel. The factors influencing ellagitannin content in grape wine include oak source, making techniques of oak barrel, lixiviating ratio of ellagitannin in oak, and chemical changes of ellagitannin during grape wine storage in oak barrel. Ellagitannin mainly influences the following aspects of grape wine: sensory characteristics, the quality, distilling wine taste, and polyphenol content change. (Tran. by YUE Yang)

Key words: grape wine; quality; oak; ellagitannin; effects

葡萄酒在橡木桶贮存过程中, 来源于橡木的成分进入葡萄酒中, 它将对葡萄酒的香气^[1]、口感和颜色产生一定的影响, 橡木桶能明显地提高葡萄酒的质量, 有利于酒体的自然澄清、提高颜色的稳定性、降低涩味、增加葡萄酒口感和香气的复杂性等^[1]。鞣花单宁是橡木中的主要单宁, 它是影响桶贮葡萄酒质量的重要因素之一。本文就鞣花单宁的结构、影响葡萄酒中鞣花单宁含量的 4 大因素、鞣花单宁对葡萄酒质量的影响和以后对鞣花单宁研究的方向进行系统的论述, 以供参考。

1 橡木中的鞣花单宁结构

单宁是一类分子量在 300~5000 之间、能与蛋白质发生沉淀反应的水溶性多酚物质。根据其结构可分为水解单宁和缩合单宁。根据葡萄糖上的 3, 4, 5-三羟基苯甲酰基团的变化, 水解单宁进一步分为没食子单宁和鞣花单宁^[2], 其区别在于: 鞣花单宁中含有 HHDP 基团, 它由两个 3, 4, 5-三羟基苯甲酰基团碳碳键结合生成(见图 1), HHDP 基团与葡萄糖通过酯键相连构成鞣花单宁。HHDP 基团被认为是所有鞣花单宁的结构特性, 它们可以从葡萄糖酯键水解分离而自发地类酯化而形成

鞣酸(见图 2)。而没食子单宁中的 3, 4, 5-三羟基苯甲酰基团只是唯一的和葡萄糖形成酯。鞣花单宁水解依据它们的结构可能形成鞣酸, 然而, 没食子单宁只能释放出没食子酸^[2]。

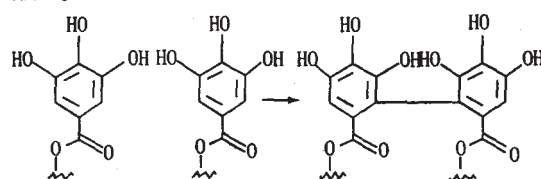


图 1 两个 3, 4, 5-三羟基苯甲酰基团碳碳键结合生成 HHDP 基团

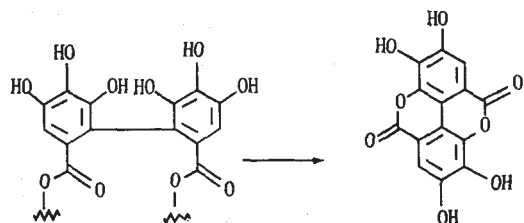


图 2 HHDP 基团内酯化形成鞣花酸

橡树心材中的单宁主要是鞣花单宁, 边材中虽然也存在, 但其含量比心材少得多。心材中鞣花单宁的含量

收稿日期: 2004-08-19

作者简介: 陈勇(1956-), 男, 博士, 高级工程师, 发表论文数篇。

占干木重量的 7%~10%,而边材中只占 1%~3%^[3,4]。橡木中已经有 8 种鞣花单宁被检测出并被证实。它们分为单体鞣花单宁:其英文名称分别是 vescalagin^[5,6], castalagin^[5,6], grandinin^[7], roburin E^[8];二聚体鞣花单宁:其英文名称分别是 roburin A^[8], roburin B^[8], roburin C^[8], roburin D^[8]。橡木中单体鞣花单宁占总鞣花单宁含量的 40%~70%^[3]。这 8 种鞣花单宁的结构见图 3。

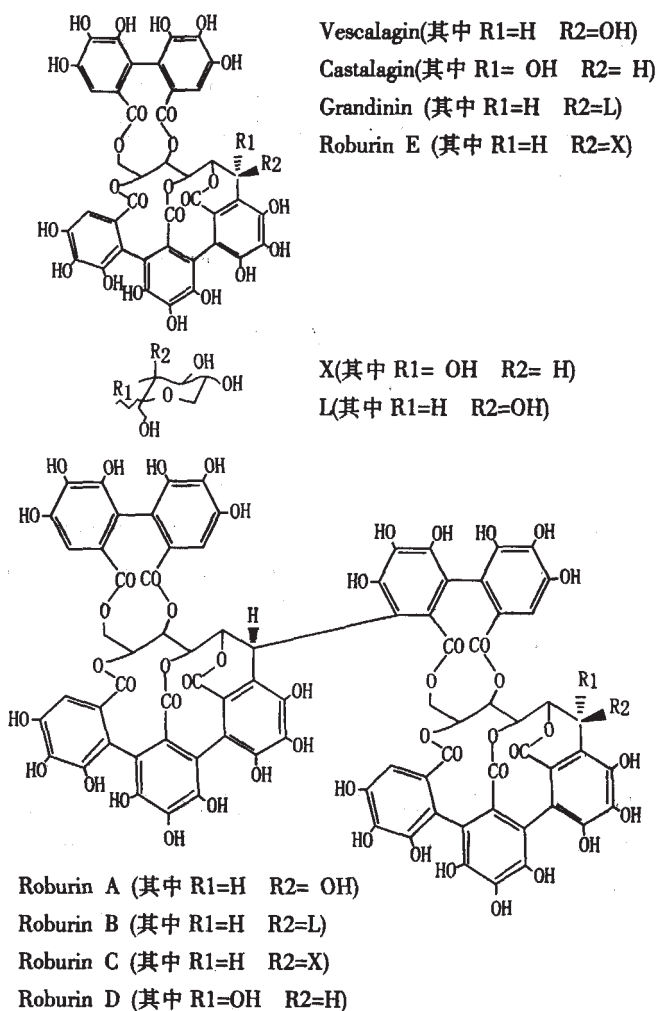


图 3 橡木中的鞣花单宁结构

2 影响葡萄酒中的鞣花单宁含量的 4 大因素

从葡萄酒中检出的鞣花单宁含量较低,最高含量为 21 mg/L castalagin 和 7 mg/L vescalagin^[9],这与我们预想的水溶性物质浸提量要少得多。以下 4 个因素对葡萄酒中的鞣花单宁含量具有决定性的影响,同时也是鞣花单宁在葡萄酒中含量较低的原因。

2.1 橡木来源对葡萄酒中的鞣花单宁含量的影响

橡木中鞣花单宁潜在含量决定葡萄酒中鞣花单宁含量。Brígida Fernández de Simón 等人^[10]对几种不同的原橡木(未自然风干)中的鞣花单宁进行测定,其含量的平均值结果见表 1。

从表 1 中可以看出,所有橡木中的单体鞣花单宁含量均明显高于二聚鞣花单宁,鞣花单宁含量排序为法国

利穆赞夏橡>西班牙橡木>法国阿利亚卢浮橡>美洲白栎。法国利穆赞夏橡富含鞣花单宁,而美洲白栎中鞣花单宁含量最低。

2.2 制桶工艺对葡萄酒中的鞣花单宁含量的影响

橡木板的自然风干和烘烤是橡木桶制作中的两个关键工艺,它在很大程度上会改变橡木中鞣花单宁的化学含量,从而间接地影响葡萄酒中鞣花单宁的含量。

2.2.1 自然风干失水影响水溶性鞣花单宁的含量

自然风干使橡木板失去水分的同时,也伴随着水溶性鞣花单宁的减少^[11,12]。这有利于减少橡木桶给葡萄酒带来的苦味和涩味^[13,14]。引起鞣花单宁减少的原因包括:自然风干过程中的雨水冲刷会带走一部分鞣花单宁^[15];鞣花单宁部分水解生成鞣花酸;鞣花单宁的聚合沉淀^[16,17];自然界中的霉菌的酶解作用对鞣花单宁的酚结构的破坏^[18]。

2.2.2 烘烤降低橡木板中鞣花单宁影响鞣花酸的含量

烘烤同样会降低橡木板中鞣花单宁(尤其是 Castalagin 和 Vescalagin)的含量,同时伴随着鞣花酸的含量增加^[11,12,19,20]。烘烤过程中的加热方式、空气对流、是否使用水这些因素对橡木中的鞣花单宁的含量影响最大^[20]。35 min,160~170℃的中度烘烤水平甚至就可以全部除去美洲白栎(Q.Alba)中的全部鞣花单宁^[12]。烘烤过程中鞣花单宁的减少原因包括:鞣花单宁部分水解生成鞣花酸 1→3+2^[11],见图 4;鞣花单宁在加热和有氧条件下分解,此分解过程不会生成鞣花酸^[11],其反应过程为 1→4→3,见图 4。

2.3 橡木中鞣花单宁的可浸提比例对葡萄酒中的鞣花单宁含量的影响

Puech, J.-L 等人^[21]利用葡萄酒恒流快速提取法浸提鞣花单宁,其结果表明,橡木中仅仅大约 50%的可利用的单宁被浸提出。用 12%的酒精水溶液与模型橡木桶的内部和表面木头接触浸提 200 d,研究结果发现,仅有 17%~40%的可利用的鞣花单宁被浸提出^[22]。不管是固体木头,还是橡木片,castalagin 和 vescalagin 被提取的比例都是最低的^[21,23]。

2.4 橡木桶贮存过程中鞣花单宁的化学变化对葡萄酒中的鞣花单宁含量的影响

葡萄酒中的鞣花单宁在橡木桶贮存过程中的化学变化包括:①自身的氧化、聚合和水解反应;②鞣花单宁与多糖的反应^[24];③鞣花单宁与酵母蛋白的反应^[25]。由于单宁与酵母蛋白的沉淀,桶内发酵或带酵母菌皮的陈酿工艺会降低葡萄酒中多酚含量;④鞣花单宁与葡萄酒其他成分之间的络合。Castalagin, vescalagin 在木桶陈酿的白葡萄酒的酒泥中检测出,其表明鞣花单宁与葡萄酒其他成分之间可能存在络合;⑤鞣花单宁与乙醇反应生成半缩酮或缩酮^[23]。葡萄酒中的半缩酮或缩酮的结构已经被液相色谱-质谱联用(LC-MS)分析和核磁共振光谱

表1 几种不同橡木中的鞣花单宁含量测定平均值 (mg/g)

单宁名称	西班牙		法国		美洲
	夏橡 Q. Robur	卢浮橡 Q. petrae	利穆赞地区夏橡 Q. Robur	阿利亚地区卢浮橡 Q. petrae	白栎 Q. Alba
Castalagin	13.0	9.06	27.5	5.20	1.37
Vescalagin	10.6	8.01	13.9	5.21	1.68
Roburin E	9.20	4.44	13.7	1.83	0.81
Grandinin	6.15	5.47	10.4	2.02	1.10
Roburin A	1.91	0.98	6.64	0.98	0.31
Roburin B	0.44	0.46	1.30	0.29	0.13
Roburin C	1.72	1.97	6.29	1.32	0.40
Roburin D	0.95	0.45	1.29	1.55	0.16

酒感官质量的重要影响。

3.4 鞣花单宁对葡萄酒中多酚含量的影响

由于单宁与酵母蛋白的沉淀,桶内发酵带酵母菌皮的陈酿工艺会降低葡萄酒中多酚含量^[24]。Pocock 等^[30]报道:与模型橡木桶陈酿的葡萄酒相比,在桶内发酵的霞多丽葡萄酒中的酚含量更低。在陈酿之前,分离了酵母菌皮或进行了蛋白沉淀的白葡萄酒与带酵母菌皮的桶内发酵的白葡萄酒对比,

鞣花单宁对葡萄酒风味的影响差异较大。

另外,以鞣花单宁为底物生成的半缩酮已经被证实具有涩味的感官特性^[23]。

4 鞣花单宁的研究方向

虽然我们对橡木中的鞣花单宁的结构已经鉴定,但对它们的一些本质属性仍然不太了解,特别是它们本身在葡萄酒中的演变过程和它们与其他橡木成分和葡萄酒成分之间的反应过程。

鞣花单宁与乙醇的反应很有可能产生一些对葡萄酒感官特性有直接影响的物质,需要确认和鉴定。

鞣花单宁通过调节氧化反应来影响葡萄酒的质量。F.Feuillat^[32]提出:鞣花单宁在葡萄酒和空气的接触面上被氧化。这样一方面可以阻止氧气通过橡木板进入葡萄酒中,另一方面也降低了葡萄酒中鞣花单宁的含量。但是鞣花单宁氧化的作用还需进一步论证,其氧化产物也需要鉴定。另外,我们应该对葡萄酒在橡木桶陈酿过程中的氧化作更进一步的研究。

Moutounet and Puech 研究表明,橡木浸提液中,除了鞣花单宁之外的物质在很大程度上会导致葡萄酒的涩味的增加。这些物质的结构和性质以及它们怎样影响葡萄酒的感官质量值得进一步研究。

Puech, J.-L.等^[33]、Puech, J.-L.等^[21]研究结果表明,葡萄酒中的鞣花酸有 50%来源于橡木中鞣花单宁的水解,10%来源于游离鞣花酸,剩下部分鞣花酸被认为来自除已经被鉴定的 8 种鞣花单宁之外的其他未知单宁结构。这些未知结构也是我们研究的方向。

参考文献:

- [1] 易勇波.橡木桶对葡萄酒香气的影响[J].中外葡萄与葡萄酒, 2004 (3): 54-58.
- [2] Zhentian Lei. Monomeric Ellagitannins in Oaks and Sweetgum [J]. Thesis, 2002.
- [3] Masson G, Moutounet M, Puech J.-L. Ellagitannin Content of Oak Wood as a Function of Species and of Sampling Position in the Tree [J]. Am. J. Enol. Vitic, 1995 46: 262-268.
- [4] Masson G, Puech J.-L, Moutounet M. Localization of the El-

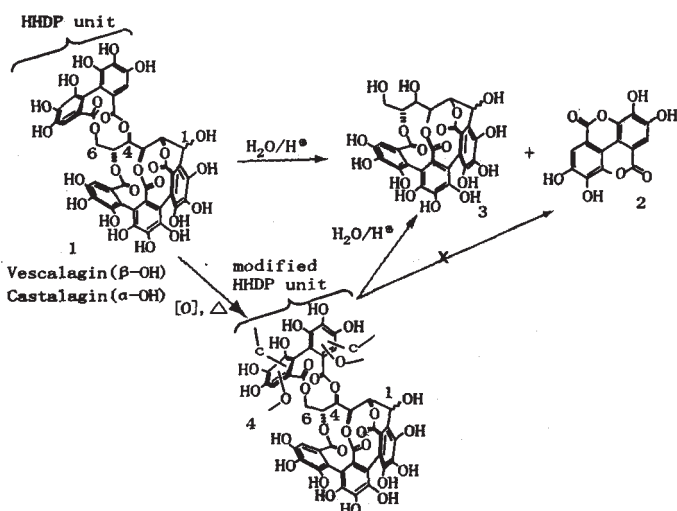


图4 鞣花单宁在加热和有氧条件下分解过程

(NMR spectrometry) 分析所证实。

3 鞣花单宁对葡萄酒质量的影响

3.1 纯鞣花单宁的感官特性

纯橡木单宁的直接品尝^[8]表明,即使是最涩的 roburin A, roburin B 和 roburin D,其涩味仍然要比其他种类的单宁要弱。浓缩过的鞣花单宁品尝^[26]表明,它们有涩味,但主要是苦味。鞣花单宁的感觉阈值^[27,28]比它们在葡萄酒中的含量高。然而它们可以通过增加葡萄酒中的总酚含量和与其他酚类反应来增加或修饰红葡萄酒的口感阈值。

3.2 鞣花单宁对葡萄酒质量的影响

Vivas 等^[29]研究表明,鞣花单宁比类黄酮酚更容易氧化,它可促进单宁和花色苷的缩合反应,有利于增加葡萄酒颜色、提高颜色的稳定性、减少红葡萄酒的涩味和保护葡萄酒被过度氧化,缓慢而有规律的耗氧为葡萄酒的橡木桶贮存提供微氧化环境。

3.3 鞣花单宁对蒸馏酒风味的影响

Piggott, J. R 等^[31]研究表明,鞣花单宁通过影响挥发性成分的溶解性(其在溶液中和顶端空间的相对浓度)来影响蒸馏酒的风味。葡萄酒中不挥发性成分(如鞣花单宁)越多,很有可能会减弱源于橡木的物质对葡萄

- lagitannins in the Tissues of *Quercus Robur* and *Quercus petraea* Woods[J]. *Phytochemistry*, 1994, 37: 1245-1249.
- [5] Mayer, W., Seitz, H., Jochims, J.-C. Die Struktur des Castalagin[J]. *Liebigs Ann.Chem*, 1969, 721: 186-193.
- [6] Mayer, W., Seitz, H., Jochims, J.-C., Schauerte, K., Schilling, G. Die Struktur des Vescalagins[J]. *Liebigs Ann. Chem.*, 1971, 751: 60-68.
- [7] Nonaka, G., Ishimaru, K., Azuma, R., Ishimatsu, M., Nishioka, I. Tannins and Related-Compounds. 85. Structures of Novel C-Glycosidic Ellagitannins, Grandinin and Pterocarinin-A and Pterocarinin-B[J]. *Chem.Pharm.Bull*, 1989, 37:2071-2077.
- [8] Herve du Penhoat, C.L.M., Michon, V.M.F., Peng, S., Viriot, C., Scalbert, A. and Gage, D. Structural Elucidation of New Dimeric Ellagitannins from *Quercus Robur* L. Roburins A-E [J]. *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 1991, 1: 1653-1660.
- [9] Moutounet, M., P. Rabier et al. Analysis by HPLC of Extractable Substances in Oak Wood: Application to a Chardonnay Wine[J]. *Sci. Aliments*, 1989, 9:35-51.
- [10] Brígida Fernández de Simón, Estrella Cadahía, Elvira Conde, María Concepción García-Valejo. Ellagitannins in Woods of Spanish, French and American Oaks[J]. *Holzforschung*, 1999, 53:147-150.
- [11] Franck Doussot, Bernard De Jéso, Stéphane Quideau, Patrick Pardon. Extractives Content in Cooperage Oak Wood during Natural Seasoning and Toasting, Influence of Tree Species, Geographic Location and Single-tree Effects[J]. *J. Agric. Food chem*, 2002, 50:5955-5961.
- [12] Estrella Cadahía, Silvia Varea, Laura Muñoz, Brígida Fernández de Simón, María C. García-Valejo. Evolution of Ellagitannins in Spanish, French and American Oak Woods during Natural Seasoning and Toasting[J]. *J. Agric. Food chem*, 2001, 49:3677-3684.
- [13] Marché, M., Joseph, E. Theoric Study over the Cognac and Its Aging[J]. *Rev. Fr. Oenol*, 1975, 57:1-106.
- [14] Chatonnet, P., Boidron, J. N., Dubourdieu, D., Pons, M. Evolution of Oak Wood Polyphenolic Compounds during Seasoning[J]. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 1994, 28:337-357.
- [15] Vivas, N., Glories, Y. Study and Optimization of Phenomena Involved in Natural Seasoning of Oak Wood[J]. *Rev. Fr. Oenol*, 1996, 158:28-35.
- [16] Klumpers, J., Scalbert, A., Janin, G. Ellagitannins in European Oak Wood: Polymerization during Wood Ageing[J]. *Phytochemistry*, 1994, 36:1249-1252.
- [17] Peng, S., Scalbert, A., Monties, B. Insoluble Ellagitannins in *Castanea Sativa* and *Quercus Petraea* Woods[J]. *Phytochemistry*, 1991, 30:775-778.
- [18] Vivas, N., Amrani-Joutei, K., Glories, Y., Doneche, B., Brechenmacher, C. Development of Microorganisms in Oak Heartwood (*Quercus petraea* Liebl.) during Natural Drying in Open Air Conditions[J]. *Ann. Sci. For*, 1997, 54:563-571.
- [19] Michael D. Hale, Katherine McCafferty, Ed Larmie, Ed Larmie, Jennifer Newton, James S. Swan. The Influence of Oak Seasoning and Toasting Parameters on the Composition and Quality of Wine[J]. *Am. J. Enol. Vitic*, 1999, 50(4): 495-502.
- [20] Lucio Matricardi, Andrew L. Waterhouse. Influence of Toasting Technique on Color and Ellagitannins of Oak Wood in Barrel Making[J]. *Am. J. Enol. Vitic*, 1999, 50(4):519-525.
- [21] Puech, J.-L., Marinov, M., Labidi, A., Robert. Cinétique de Diffusion et Comportement des Ellagitannins du Bois de Chêne Après Percolation par un vin Blanc[C]. in: 5ième Symposium International d'Oenologie, 1996: 447-450.
- [22] Puech, J.-L., F. Feuillat et al. Extraction of Ellagitannins from Oak Wood of Model Casks[J]. *Vitis*, 1996, 35(4): 211-214.
- [23] Puech, J.-L., H. Fulcrand et al. Transformation des Ellagitannins: Castalagine et Vescalagine en Milieu Hydroalcoolique. Identification des Composés Dérivés et leur Présence dans les Vins[J]. Presented at the Symposium International d'Oenologie, 1999, 10-12.
- [24] Dubourdieu, D. Vinification des Vins Blancs Secs en Barriques. In: Le Bois et la Qualité des Vins et des Eaux-de-Vies. Guimbert, G. (Ed.) [J]. Vigne et Vin Publication Internationales, Martillac, 1992, 137-143.
- [25] Chatonnet, P., D. Dubourdieu, J. N. Boidron. Effects of Fermentation and Maturation in Oak Barrels on the Composition and Quality of White Wines[J]. *Austral. Wine Indust. J*, 1991, 2:73-84.
- [26] Vivas, N. Recherches sur la Qualité du chêne français de tonnelerie (*Q. petraea* Liebl., *Q. Robur* L.) et sur les mécanismes d'oxydoréduction des vins rouges au cours de leur élevage en barriques[M]. Thesis, Université de Bordeaux II, 1997.
- [27] Moutounet, M., P. Rabier et al. Les tanins du bois de chêne. Les conditions de leur présence dans les vins. In: Le Bois et la Qualité des Vins et des Eaux-de-Vies. G. Guimbert, (Ed.) [J]. Vigne et Vin Publication Internationales, Martillac, 1992, 137-143.
- [28] Somers, T. C. An Assessment of the Oak Factor in Current Wine Making Practice. Technical Review[J]. *Austral. Wine Res. Inst*, 1990, 67:3-10.
- [29] Vivas, N., Y. Glories. Role of Oak Wood Ellagitannins in the Oxidation Process of Red Wines during Aging[J]. *Am. J. Enol. Vitic*, 1996, 47:103-107.
- [30] Pocock, K. F., M. A. Sefton, P. J. Williams. Taste Thresholds of Phenolic Extracts of French and American Oak Wood: the Influence of Oak Phenols on Wine Flavor[J]. *Am. J. Enol. Vitic*, 1994, 45(4):429-434.
- [31] Piggott, J. R., J. M. Conner et al. The Influence of Non-volatile Constituents on the Extraction of Ethyl Esters from Brandies[J]. *J. Sci. Food. Agric*, 1992, 59:477-482.
- [32] Feuillat, F. Contribution à l'étude des phénomènes d'échanges bois-vin-atmosphère à l'aide d'un modèle Relations avec la structure anatomique du bois de chêne (*Q. robur* L., *Q. petraea* Liebl.) [M]. Thesis, ENGREF, Nancy, 1996.
- [33] Puech, J.-L., M. Moutounet. Oak Wood Chemistry and Extractable Substances. In: Proceedings of the Third Aviemore Conference on Malting, Brewing and Distilling. Campbell, I. (Ed.) [C]. Institute of Brewing, London, 1990:209-225.