

我国多产区干红葡萄酒颜色相关指标的关联分析

兰圆圆, 陶永胜*, 张世杰, 丁吉星
(西北农林科技大学葡萄酒学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 采集我国多个产区不同年份的21款干红葡萄酒产品, 分析总酚、单宁、颜色参数等感官理化指标, 采用相关分析(RA)和主成分分析(PCA)寻找多个感官理化指标之间的联系, 挖掘对葡萄酒产品差异贡献显著的重要理化指标。结果表明: 供试酒样的颜色深度与总酚、酒石酸酯、黄烷醇和总花色苷的含量显著相关, 而与Lab色彩空间(CIELab)参数中的 a^* 负相关; CIELab颜色参数中, L^* 、 b^* 与花色苷含量显著相关, 而花色苷与颜色色调显著负相关; 不同品种和不同年份的葡萄酒样品在颜色相关指标的主成分图上分布差异明显。

关键词: 干红葡萄酒; 颜色相关指标; CIELab参数

Correlation Analysis of Color Parameters and Chemical Components of Chinese Red Wines from Different Growing Regions

LAN Yuan-yuan, TAO Yong-sheng*, ZHANG Shi-jie, DING Ji-xing
(College of Enology, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: A total of 21 samples of Chinese red wines of different ages and from different growing regions were analyzed for chemical components such as total phenolic compounds and tannins as well as color parameters. Correlation analysis and principal component analysis (PCA) were adopted to explore the correlation between chemical components and color parameters and identify chemical components mainly responsible for considerable differences in the quality of red wine. We found that color depth of red wine was significantly correlated with the contents of total phenolic compounds, tartaric acid esters, flavanol and total anthocyanins and had a negative correlation with CIELab a^* value. Total anthocyanin content was significantly correlated with L^* and b^* values and its correlation with color tone was significantly negative. Furthermore, these color parameters of red wine samples presented evidently different PCA distributions depending upon their age and growing area.

Key words: dry red wine; Color related parameters; CIELab color parameters

中图分类号: TS262.6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)11-0001-04

doi:10.7506/spkx1002-6630-201311001

颜色是葡萄酒感官质量中的重要方面, 尤其对于红葡萄酒产品, 直接影响消费者对葡萄酒产品的第一印象^[1]。红葡萄酒的颜色源于酒中花色苷及其聚合体的颜色^[2-3], 不同花色苷的分布及其聚合程度受多种因素影响^[4-5]。目前, 有关红葡萄酒, 尤其是年轻干红葡萄酒颜色受葡萄品种^[6-7]、原料成熟度^[8]、产地^[9]和发酵条件、陈酿工艺^[10]等因素影响的研究报道很多。这些研究普遍采用液相色谱、质谱等高端仪器, 研究方法及其结果的推广应用受到限制, 因此大多数研究结果在葡萄酒生产企业和产品监督检验部门进行不同产品颜色特征判别的实际可行性不大。葡萄酒颜色客观评价中, CIELab均匀颜色空间是公认的最佳葡萄酒颜色评价方法, CIELab颜色空间由CIE

XYZ三色值非线性转化而来, 每一颜色由 L^* (光泽度)、 a^* (红色/绿色)和 b^* (黄色/蓝色)三坐标空间定义^[11-12]。本研究以我国几个主要产区不同年份的多个单品种干红葡萄酒样品为研究对象, 采用光谱法分析与颜色相关的多个理化指标, 寻找它们之间的数学联系, 讨论用相关颜色理化指标区分不同干红葡萄酒产品的可行性。

1 材料与方法

1.1 葡萄酒样品

葡萄酒样品均采用传统工艺酿制, 其来源、葡萄酒年份、品种名详见表1。

收稿日期: 2012-03-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(31000756); “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAD31B07)

作者简介: 兰圆圆(1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事葡萄酒风味化学研究。E-mail: ealimlan.0917@163.com

*通信作者: 陶永胜(1977—), 男, 副教授, 博士, 主要从事酿酒科学和葡萄酒风味化学研究。E-mail: taoyongsheng@nwsuaf.edu.cn

表1 不同品种干葡萄酒样品产地、年份
Table 1 Details of red wine samples tested in this work

编号	品种	年份	产地	缩写
1	赤霞珠(Cabernet Sauvignon)	1991	昌黎	91-C-CS
2	赤霞珠(Cabernet Sauvignon)	1996	昌黎	96-C-CS
3	赤霞珠(Cabernet Sauvignon)	1997	昌黎	97-C-CS
4	赤霞珠(Cabernet Sauvignon)	2003	昌黎	03-C-CS
5	赤霞珠(Cabernet Sauvignon)	2005	昌黎	05-C-CS01
6	赤霞珠(Cabernet Sauvignon)	2005	昌黎	05-C-CS02
7	赤霞珠(Cabernet Sauvignon)	2006	昌黎	06-C-CS
8	赤霞珠(Cabernet Sauvignon)	2010	昌黎	10-C-CS
9	赤霞珠(Cabernet Sauvignon)	2001	沙城	01-S-CS
10	赤霞珠(Cabernet Sauvignon)	2010	宁夏	10-N-CS
11	梅尔洛(Merlot)	2004	沙城	04-S-M
12	梅尔洛(Merlot)	2005	昌黎	05-C-M
13	西拉(Syrah)	2003	昌黎	03-C-S
14	西拉(Syrah)	2006	昌黎	06-C-S
15	佳美(Gamay)	2005	昌黎	05-C-G
16	山普斯(Chambourcin)	2004	昌黎	04-C-C
17	山普斯(Chambourcin)	2005	昌黎	05-C-C
18	山普斯(Chambourcin)	2006	昌黎	06-C-C
19	法国蓝(French)	2003	云南	03-Y-BF
20	玫瑰蜜(Fox)	2010	弥勒	10-M-F
21	黑比诺(Pinot Noir)	2010	甘肃	10-G-PN

1.2 试剂与仪器

6%亚硫酸、硫酸铜、酒石酸钾钠、葡萄糖、氢氧化钠、碘、碘化钾、盐酸、硫酸、淀粉、亚硫酸氢钠、明胶、无水乙醇、三氯化铁、SDS、乙醇胺乙醛、酒石酸均为国产分析纯 广州金华大化学试剂有限公司；锦葵啉-3-葡萄糖苷(分析纯) 美国Sigma公司；牛血清蛋白(分析纯) 日本三井化学公司；没食子酸、橡黄素、咖啡酸为国产分析纯。

UV-2450紫外分光光度计 日本岛津公司。

1.3 方法

1.3.1 酒样常规指标测定

酒度、总酸、挥发酸、pH值、二氧化硫、残糖、干浸出物的测定方法参见文献[13]。

1.3.2 总酚、酒石酸酯、黄烷醇、花色苷含量的测定

取0.5mL酒样，用10%的乙醇稀释至5mL，从稀释的酒样中取0.25mL，并加入0.25mL的0.1% HCl 95%乙醇水溶液，再加入4.5mL 2% HCl溶液，摇晃混匀后静置15min，在10mm石英比色皿中测定280、320、360、520nm波长处的吸光度。不同波长处的吸光度反映出总酚(A_{280nm})、酒石酸酯(A_{320nm})、黄烷醇(A_{360nm})和花色苷(A_{520nm})含量。标准曲线分别用没食子酸的10%乙醇溶液(波长280nm)、橡黄素的95%乙醇溶液(波长320nm)、咖啡酸的10%乙醇溶液(波长360nm)和锦葵啉-3-葡萄糖苷的10%乙醇溶液(波长520nm)检测绘制，具体定量采用标准曲线插值法计算^[14]。

1.3.3 总单宁含量的测定^[15]

酒样先用蒸馏水稀释50倍，然后取两支具塞试管，分别加入2mL稀释酒样、1mL蒸馏水、6mL浓盐酸。试管1盖上塞子密闭，锡箔纸包严避光，沸水浴30min后迅速冷却；试管2锡箔纸包严避光，在常温条件下放置30min。最后，2支试管中加入1mL无水乙醇，在550nm波长处测定试管1吸光度 A_1 、试管2吸光度 A_2 。

$$\text{总单宁含量}/(\text{g/L}) = (A_1 - A_2) \times 19.33 \quad (1)$$

1.3.4 总花色苷含量的测定

取一支三角瓶，加入1mL葡萄酒、1mL无水乙醇、20mL 0.7%盐酸溶液，制成混合液；试管1加入5mL混合液、2mL蒸馏水；试管2加入5mL混合液、2mL 7%亚硫酸氢钠溶液。静置10min后用10mm比色皿测定520nm波长处的吸光度 A_1 、 A_2 。

$$\text{总花色苷含量}/(\text{mg/L}) = (A_1 - A_2) \times 875 \quad (2)$$

1.3.5 色深和色调的测定

以纯水为对照，在420、520、700nm波长处用1mm比色皿测定吸光度。

$$\text{色深} = (A_{520nm} - A_{700nm}) + (A_{420nm} - A_{700nm}) \quad (3)$$

$$\text{色调} = (A_{420nm} - A_{700nm}) / (A_{520nm} - A_{700nm}) \quad (4)$$

1.3.6 花色苷聚合体含量的测定

取2mL酒样，添加160μL 5g/100mL SO₂。每个样品用1mm比色皿在520nm波长处测定吸光度^[14]。花色苷多聚体含量以 A_{SO_2} 表示。

1.3.7 CIELab参数的测定^[16-20]

所有样品SO₂含量和pH值调至平均水平后，以蒸馏水为对照，用1mm石英比色皿，连续扫描190~1100nm UV-Visible谱段，扫描间隔1nm，1600ms取样。取440、530、600nm波长处测定的吸光度，计算CIELab参数 a^* (与红色相关)、 b^* (与黄色相关)和 L^* (澄清度)。

1.4 数据处理

对酒样各指标均进行2次重复实验，结果取2次实验结果的平均值以排除偶然性。

2 结果与分析

经分析测定，供试酒样的常规理化指标，酒度、总酸、挥发酸、pH值、SO₂、残糖、干浸出物等符合中华人民共和国GB 15037—2006《葡萄酒》国家标准，说明采集酒样均是符合要求的葡萄酒产品。

供试样品12个与颜色相关的理化指标分析结果见表2。由各指标的标准差系数可见，花色苷含量、 b^* 和单宁含量最大，均在70%以上，其次是 a^* 、总花色苷、花色苷聚合体含量和颜色深度， L^* 和总酚含量标准差系数最

小。这说明与颜色相关越紧密的指标在不同酒样之间差异明显，而与颜色相关性低的指标偏差就小。

表2 21个干红葡萄酒产品的多酚成分及颜色指标结果
Table 2 Phenolics content and color attributes of dry red wine samples

编号	酒样	总酚含量/ (mg/L)	酒石酸酯 含量/(mg/L)	花色苷含 量/(mg/L)	总单宁含 量/(g/L)	黄烷醇含 量/(mg/L)	色深	色调	花色苷聚 合体含量	总花色苷含 量/(mg/L)	L^*	a^*	b^*
1	91-C-CS	1483.7	25.8	90.0	1.0	38.0	4.3	1.5	1.5	2.3	85.4	5.2	3.4
2	96-C-CS	1483.7	17.7	64.9	1.5	22.5	4.0	1.3	1.6	1.8	85.6	5.9	3.7
3	97-C-CS	1749.5	25.5	93.5	3.6	44.1	5.2	1.8	2.1	2.9	84.3	2.5	1.5
4	03-C-CS	1483.7	19.8	95.3	3.9	33.3	5.1	1.3	2.0	2.4	84.5	3.8	1.8
5	05-C-CS01	1483.7	21.1	78.7	2.8	29.1	4.4	1.3	1.5	2.1	84.9	4.5	2.5
6	05-C-CS02	1055.6	12.7	66.7	2.6	18.7	4.3	1.2	1.7	2.2	84.5	3.5	1.7
7	06-C-CS	1483.7	23.2	119.8	0.9	31.9	5.3	1.1	2.2	4.0	84.2	2.9	1.3
8	10-C-CS	1385.7	17.9	575.1	2.2	35.1	3.3	0.5	0.8	2.6	92.2	0.1	21.1
9	01-S-CS	2015.2	31.5	125.1	2.1	43.9	7.4	1.4	2.7	3.8	83.9	2.0	0.8
10	10-N-CS	1514.3	12.1	324.2	3.2	22.4	7.1	0.4	1.3	4.1	84.4	4.7	1.6
11	04-S-M	1749.5	22.9	95.9	4.1	35.6	6.2	1.4	2.5	3.0	84.0	2.2	0.9
12	05-C-M	664.4	11.9	41.7	0.5	16.1	1.9	1.4	0.5	0.9	88.8	6.5	6.1
13	03-C-S	1483.7	20.3	50.0	0.8	27.1	2.7	1.3	1.1	1.3	87.3	7.5	5.2
14	06-C-S	1055.6	20.2	75.1	1.6	28.8	3.8	1.2	1.6	1.9	85.4	5.8	2.9
15	05-C-G	841.5	9.7	11.9	0.6	11.1	1.3	2.2	1.1	0.8	91.9	4.2	9.2
16	04-C-C	1749.5	26.4	92.4	0.4	33.5	4.3	1.7	1.1	1.8	85.1	5.0	2.9
17	05-C-C	841.5	16.0	44.7	0.9	22.6	2.4	2.0	0.7	0.9	86.7	5.2	5.3
18	06-C-C	841.5	16.0	64.9	0.6	22.1	4.4	1.8	1.1	1.7	85.2	4.1	3.0
19	03-Y-BF	1055.6	18.1	45.9	0.8	18.7	2.0	1.0	0.9	1.1	89.2	9.6	6.7
20	10-M-F	1857.1	33.0	424.2	0.3	36.3	5.4	0.4	1.0	4.1	93.4	0.5	20.2
21	10-G-PN	1842.9	17.2	241.2	1.8	23.1	1.5	0.8	0.4	2.5	86.3	9.9	3.4
标准偏差系数		0.28	0.31	1.06	0.71	0.32	0.42	0.38	0.45	0.46	0.03	0.56	1.12

由表3可见，总酚、酒石酸酯、黄烷醇、总花色苷含量之间显著相关，它们与 L^* 和 a^* 不显著负相关，与 b^* 几乎不相关。颜色深度与总花色苷和花色苷聚合体含量显著相关，但是总花色苷和聚合花色苷含量之间并不存在显著相关性，只是正相关。 L^* 、 b^* 和花色苷含量之间显著相关，花色苷含量与色调反相显著相关。

对供试酒样的颜色相关理化指标进行主成分分析，前2个主成分分别占总体方差的43.4%和27.2%，各指标在前2个主成分上的载荷见图1。总酚、总花色

苷、酒石酸酯、黄烷醇含量和颜色深度聚集在第1主成分的正向端， L^* 、 b^* 和花色苷含量聚集在第2主成分的正向端。CIELab参数分布在第1主成分的负方向，并且 a^* 存在于第2主成分的负方向，与 L^* 、 b^* 几乎不相关。色调与花色苷含量负显著相关。色调、 a^* 与颜色深度等指标负相关。

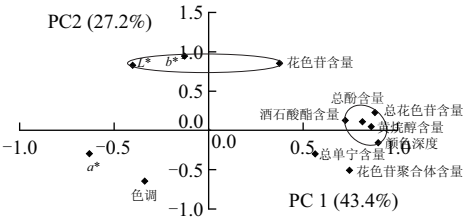


图1 感官指标在前2个主成分上的载荷图
Fig.1 L

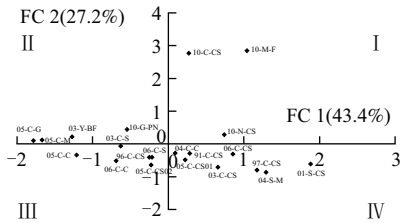


图2 供试酒样在前2个主成分上的分布图
Fig.2 Scatter plot of the first principal components for red wine samples

由图2可知，大部分赤霞珠酒样处于第1主成分的正向区域，2010年的新酒在I区，即前2个主成分的正向区域，而昌黎地区的7年以上的陈年赤霞珠酒样大部分处于IV区。除了个别酒样，其他单品种酒处于第1主成分的负方向，颜色较深的山普斯、西拉红酒分布在III区，其他酒样分布在II区。因此，根据供试酒样的分布结果，可以用相关颜色指标判别不同酒样。

表3 感官理化指标之间的相关分析
Table 3 Correlation analysis of sensory physico-chemical indexes correlation analysis of color attributes and chemical components

指标	总酚含量	酒石酸酯 含量	花色苷 含量	总单宁 含量	黄烷醇 含量	色深	色调	花色苷聚 合体含量	总花色苷 含量	L^*	a^*	b^*
总酚含量	1.000											
酒石酸酯含量	0.746*	1.000										
花色苷含量	0.381	0.194	1.000									
总单宁含量	0.370	0.003	0.114	1.000								
黄烷醇含量	0.754*	0.867*	0.306	0.361	1.000							
色深	0.584	0.531	0.218	0.517	0.648	1.000						
色调	-0.369	-0.131	-0.775*	-0.155	-0.129	-0.246	1.000					
花色苷聚合体含量	0.448	0.452	-0.220	0.571	0.584	0.758*	0.140	1.000				
总花色苷含量	0.716*	0.544	0.565	0.396	0.620	0.813*	-0.583	0.521	1.000			
L^*	-0.245	-0.102	0.459	-0.496	-0.271	-0.512	-0.236	-0.610	-0.221	1.000		
a^*	-0.269	-0.390	-0.458	-0.296	-0.549	-0.611	0.085	-0.481	-0.561	-0.101	1.000	
b^*	-0.052	0.082	0.708*	-0.349	-0.002	-0.277	-0.415	-0.496	0.016	0.920*	-0.345	1.000

注：数据肩标*，显著相关。

3 结 论

本研究采集我国不同葡萄酒产区的21种干红葡萄酒样品,进行与颜色相关的理化指标分析,结果显示:1)干红葡萄酒的颜色深度与总酚、酒石酸酯、黄烷醇和总花色苷的含量显著相关,而与CIELab参数中的 a^* 负相关。2)CIELab颜色参数中, L^* 、 b^* 与花色苷含量显著相关,而花色苷与颜色色调显著负相关。3)供试酒样中不同品种葡萄酒样品在颜色相关指标的主成分图上分布差异明显,年轻红酒与陈年红酒分布也不同。

因此,测定与颜色相关的理化指标,进行不同干红葡萄酒产品的区分具有可行性,进一步的研究需要扩大采样量,建立基于颜色等相关指标判别不同干红葡萄酒产品的数学函数。

参考文献:

- [1] MORROT G, BROCHET F, DUBOURDIEU D. The color of odors[J]. Brain and Language, 2001, 79: 309-320.
- [2] SOTO-VÁZQUEZ E R S, ORRIOLS-FERNÁNDEZ I. Effect of wine-making technique on phenolic composition and chromatic characteristics in young red wines[J]. European Food Research and Technology, 2010, 231: 789-802.
- [3] SHENG Taoyong, LIU Yongqiang, LI Hua. Sensory characters of cabernet sauvignon dry red wine from Changli county (China)[J]. Food Chemistry, 2009, 114: 565-569.
- [4] CLOSKEY L M, YENGOY L. Analysis of anthocyanins in *Vitis vinifera* wines and red color versus aging by HPLC and spectrometry[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 1981, 32: 257-261.
- [5] ZOECKLEIN B W, GUGELSANG K C, GUMP B H, et al. Wine analysis and production[M]. New York: Chapman and Hall, 1995.
- [6] GUTIÉRREZ I H, SÁNCHEZ-PALOMO L E, ESPINOSA A V. Phenolic composition and magnitude of copigmentation in young and shortly aged red wines made from the cultivars, Cabernet Sauvignon, Cencibel, and Syrah[J]. Food Chemistry, 2005, 92: 269-283.
- [7] BOULTON R. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: a critical review[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 2001, 52: 67-84.
- [8] PÉREZ-MAGARIÑO S, GONZÁLEZ M L. Evolution of flavanols, anthocyanins, and their derivatives during the aging of red wines elaborated from grapes harvested at different stages of ripening[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52: 1181-1189.
- [9] MELÉNDEZ M E, SÁNCHEZ M S, IÑIGUEZ M, et al. Psychophysical parameters of colour and the chemometric characterisation of wines of the certified denomination of origin "Rioja"[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 446: 159-169.
- [10] GÓMEZ-PLAZA E, GIL-MUÑOZ R, LÓPEZ-ROCA J M, et al. Color and phenolic compounds of a young red wine. Influence of winemaking techniques, storage temperature, and length of storage time[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000, 48: 736-741.
- [11] PÉREZ-CABALLERO V, AYALA F, ECHÁVARRI J F, et al. Proposal for a new standard OIV method for determination of chromatic characteristics of wine[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 2003, 54: 59-62.
- [12] PÉREZ-MAGARIÑO S, GONZÁLEZ-SANJOSE M L. Application of absorbance values used in wineries for estimating CIELAB parameters in red wines[J]. Food Chemistry, 2003, 81: 301-306.
- [13] 李华. 葡萄酒品尝[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 25-28.
- [14] CLIFF M A, KING M C, SCHLOSSER J. Anthocyanin, phenolic composition, color measurement and sensory analysis of BC commercial red wines[J]. Food Research International, 2007, 40: 92-100.
- [15] RAJKOVIĆ M B, SREDOVIĆ I D. The determination of titratable acidity and total tannins in red wine[J]. Journal of Agricultural Sciences, 2009, 54(3): 223-246.
- [16] 陶永胜, 张莉. 不同种类红葡萄酒CIELab参数与花色苷化合物的相关分析[J]. 中国农业科学, 2010, 43(20): 4271-4277.
- [17] AYALA F, ECHAVARRI J F, NEGUERUELA A I. A new simplified method for measuring the color of wines. I. Red and rose wines[J]. American Journal of Enology and Viticulture, 1997, 48: 357-363.
- [18] GONNET J F. Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited: I. A calorimetric definition using the CIELAB scale[J]. Food Chemistry, 1998, 63(3): 409-415.
- [19] GONNET J F. CIELAB measurement, a precise communication in flower colour: an example with carnation (*Dianthus caryophyllus*) cultivars[J]. Journal of Horticultural Science, 1993, 68: 499-510.
- [20] GONNET J F. A calorimetric look at the RHS Chart-Perspectives for an instrumental determination of codes[J]. Journal of Horticultural Science, 1995, 70: 191-206.