

葡萄酒酚类物质研究进展

史明科 郭金英 任国艳 易军鹏 殷 勇

(河南科技大学食品与生物工程学院,河南 洛阳 471003)

摘要: 酚类物质作为葡萄酒的“骨架成分”,在葡萄酒中起着重要作用,不仅影响葡萄酒的颜色、滋味和口味等,还具有抗氧化作用。概述了葡萄酒中主要的酚类物质及其作用研究进展。

关键词: 葡萄酒; 酚类物质; 抗氧化性

中图分类号: TS262.6; TS261.4; TS971

文献标识码: A

文章编号: 1001-9286(2012)04-0017-04

Research Progress in Phenolic Compounds in Grape Wine

SHI Mingke, GUO Jinying, REN Guoyan, YI Junpeng and YIN Yong

(Food & Bioengineering Department, He'nan University of Science and Technology, Luoyang, He'nan 47100, China)

Abstract: Phenolic compounds, as the skeletal components in grape wine, play quite important roles. They not only could influence wine color, wine taste, and wine aroma but also have antioxidation functions. In this paper, the research progress in main phenolic compounds and their roles in grape wine was reviewed.

Key words: grape wine; phenolic compounds; antioxidation

葡萄酒作为国际流行的酒种之一,其本身含有各种有机和无机物质,营养丰富,适量饮用可预防各种疾病,增强人体抵抗力,因此备受人们喜爱^[1-7]。而真正对葡萄酒保健功能的研究是始于1987年Richard提出的“法国悖论”,之后有很多学者对葡萄酒的成分进行了研究和分析,发现其中含有大量的酚类物质,进一步研究发现,这些酚类物质具有抗氧化、抗癌、预防心血管疾病等生物活性功能。

酚类物质是指分子结构中含有多酚官能团的物质,是葡萄生长过程中重要的次生代谢产物,对其生长发育起着重要的作用。葡萄果实中含有大量的酚类物质,主要分布在果皮、种子和果梗中,果皮中的含量尤高。这些酚类物质在葡萄酒酿造过程中被浸渍到其中,使得葡萄酒中因含有丰富的多酚类物质而具有很强的生理活性。目前研究发现,葡萄酒中的酚类化合物主要分为以下四大类:单宁、花色苷、酚酸和黄酮类物质。

1 葡萄酒酚类物质的分类

1.1 单宁

单宁又名单宁酸、鞣酸、鞣质,是一种能与蛋白质或其他植物多聚体结合生成稳定化化合物的物质,由一些活

跃的基本分子通过缩合或聚合作用形成,是葡萄酒的“骨架”。根据其单体分子及单体分子之间的结构可以分为水解性单宁和聚合性单宁:水解性单宁主要来源于葡萄酒贮存容器——橡木桶。其中单体分子通过酯键相连,且可在酸、碱或催化酶的作用下重新水解为单体分子,多呈淡黄色,具有最大收敛性,相比聚合单宁要涩;聚合单宁是由黄烷-3,4-二醇的第4位碳原子与另一黄烷分子第6或8位碳原子之间共价连接,反复聚合形成的多聚体。呈黄橙色,收敛性与聚合程度有关,小于水解性单宁。

1.2 花色苷

花色苷是花色色素与葡萄糖以糖苷键结合形成的一类糖苷,广泛存在于植物的花、果实和茎叶等器官中,使其呈现红、紫红和蓝等不同的颜色。颜色随pH值不同而变化:酸性条件下呈红色;中性或近中性条件下无色;碱性条件下呈蓝色。葡萄中的花色色素主要分为5类:矢车菊素、锦葵色素、飞燕草素、甲基花青素、矮牵牛苷配基。花色色素在自然条件下通常以葡萄糖苷的形式存在,根据葡萄中花色色素的不同,对应的花色苷也有5种。此外,还可以根据花色苷分子上连接的糖分子数目将其分为单葡萄糖花色苷和双葡萄糖花色苷,且双葡萄糖花色苷较单葡

基金项目 河南科技大学博士科研启动基金 河南省教育厅自然科学研究计划项目(2011A330001) 河南科技大学青年科研基金(2007QN013)。

收稿日期:2012-02-20

作者简介:史明科(1987-),女,硕士研究生,研究方向:食品营养与安全研究。

通讯作者:郭金英(1971-),男,副教授,硕士研究生导师,研究方向:食品营养与安全研究。

优先数字出版时间:2011-03-12;地址:<http://www.cnki.net/kcms/detail/52.1051.TS.20120312.1613.007.html>。

萄糖花色苷稳定。

1.3 酚酸类化合物

酚酸类化合物是具1个苯核,多数为对羟基苯甲酸和对羟基苯丙烯酸的衍生物。葡萄酒中的酚酸类物质主要有苯甲酸、没食子酸、香草酸、香豆酸、原儿茶酸、丁香酸、咖啡酸、阿魏酸等。酚酸一般可与糖、有机酸或醇类结合,以酯的形式存在于葡萄果粒中,遇碱水解成游离态的酸。在葡萄酒的酿造与贮藏过程中,部分酚酸发生缓慢水解,因此常常可在葡萄酒中同时发现游离酚酸和结合酚酸。

1.4 黄酮类化合物

黄酮类物质是自然界存在的最大的酚类化合物,是一种黄色色素。在葡萄中分布最广的化合物是黄酮醇类化合物,黄酮醇类化合物主要包括槲皮酮、苜蓿非醇、杨梅黄酮等。虽然这类化合物广泛存在于所有葡萄果实浆果中,但是在葡萄酒中含量却很少。儿茶素是黄酮类化合物的另一重要种类,也是食物中黄酮类化合物的主要来源。葡萄果实中的儿茶素类主要是(+)-儿茶素和(-)-表儿茶素,且其含量最多的部位是葡萄种子。

2 葡萄酒酚类物质的作用

2.1 赋予颜色

作为葡萄酒色泽的赋予者,花色苷对红葡萄酒的影响较大,对白葡萄酒颜色的影响不太显著。葡萄中花色素的含量和比例与葡萄品种及生长条件有关,不同花色素间的比例又对葡萄酒的色度与颜色稳定性起显著影响作用。在大多数葡萄中,锦葵苷含量最高,新的红葡萄酒中的红色主要就是来自锦葵苷,影响这两种性质的原因取决于花色素 β 环的羟基化程度大小。随着花色素 β 环羟基基数目的增加,葡萄酒蓝色逐渐加深,但随着花色素 β 环上甲基化程度的增强,葡萄酒的颜色则逐渐变为深红色。

除葡萄自身花色素含量造成葡萄酒颜色的差异外,发酵过程对葡萄酒后期颜色也有一定影响。由于花色苷本身的不稳定性,发酵初期花色苷分子易水解成花色素,与此同时,类黄酮物质单宁等也会从葡萄皮、梗及籽中浸出,延长发酵醪皮渣的接触时间,这些物质开始与游离的花色苷和花色素发生聚合反应^[8]。发酵结束时约有25%的花色苷与单宁聚合,一年内聚合量上升至40%,之后聚合缓慢进行几年即到达100%。

此外,乙醇和糖都能与花色苷反应,增强颜色,游离花色苷还可与多糖和肽反应。随着红葡萄酒的老熟,逐渐呈现出黄、黄红、棕黄、红和紫色。绝大多数聚合体带有棕色色调,因此红葡萄酒会慢慢呈现出砖色,随着时间的推移,

光密度值降低,这可能是由于游离花色苷发生降解的缘故,但最可能的原因是色素聚合物的缓慢生成与沉淀^[9]。

2.2 滋味与口感

作为葡萄酒中含有多酚物质的主要成分,单宁对葡萄酒的滋味与口感有显著影响,其种类和含量的不同会形成不同的涩度和硬度,进而形成葡萄酒特有风味。小分子缩合单宁既苦又涩,饮酒时,葡萄酒中的小分子缩合单宁与口腔唾液中引起收敛感的糖蛋白结合^[10],从而赋予葡萄酒独特的口感,大分子单宁因不能与唾液蛋白结合而对葡萄酒的滋味没有影响。花色苷本身对红葡萄酒滋味几乎没有影响,但与单宁物质发生聚合则有助于单宁保留在葡萄酒中,使葡萄酒涩味感更明显和持久,这也就解释了为什么带皮发酵和与皮长期接触的白葡萄酒涩味会比较少。

葡萄酒中大多数酚酸浓度低于感官阈值,但多种酚酸的复合阈值比单个酚酸的阈值低,因此酚酸可能共同赋予葡萄酒酚的苦味和风味。除涩味与苦味外,酚酸对甜味与酸味的识别影响复杂,可能对酒体和酒的协调感有直接影响。黄酮类物质微苦,且在葡萄酒中的浓度较低,对风味影响不大。儿茶素、原矢车菊素与缩合单宁是红葡萄酒中主要风味物质,酒中浓度高于阈值时,是涩味与苦味的主要来源。

除葡萄中本身所含有的多酚物质对葡萄酒的影响外,贮存容器橡木桶也对其滋味有重要影响^[11]。例如:从橡木中浸出的水解单宁,因其本身比缩合单宁要涩得多,从而增加葡萄酒的涩味,对苦涩味的形成有重要作用;同时从橡木中浸出的肉桂醛和苯甲醛的衍生物可以使葡萄酒中苦味增加。

2.3 气味

葡萄酒的气味主要来自于其挥发性酚类物质。氢茴酸甲酯是某些葡萄品种香的重要组成部分,一些挥发酚如2-苯乙醇、香兰素和姜油酮在某些葡萄原料中以结合态存在,经酶解或酸解后变为游离态物质,则会对葡萄酒感官具有显著影响,例如大麻素有香草素气味,2-苯乙醇有玫瑰香气^[12]。

葡萄酒中的某些酚酸酯在发酵过程中能够水解成相应的挥发酚,对葡萄酒的气味影响也很重要。发酵过程中,在酵母或乳酸菌分泌的酶催化作用下,香豆酸酯、阿魏酸酯、羟基肉桂酸酯水解成相应的挥发酚,4-乙基愈创木酚和4-乙基愈创木酚给葡萄酒带来烟味,香草素赋予葡萄酒丁香味,愈创木酚则增加其甜味和烟味,当然,所染杂菌产生的愈创木酚也会给酒带来负面的异味。除水解作用外,某些非酚类化合物在酸性作用下也可以合成挥发酚,如奎宁酸在乳酸菌作用下生成儿茶酚。此外,

橡木桶中的苯甲醛进入到葡萄酒中,给葡萄酒带来坚果香气,橡木桶木质素水解而来的香草醛和丁香醛则增加了葡萄酒的香草香气。但由于橡木桶的长期和反复使用,也会产生对葡萄酒香气带来不利影响的乙炔基苯酚等^[13]。

2.4 抗氧化作用

葡萄酒具有很强的抗氧化性,其抗氧化性主要来源于葡萄酒中的酚类物质。葡萄酒酿造过程中酚类物质的氧化分为酶促氧化和非酶促氧化。葡萄浆中早期反应主要是酶促氧化,这一过程促进葡萄浆易氧化的酚类物质聚合或早期沉淀^[14],其后非酶氧化成为主要氧化形式。葡萄酒在陈酿过程中其抗氧化性一直处于动态变化^[15-16],能够继续吸氧^[17],提高酚类物质的抗氧化能力,抑制不良的氧化反应。

葡萄酒抗氧化性强弱首先取决于葡萄酒中酚类物质含量的高低。相比较而言,红葡萄酒因其经过与皮渣的浸渍而获得高浓度的酚类,比白葡萄酒具有更强的抗氧化性。Neuza Paixa 等对红葡萄酒、桃红葡萄酒和白葡萄酒进行了酚类物质含量和抗氧化性的测定,得出葡萄酒中酚类物质含量高低和抗氧化性大小一致,均为红葡萄酒>桃红葡萄酒>白葡萄酒,证明了这一规律^[18];之后,Danila Di Majio 等对多种红葡萄酒的检测也得到相同结果。其次,优化葡萄酒中酚类物质含量的工艺也可以提高葡萄酒的抗氧化性^[19]。M.Netzel 等对 2002 年不同的压榨条件下所得到的葡萄酒进行研究发现:不同压榨方法下得到的葡萄酒抗氧化性差异显著,且随着压榨程度的加大,抗氧化性依次增强^[20]。对 2003 年的西拉酒的浸渍过程抗氧化性测定显示,酚类物质含量及葡萄酒的抗氧化性随着浸渍时间的延长呈递增趋势。此外,其他工艺如下胶澄清等对葡萄酒的抗氧化性影响也很大。第三,SO₂ 的添加对葡萄酒的抗氧化性也有很大的影响^[21-22],因为 SO₂ 不仅能抑制多酚氧化酶对葡萄酒中酚类的氧化,减少葡萄酒因酚类物质损失而使得抗氧化性降低,而且 SO₂ 自身也具有很强的抗氧化性,有研究表明,在某些白葡萄酒中 SO₂ 的抗氧化作用甚至能占到 50%^[23]。

虽然如此,但不同的酚类物质对葡萄酒抗氧化性的贡献差异还是很大的,研究发现不同酚类物质抗氧化能力的大小取决于酚羟基的数目^[24]。总的来说,酚酸类和黄酮醇类对其抗氧化性贡献较大^[25],葡萄酒的抗氧化能力主要来自于单宁、原花青素和黄酮类物质。

另外,葡萄的栽培地区、方式及生长地区的阳光照射、年降水量等也会对所酿葡萄酒的抗氧化性有一定影响^[26]。

2.5 其他作用

除上述作用外,葡萄酒酚类物质还对某些肠内感染

有抑制作用,对体内微生物有一定的抑制作用^[27];其单宁物质还可以用来沉淀白葡萄酒中胶体蛋白,具有澄清作用;类黄酮物质白藜芦醇具有抗癌、抗肿瘤、抗血小板凝集、调节脂质代谢和雌激素、保护心脏等作用,且不会对细胞产生毒害,对正常细胞起到保护效果^[28]。

3 小结

作为葡萄酒的“骨架成分”,酚类物质不仅赋予了葡萄酒特殊的滋味和气味,同时也使其具有了多种生理生化活性,对人体健康起到重要作用。随着对葡萄酒酚类物质研究的深入,其对人体健康的作用机理逐渐清晰,这大大推动了人们饮用葡萄酒的热情,反过来也对葡萄酒工业的发展起到促进作用。但目前对葡萄酒酚类物质仍有部分活性功能不太明确,例如抗菌作用,这就需要进一步的研究探讨。

参考文献:

- [1] 齐慧,葛毅轩,战吉寤.多酚类物质与葡萄酒的保健作用[J].中国食品,2006(16):48-49.
- [2] Corder R, Mullen W, Khan NQ, et al. Red wine proeyanidins and vascular health[J]. Nature, 2006: 444-566.
- [3] Retterstol L, Berge K E, Braaten, et al. A daily glass of red wine Does it affect maker of inflammation[J]. Alcohol lcoholism, A2005, 40(2):102-105.
- [4] Andrew L, Waterhouse. Wine phenolics[J]. Food Chem, 2002, 56:21-36.
- [5] Escudero A. Endothelin-1 synthesis reduced by red wine[J]. Nature, 2001, 414:863-864.
- [6] Garcia-ruiz A. Potential of phenolic compounds for controlling lactic acid bacteria growth in wine[J]. Food Control, 2008, 19: 835-841.
- [7] Rosana CM, Massimo R, Luciano B. Phenolic compounds and antioxidant potential of commercial wines[J]. Food Chem, 2003, 82:409-416.
- [8] Michael Schwarz, Josea Joaquin Picazo-Bacete, Peter Winterhilter, et al. Effect of copigments and grape cultivar on the color of red wines fermented after the addition of copigments[J]. J. Agric. Food Chem. 2005, 53:8372-8381.
- [9] E. Gomez-Plaza, R. Gil-Munoz, J. M. Lopez-Roca, et al. Maintenance of colour composition of a red wine during storage: Influence of prefermentative practices, maceration time and storage[J]. Lebensm. -Wiss. u.-Technol, 2002, 35:46-53.
- [10] Steve Guest, Greg Essick, Mike Young, et al. The effect of oral drying and astringent liquids on the perception of mouth[J]. Wetness Physiology & Behavior, 2008, 93:889-896.
- [11] 吕文,王树生,张春娅,等.制桶工艺对橡木桶所含化学组分含量的影响[J].酿酒科技,2006(12):43-46.
- [12] Tulyathan V, Boulton R. B, Singleton L. Oxygen uptake by

- gallic acid as a model for similar reaction in wines[J]. J. Agric. Food Chem, 1989, 37: 844-849.
- [13] 孙建平, 奚德智, 张辉, 等. 橡木桶陈酿对葡萄酒质量的影响[J]. 酿酒科技, 2008(10): 81-85.
- [14] 李华. 通过品尝评价酿酒葡萄的成熟度[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2001(1): 53-54.
- [15] Jaromir Lachman, Miloslav Sulc, Marek Schilla. Comparison of the total antioxidant status of Bohemian wines during the wine-making process[J]. Food Chemistry, 2007, 103: 802-807.
- [16] C. Echeverry, M. Ferreira, M. Reyes-Parada, et al. Changes in antioxidant capacity of Tannat red wines during early maturation[J]. Journal of Food Engineering, 2005, 69: 147-154.
- [17] Vessela Atanasova, Helene Fulcrand, Veronique Cheynier, et al. Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 458: 15-27.
- [18] Neuza Paixao, Rosa Perestrelo, Jose C. Marques, et al. Relationship between antioxidant capacity and total phenolic content of red, rose and white wines[J]. Food Chemistry, 2007, 105: 204-214.
- [19] Danila Di Majo, Maurizio La Guardia, Santo Giammanco. The antioxidant capacity of red wine in relationship with its polyphenolic constituents[J]. Food Chemistry, 2008, 111: 45-49.
- [20] M. Netzel, G. Strass, I. Bitsch. Effect of grape processing on selected antioxidant phenolics in red wine[J]. Journal of Food Engineering, 2003, 56: 223-228.
- [21] 梁冬梅, 李纪明. SO₂对红葡萄酒酚类物质的影响[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2010(3): 13-51.
- [22] Jaromir Lachman, Miloslav Sulc, Marek Schilla. Comparison of the total antioxidant status of Bohemian wines during the wine-making process[J]. Food Chemistry, 2007, 103: 802-807.
- [23] L. Campanella, A. Bonanni, E. Finotti, et al. Biosensors for determination of total and natural antioxidant capacity of red and white wines: comparison with other spectrophotometric and fluorimetric methods[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2004, 19: 641-651.
- [24] D. Villano, M.S. Fernandez-Pachon, M.L. Moy, et al. Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical[J]. Talanta, 2007, 71: 230-235.
- [25] M.S. Fernandez-Pachon, D. Villano, M.C. Garcia-Parrilla, et al. Antioxidant activity of wines and relation with their polyphenolic composition[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 513: 113-118.
- [26] Pilar Zafrilla, Juana Morrillas, Juana Mulero. Changes during storage in conventional and ecological wine phenolic content and antioxidant activity[J]. J. Agric. Food Chem, 2003, 51: 4694-4700.
- [27] M.J. Rodriguez Vaquero, M.R. Alberto, M.C. Manca de Nadra. Antibacterial effect of phenolic compounds from different wines[J]. Food Control, 2007, 18: 93-101.
- [28] 于静, 李景明, 吴继红, 等. 葡萄酒芳香物质研究进展[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2005(3): 48-51.

2012 中国白酒领袖峰会在山西太原召开

本刊讯 2012年3月28日,由中国酿酒工业协会主办、山西杏花村汾酒集团承办的“中国白酒领袖峰会”在山西省太原市晋祠宾馆隆重召开。中国酿酒工业协会理事长王延才,中国白酒标准化技术委员会主任委员季克良,贵州茅台酒集团有限公司董事长袁仁国,宜宾五粮液集团有限公司董事长唐桥,江苏洋河集团董事长杨廷栋,泸州老窖股份有限公司总裁张良,山西杏花村汾酒集团董事长李秋喜,四川沱牌舍得股份有限公司董事长李家顺,中国酿酒工业协会白酒分会秘书长赵建华等协会领导以及部分企业领导出席了峰会。中国酿酒工业协会白酒分会副秘书长宋书玉、甘权,中国酿酒工业协会产业政策研究室副主任李言冰等20余人参加了会议。

会议由中国酿酒工业协会白酒分会秘书长赵建华主持,中国酿酒工业协会理事长王延才作了“坚持互信合作,共担社会责任,开创中国白酒和谐发展新局面”的主题报告。

本次白酒领袖峰会以“互信合作,共担责任,和谐发展”为主题,目的是发挥领袖企业的榜样力量,引领白酒产业共同建立互信合作的良好关系,共同担当对行业、对社会应尽的义务和责任,谋求和谐共赢的发展之路,推动中国白酒走向世界。

参加领袖峰会的白酒企业家们畅所欲言,充分发表了自己的观点。经过热烈讨论和深入探讨,明确了认识,统一了思想,达成了共识。(小小)



太原晋祠宾馆



会场一隅