

陕西省售国产葡萄酒中多酚类物质的特征与抗氧化能力分析

孙翔宇^{1,2}, 杜国荣³, 马婷婷², 刘兴艳¹, 王晓宇², 战吉成¹

(1. 中国农业大学食品科学与营养工程学院, 北京 100083) (2. 陕西师范大学食品工程与营养科学学院, 陕西西安 710062) (3. 西安文理学院生物技术学院, 陕西西安 710065)

摘要: 以陕西省售国产葡萄酒为样本, 通过评价其多酚成分与抗氧化能力, 分析其产品质量与健康价值。采用 Folin-Ciocalteu 法测定总酚、三氯化铝法测定总类黄酮、DMACA 法测定总黄酮-3-醇、pH 示差法测定总花色苷含量; HPLC 法测定单体酚; DPPH 法测定抗氧化能力。结果显示, 陕西省售国产葡萄酒多酚类物质含量较高, 单体酚组成丰富, 符合葡萄酒类型、产地与品种特征。但也有个别样品有外源添加多酚类物质。陕西省售国产葡萄酒中无半汁或掺假葡萄酒存在。并且, 陕西省售国产葡萄酒抗氧化能力较高, 具有一定的健康价值。与单纯依靠品酒师来评估葡萄酒质量, 受限于专业水平与个人喜好相比, 以多酚组成、抗氧化能力等参数来对葡萄酒质量进行评估是可行的, 行之有效的一种方法。本研究结果有助于为消费者提供除价格外的新的参考。

关键词: 陕西; 市售国产葡萄酒; 多酚; 抗氧化能力; 高效液相色谱

文章编号: 1673-9078(2014)8-242-250

Polyphenol Composition and Antioxidant Activity of Domestic Wines from Shaanxi Province

SUN Xiang-yu^{1,2}, DU Guo-rong³, MA Ting-ting², LIU Xing-yan¹, WANG Xiao-yu², ZHAN Ji-cheng¹

(1. College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

(2. College of Food Engineering and Nutritional Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China)

(3. Department of Life Science, Xi'an University of Arts and Science, Xi'an, 710065, China)

Abstract: The quality and health benefits of domestic wines sold in the cities of Shaanxi province was evaluated, in terms of polyphenol composition and antioxidant activity. We determined the content of total phenol by Folin-Ciocalteu method, total flavonoids by aluminum chloride method, total flavan-3-ols by p-dimethylaminocinnamaldehyde method, total anthocyanins by pH differential method, monomeric phenols by high-performance liquid chromatography, and antioxidant activity by 1-diphenyl-2-picrylhydrazyl method. The results showed that the sampled domestic wines from Shaanxi Province have a high content of polyphenolic compounds and rich monomeric phenols, which correlated with the designated type, origin, and varietal characteristics of the individual samples. However, few samples also contained exogenously added polyphenolic compounds. No adulterated wines or half-juice variants were found among the sampled domestic wines sold in these cities. In addition, high antioxidant activity was detected in the samples, implying health benefits on their consumption. Evaluation of wine quality by wine tasters is limited by the individual competence and personal preference, whereas the current method uses polyphenol composition and antioxidant activity to evaluate wine quality and therefore, is feasible and effective in comparison. The findings of this study could provide a new quality reference for consumers besides that indicated by the price.

Key words: Shaanxi; domestic wines sold in cities; polyphenols; antioxidant activity; high-performance liquid chromatography

收稿日期: 2014-03-29

基金项目: 国家自然科学基金(31301526); 国家十二五科技支撑计划(2012BAD31B07); 陕西省自然科学基金(2013JQ3016)

作者简介: 孙翔宇(1988-), 男, 在读博士, 研究方向为葡萄科学与葡萄酒酿造

通讯作者: 王晓宇(1979-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为葡萄科学与葡萄酒酿造; 战吉成(1972-), 男, 博士, 副教授

葡萄酒是国际酒类中仅次于啤酒的第二大流行饮料酒。葡萄酒尤其是红葡萄酒中含有大量的多酚类物质, 这些多酚类物质不仅与葡萄酒的色泽、风味等品质指标密切相关^[1~2], 而且, 研究表明, 适量消费葡萄酒能够减少心血管疾病、动脉粥样硬化、血小板聚集和癌症等多种疾病的发病率。葡萄酒的各种保健功效也被认为由这些物质的抗氧化能力所贡献^[2~4]。

葡萄酒在中国是一个新兴的酒种, 市场潜力很大。目前, 我国葡萄酒消费总体水平偏低。据不完全统计, 我国目前人均葡萄酒消费 0.38 升, 与世界人均大于 6 升的消费量差距很大。同时, 中国的葡萄酒消费市场在迅速扩展, 近十年来, 中国一跃成为世界葡萄酒消费增长最快的市场, 据法国国际葡萄酒及烈酒展览会、国际葡萄酒与烈性酒信息公司 (VinExpo) 发布最新统计数据, 2011 年中国人 (中国内地和香港地区) 共计消费了 19 亿瓶葡萄酒, 中国已经超过英国, 成为全球第五大、亚洲第一大葡萄酒消费国。此外, 中国还已成为全球第六大葡萄酒生产国, 第八大进口国^[5-6]。与世界葡萄酒传统消费国葡萄酒消费量趋于饱和相比, 中国市场可谓异军突起, 吸引着世界各地的葡萄酒厂商的注目。

随着葡萄酒市场的发展和繁荣, 我国葡萄酒产业快速成长, 逐渐形成了稳定的市场消费群体。同时, 随着人们健康意识的增强, 使得人们对葡萄酒的质量要求越来越高。而消费者中对葡萄酒深入了解的仍占少数, 非常高比例的消费者购买葡萄酒是基于其对人体的健康价值, 但消费者购买葡萄酒的依据除了品牌与价格之外, 并无太多参考资料。与此同时, 由于中国的葡萄酒产业起步晚, 体制结构不完善, 目前中国葡萄酒市场仍不够规范。因此, 调查了解中国葡萄酒市场的葡萄酒质量尤其是健康价值, 可以为消费者提供除价格外的新的参考, 增进消费者对我国葡萄酒的了解与信心, 帮助中国葡萄酒产业更好地发展^[5-6]。

葡萄酒的健康价值主要来源于其所含多酚类物质与它所贡献的抗氧化能力。因此, 本文以陕西市场为例, 对陕西市场销量较高的部分市售国产葡萄酒进行了多酚类物质和抗氧化能力的测定, 以期为客观评价陕西省市售国产葡萄酒质量尤其是健康价值提供可靠的数据, 为消费者提供参考, 并且为我国葡萄酒的进一步发展提供理论依据与支撑。

1 材料与方法

1.1 样品来源

样品: 葡萄酒购自大型超市。依据超市提供数据, 购买不同价格区间 (20~200 元) 的不同产品类型销售量较高的葡萄酒。所采样品覆盖了国内大部分主要葡萄酒品牌、产区、葡萄品种。具体信息如表 1 所示。

1.2 仪器与试剂

Waters Breeze 1525 二元高压液相色谱仪 (含 Waters 2487 二极管阵列检测器、色谱工作站、温控柱

温箱); BS 224S 天平 (0.1 mg), 北京赛多利斯科学仪器有限公司; SHD-III 循环水式多用真空泵, 巩义予华仪器设备有限公司; RE-52 旋转蒸发器, 上海安亭生化仪器厂; JPCQ0328 型全数字超声波发生器, 武汉嘉鹏电子有限公司; T-50 砂芯过滤器, 天津津腾实验设备有限公司。

标准品: 黄烷-3-醇类 (儿茶素、表儿茶素、表儿茶素没食子酸酯、表没食子儿茶素没食子酸酯)、黄酮醇类 (槲皮素、芦丁)、对羟基肉桂酸类 (咖啡酸、阿魏酸、绿原酸、对香豆酸)、对羟基苯甲酸类 (香草酸、没食子酸、龙胆酸、水杨酸)、芪类 (反式白藜芦醇), 购自美国 Sigma 公司; 福林酚、DPPH、Trolox、p-DMACA、乙腈 (色谱纯), 购自美国 Spectrum 公司; 甲醇 (色谱纯)、乙酸、乙酸乙酯 (分析纯), 天津天力。其它试剂均为分析纯。

1.3 试验方法

1.3.1 总酚、总类黄酮、总黄烷醇、总花色苷测定

总酚测定采用 Folin-Ciocalteu 法测定 (以没食子酸当量(GAE, mg/L)表示)^[7], 标准曲线方程为: $y=0.001x+0.0309$, $R^2=0.9997$ 。总类黄酮测定采用三氯化铝法测定 (以儿茶素当量(CTE, mg/L)表示)^[2], 标准曲线方程为: $y=0.0078x+0.0182$, $R^2=0.9993$ 。总黄烷醇测定采用 DMACA 法测定 (以儿茶素当量(CTE, mg/L)表示)^[2], 标准曲线方程为: $y=0.0012x+0.0176$, $R^2=0.9992$ 。总花色苷的测定采用 pH 示差法 (以矢车菊素-3-葡萄糖苷当量(CGE, mg/L)表示)^[8]。

表 1 葡萄酒样年份、酒庄、品种、产地

Table 1 Vintage, winery, varietal composition and location of the wines

酒样	年份	酒庄	品种	地理位置
红葡萄酒				
R1	2011	A	蛇龙珠	宁夏
R2	2011	A	梅鹿辄	宁夏
R3	2011	A	佳美	宁夏
R4	2011	A	神索	宁夏
R5	2011	A	赤霞珠	宁夏
R6		B	-	天津
R7	2006	C	赤霞珠	山东
R8	2006	C	梅鹿辄	山东
R9		D	赤霞珠	山东
R10		D	-	山东
R11		C	-	新疆

转下页

接上页				
R12	2001	E	黑比诺	甘肃
R13		E	赤霞珠	甘肃
R14		E	-	甘肃
R15		D	蛇龙珠	河北
R16		D	-	河北
R17		D	-	河北
R18		F	-	新疆
白葡萄酒				
W1	2011	A	赛美蓉	宁夏
W2	2011	A	白玉霓	宁夏
W3	2011	A	霞多丽	宁夏
W4	2011	A	贵人香	宁夏
W5	2011	A	白诗南	宁夏
W6		B	-	天津
W7		E	慧思琳	甘肃
W8		D	龙眼	河北
桃红葡萄酒				
T1	2011	G	-	陕西
T2	2011	G	-	陕西
T3	2011	G	-	陕西
T4	2011	G	-	陕西
新型葡萄酒 (N1: 味美思; N2: 茶香)				
N1		C	葡萄、中药	山东
N2		H	葡萄、茶叶	宁夏
甜型葡萄酒				
S		E	-	甘肃

注:“-”酿造品种为混酿或无明确标识。

1.3.2 单体酚测定

(1) 样品前处理

葡萄酒 (30 mL) → 乙酸乙酯萃取 3 次 (2 倍料液比) → 减压浓缩至干 → 提取物 → 甲醇溶解, 定容至 10 mL (白葡萄酒 1.5 mL) → -30 °C 保存待测

3 次重复, 测定样品前经 0.22 μm 微孔滤膜过滤。

(2) 色谱条件

色谱柱: Waters XBridge™ Shield RP18 (4.6×250 mm, 3.5 μm)。流动相 A: 乙腈-冰乙酸 (98:2, V/V), 流动相 B: 水-冰乙酸 (98:2, V/V)。二元梯度洗脱程序条件: 0~60min, A 为 5%~15%; 60~65 min, A 为 15%; 65~66 min, A 为 15%~20%; 66~73 min, A 为 20%; 73~74 min, A 为 20%~30%; 74~80 min, A 为 30%; 80~81 min, A 为 30%~40%; 81~93 min, A 为 40%; 93~95 min, A 为 40%~5%。流速 0.8 mL/min, 进样量 20 μL, 柱温 30.0 °C, 采用 DAD 检测器同时

采集 2 个特征吸收波长 (280 nm、320 nm) 下的信号。

(3) 标准溶液的配制

准确称取儿茶素、表儿茶素等 15 种标准品各 20.0 mg, 分别用甲醇定容至 10 mL 棕色容量瓶中, 得到各标准品的标准储备液, -30 °C 保存备用。使用前, 根据实验需要将标准储备液甲醇稀释至适合浓度配制成标准工作液和混合标准工作液。

1.3.3 抗氧化能力评价

以 DPPH 自由基清除能力评价葡萄酒抗氧化能力^[2]。12.5 mg DPPH 溶解到甲醇溶液中, 定容到 100 mL, 使用时再稀释 5 倍到 25 mg/L, 并且现配现用。0.1 mL 葡萄酒样品加到 3.9 mL DPPH 甲醇溶液中, 在黑暗中反应 20 分钟后在 515 nm 处测定吸光值, 对照以相同体积的 15%乙醇代替葡萄酒样品, 结果以 μM Trolox 表示^[2]。

2 结果与讨论

2.1 总酚、总黄烷-3-醇、总黄酮、总花色苷

结果

多酚类物质是植物的主要次生代谢产物之一, 广泛分布于水果等高等植物的器官内^[2,9-11]。大量研究表明, 多酚类物质不仅对植物产品的品质有着至关重要的作用, 同时由于其独特的抗癌、抗逆、抗氧化、清除自由基、改善人体微循环等作用, 对人体有着非常显著的生理功能^[2-4]。依据碳环结构的差异, 可将多酚划分为类黄酮和非类黄酮类物质。葡萄酒中非类黄酮类物质主要是酚酸(羟基肉桂酸和羟基安息香酸)和芪类(白藜芦醇)^[2,8]。酚酸类属于小分子量物质, 包括羟基安息香酸(没食子酸、香草酸、对羟基苯甲酸、原儿茶素及龙胆酸等)、羟基肉桂酸(咖啡酸、对香豆酸、阿魏酸及它们的衍生物); 芪类主要为反式和顺式白藜芦醇。类黄酮类物质主要包括花色苷、黄酮醇和黄烷-3-醇, 以及少量存在的黄酮和类黄酮醇, 它们之间的区别在于苯环上的羟基和甲氧基的数量及位置不同。这些基本的结构可以以糖基化的形式或者以相应的糖苷形式或酯化形式存在。在葡萄酒中, 酚类化合物是葡萄酒的重要组成部分, 对葡萄酒的感官品质(颜色、苦味、涩味以及结构等)与保健作用具有重要影响^[2,8,12-13]。基于此, 我们检测了陕西省售国产葡萄酒的多酚类物质组成(包含总酚含量 TPC, 总类黄酮含量 TFOC, 总黄烷-3-醇含量 TFAC, 以及总花色苷含量 TAC), 结果如表 1 所示。

结果显示, 陕西省售红葡萄酒的总酚含量范围在

1516 mg/L 到 2631 mg/L GAE, 总类黄酮含量范围在 1036.67 mg/L 到 1840.83 mg/L CTE。同时红葡萄酒中总黄烷-3-醇的含量范围在 445.90 mg/L 到 1108.08 mg/L CTE。红葡萄酒中的总花色苷含量在 36.56 mg/L 到 258.78 mg/L CGE。白葡萄酒中, 各多酚组分仅相当于红葡萄酒的十分之一, 其总酚含量在 223.6 mg/L GAE~274.6 mg/L GAE, 总类黄酮含量在 73.25 mg/L CTE~101.17 mg/L CTE, 总黄烷-3-醇含量在 13.88 mg/L CTE~58.44 mg/L CTE。总花色苷只在红葡萄酒中与桃红葡萄酒中检测到, 这是因为红葡萄酒发酵过程中对葡萄皮较长的浸泡时间和较高的浸泡温度, 而白葡萄酒发酵工艺中浸渍时间很短^[2]。桃红葡萄酒各多酚组分含量介于红白葡萄酒之间, 约为红葡萄酒的二分之一。所调查的两种新型葡萄酒: 味美思和茶香葡萄酒, 味美思其总黄烷-3-醇含量基本为零, 而茶香葡萄酒中总黄酮及总黄烷-3-醇含量均特别高, 这与其酿制工艺有关, 味美思是以葡萄酒为酒基, 用芳香植物的浸液调制而成的加香葡萄酒, 而茶香葡萄酒是将葡萄与优质茶叶混合发酵酿制, 其酿制工艺对其多酚组成造成了以上影响。测定的陕西省售甜型葡萄酒,

各多酚组分与红葡萄酒类似, 据此估计该甜酒是在红葡萄酒发酵后另行添加糖分, 从而其多酚组成与红葡萄酒类似。

从葡萄酒原产地地域条件来看, 宁夏产区、甘肃产区等地处我国西北的产区, 其多酚含量较高, 尤其是类黄酮和黄烷-3-醇含量, 这可能和西北地区的特有的风土条件有关, 日照时间长、缺水、昼夜温差大、贫瘠的土地会提供更多的无机离子, 从而会比肥沃土地更加促进与黄酮合成相关的基因表达^[14]。从葡萄品种来看, 赤霞珠、梅鹿辄的总酚、总类黄酮含量较高, 蛇龙珠较低, 而蛇龙珠花色苷含量较高, 这与前人报道是相符的^[2, 9, 12]。而白葡萄酒品种差异性不大, 这与白葡萄酒其多酚类物质含量较低有关。

以红葡萄酒总酚为例, 已有报道巴西红葡萄酒总酚含量 1260~1893 mg/L GAE^[10], 希腊红葡萄酒总酚含量 2481 mg/L GAE^[11], 智利红葡萄酒总酚含量 2133 mg/L GAE^[12]。而陕西市场红葡萄酒中的总酚含量范围在 1516 mg/L GAE 到 2631 mg/L GAE, 与之相比, 总酚含量较高, 意味着陕西省售国产葡萄酒含有丰富的多酚类物质。

表 2 葡萄酒总酚、总黄烷-3-醇、总黄酮、总花色苷结果

Table 2 Content of total phenols, total flavan-3-ols, total flavonoids and total anthocyanins in wines

酒样	总酚/ (mg/L GAE)	总类黄酮/ (mg/L CTE)	总黄烷-3-醇/ (mg/L CTE)	总花色苷/ (mg/L CGE)	酒样	总酚/ (mg/L GAE)	总类黄酮/ (mg/L CTE)	总黄烷-3-醇/ (mg/L CTE)	总花色苷/ (mg/L CGE)
红葡萄酒					白葡萄酒				
R1	1626±49.50	1074.17±64.82	624.74±29.92	258.78±12.87	W1	259.1±7.07	73.67±2.36	34.14±0.27	-
R2	2076±7.07	1665.83±53.03	952.31±0	193.25±1.72	W2	252.6±3.54	89.08±1.77	36.13±1.27	-
R3	2181±155.56	1765.83±41.25	1108.08±6.35	115.74±1.50	W3	274.6±16.26	94.92±0.59	41.45±0.27	-
R4	1741±56.57	1199.17±135.53	601.67±89.75	115.28±0.86	W4	259.1±11.31	76.58±1.77	30.23±0.90	-
R5	2631±42.43	1840.83±88.39	1015.77±136.89	226.93±2.57	W5	296.1±9.90	101.17±4.71	58.44±3.63	-
R6	1661±98.99	1057.50±5.89	483.72±11.79	48.54±2.12	W6	243.1±7.07	89.08±0.59	22.09±0.09	-
R7	1716±21.21	1065.83±53.03	445.90±27.20	78.73±0.64	W7	261.6±0.71	84.92±2.95	13.88±0.09	-
R8	1976±120.21	1265.83±29.46	546.54±64.36	45.51±0.43	W8	223.6±2.12	73.25±4.12	19.01±0.27	-
R9	1841±42.43	1178.33±11.79	595.90±41.70	140.31±6.65	桃红葡萄酒				
R10	1761±14.14	1115.83±17.68	471.54±7.25	118.92±2.57	T1	636±7.07	237.00±4.71	121.54±1.81	55.37±1.50
R11	2516±176.78	1732.50±17.68	980.51±103.35	124.39±6.44	T2	586±63.64	239.92±0.59	122.82±1.81	56.28±0.43
R12	1696±21.21	1186.67±47.14	604.87±114.22	38.53±4.72	T3	726±77.78	379.92±20.62	174.10±5.44	64.62±1.50
R13	1596±21.21	1099.17±17.68	537.56±6.35	86.16±3.43	T4	1146±106.07	770.00±23.57	345.90±0	83.58±1.50
R14	1691±28.28	1036.67±35.36	552.31±5.44	94.50±1.50	新型葡萄酒				
R15	1861±14.14	1207.50±53.03	618.97±16.32	151.99±11.58	N1	1011±28.28	328.33±35.36	7.73±0.82	-
R16	1821±113.14	1082.50±64.82	488.85±11.79	39.59±3.22	N12	2591±141.42	1224.17±29.46	2245.51±40.79	-
R17	1856±205.06	1486.67±412.48	518.33±2.72	36.56±1.07	甜型葡萄酒				
R18	1516±162.63	1165.83±29.46	640.13±38.98	66.44±0.43	S	1181±0	715.83±41.25	373.46±28.10	38.53±3.00

注: -表示未检测到。

2.2 单体酚

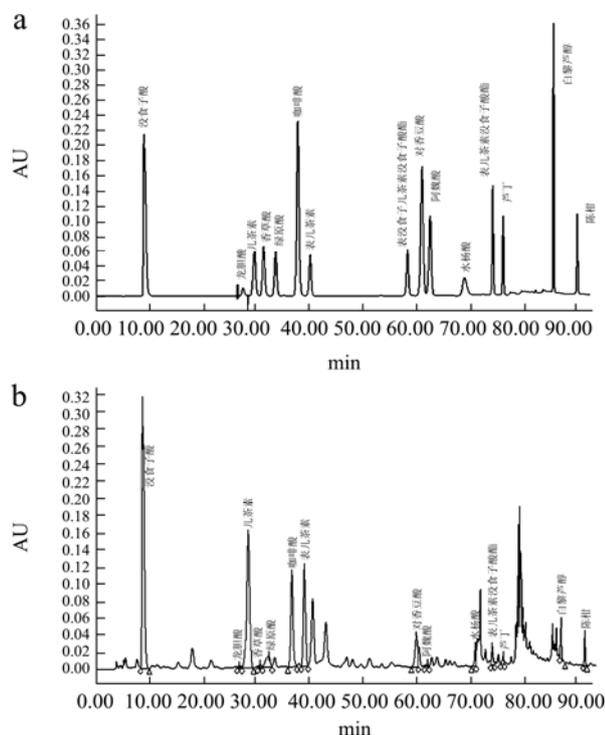


图1 (a) 15种单体酚标准品色谱图; (b) 样品色谱图 (R5 样品)

Fig.1 (a) HPLC map of 15 kinds of individual phenol standards; (b)

Individual phenol chromatogram of sample (R5)

为了进一步分析葡萄酒多酚类物质组成, 采用实验室前期优化所得反相高效液相色谱法对部分单体酚类成分进行了定量检测 (图 1a, b), 这些多酚类物质对葡萄酒的特征、营养及医疗保健具有重要作用。包含 4 种黄烷-3-醇类单体 (儿茶素、表儿茶素、表儿茶素没食子酸酯、表没食子儿茶素没食子酸酯), 其对葡萄酒的苦味、涩味及结构具有重要作用; 2 种黄酮醇

类 (槲皮素、芦丁) 单体, 其可通过共显色作用, 与红葡萄酒的颜色稳定性密切相关, 同时其也对葡萄酒的苦味及颜色有一定贡献; 4 种对羟基苯甲酸类 (香草酸、没食子酸、龙胆酸、水杨酸) 和 4 种对羟基肉桂酸类 (咖啡酸、阿魏酸、绿原酸、对香豆酸), 它们是一些小分子酚酸类物质, 通常是多酚氧化酶的最适底物, 可以赋予白葡萄酒最初的金黄色。一种芪类 (反式白藜芦醇), 自《科学》杂志 1997 年系统地报道来自葡萄的多酚类物质白藜芦醇作为天然的肿瘤化学预防剂, 对肿瘤的起始、促进、发展 3 个阶段均有抑制作用^[3]以来, 被认为是葡萄酒中最有效的抗癌活性成分。测定结果如表 3 至表 7 所示。

2.2.1 黄烷-3-醇

结果显示 (表 3), 黄烷-3-醇是葡萄酒中最主要的单体酚类物质。它们主要来源于葡萄酒发酵时对葡萄皮和葡萄籽的浸渍^[2, 8]。红葡萄酒黄烷-3-醇含量远高于白葡萄酒, 白葡萄酒中, 各黄烷-3-醇组分仅相当于红葡萄酒的十分之一, 这和前面光谱学方法结果是一致的。同时, 在红葡萄酒和白葡萄酒中, 儿茶素和表儿茶素均是主要的黄烷-3-醇成分, 而表没食子儿茶素没食子酸酯在大多数葡萄酒样中均未检测到, 同时在其它酒样中也非常低。桃红葡萄酒各黄烷-3-醇组分含量介于红白葡萄酒之间, 约为红葡萄酒的二分之一。所调查的两种新型葡萄酒中, 味美思黄烷-3-醇含量与葡萄酒类似, 而茶香葡萄酒富含黄烷-3-醇, 其儿茶素、表儿茶素、表儿茶素没食子酸酯含量分别达到了 96.24 mg/L、261.31 mg/L、16.42 mg/L, 如此高的黄烷-3-醇含量应当来自于混合发酵对茶叶的浸提效果。测定的甜型葡萄酒, 仅检测到儿茶素存在。

表 3 葡萄酒黄烷-3-醇含量 (mg/L)

Table 3 Flavan-3-ols content of wines

酒样	C	EC	EGCG	ECG	酒样	C	EC	EGCG	ECG
红葡萄酒					白葡萄酒				
R1	68.37±1.9	31.47±0.93	0.72±0.13	2.01±0.04	W1	4.55±0.60	2.02±0.27	0.11±0.01	0.36±0.05
R2	113.39±4.37	63.31±2.40	0.77±0.61	7.57±0.88	W2	8.39±0.52	1.69±0.03	-	0.22±0.06
R3	158.00±1.61	82.92±1.24	1.27±0.27	8.69±0.83	W3	4.68±0.11	2.68±0.11	-	0.62±0.00
R4	50.22±2.75	37.02±1.85	0.55±0.07	5.81±0.02	W4	2.83±0.06	1.09±0.03	0.11±0.01	0.46±0.05
R5	124.11±2.49	62.08±0.75	-	3.90±0.18	W5	8.70±0.53	1.89±0.15	0.09±0.00	0.61±0.04
R6	39.35±1.38	18.21±0.62	-	1.36±0.11	W6	2.29±0.14	0.76±0.05	-	1.04±0.06
R7	38.56±0.98	18.38±0.82	15.18±0.59	0.74±0.24	W7	0.39±0.02	0.09±0.01	-	0.67±0.06
R8	35.25±2.63	15.92±1.09	-	1.28±0.34	W8	1.33±0.53	0.50±0.23	-	0.39±0.20
R9	50.03±6.85	22.81±2.53	-	2.42±0.11	桃红葡萄酒				
R10	32.05±3.11	13.60±1.77	-	2.81±0.37	T1	31.94±3.27	8.83±8.52	-	-

转下页

接上页

R11	83.04±3.28	67.92±1.40	0.50±0.03	2.74±0.53	T2	12.42±0.14	-	-	-
R12	43.31±0.75	28.03±0.66	-	1.21±0.01	T3	39.32±1.39	9.69±0.24	-	-
R13	51.42±2.68	26.28±0.13	-	1.81±0.69	T4	39.00±50.73	11.67±14.68	-	-
R14	50.11±2.35	25.60±0.86	-	1.58±0.54	新型葡萄酒				
R15	60.98±9.14	23.91±2.47	-	2.50±0.13	N1	3.05±0.98	0.67±0.12	-	0.19±0.01
R16	18.85 ±0.07	7.47 ±0.13	-	0.48±0.16	N2	96.24±15.06	261.31±42.16	-	16.42±2.81
R17	25.46 ±3.71	10.37±1.65	-	1.77±0.34	甜型葡萄酒				
R18	48.51 ±2.41	20.88±0.09	-	2.72±0.07	S	25.76 ±4.36	-	-	-

注: C、EC、ECG、EGCG 分别表示儿茶素、表儿茶素、表儿茶素没食子酸酯、表没食子儿茶素没食子酸酯,“-”表示痕量或未检测到。

2.2.2 黄酮醇

黄酮醇是类黄酮的另一大类组分,主要来源于葡萄果皮(红白均有),并通过发酵过程转移至葡萄酒中,它主要对葡萄酒的苦味和颜色有贡献^[1-2]。黄酮醇本身会呈现黄色或者浅黄色,其呈色与其黄酮结构密切相关。结果显示(表4),与黄烷-3-醇单体儿茶素与表儿茶素相比,两个黄酮醇单体槲皮素和芦丁含量相对较低。样品中黄酮醇浓度差别很大,在红葡萄酒中,槲

皮素和芦丁含量多数处于 1~10 mg/L 之间,白葡萄酒中多数处于 0.1~0.5 mg/L,这和 Meng^[8]和 Fanzone^[9]的报道是一致的。桃红葡萄酒中未检测到槲皮素,芦丁也很低。所调查的两种新型葡萄酒中,味美思未检测到芦丁,而茶香葡萄酒在所有酒样中其芦丁含量最高,达到了 10 mg/L。测定的甜型葡萄酒,仅检测到槲皮素存在。

表4 葡萄酒黄酮醇含量(mg/L)

Table 4 Flavonols content of wines

酒样	槲皮素	芦丁	酒样	槲皮素	芦丁	酒样	槲皮素	芦丁	酒样	槲皮素	芦丁
红葡萄酒			红葡萄酒			白葡萄酒			桃红葡萄酒		
R1	5.59±0.19	4.98±0.26	R10	3.41±0.43	2.40±0.33	W1	0.18±0.02	0.43±0.06	T1	-	2.26±0.53
R2	3.44±0.13	2.49±0.10	R11	1.14±0.04	4.19±0.13	W2	0.32±0.01	0.73±0.02	T2	-	0.89±1.04
R3	0.95±0.01	1.08±0.22	R12	0.29±0.01	2.12±0.03	W3	0.40±0.02	0.36±0.02	T3	-	-
R4	0.96±0.04	1.71±0.10	R13	3.76±0.10	1.90±0.04	W4	0.21±0.00	0.51±0.00	T4	-	-
R5	4.58±0.06	3.61±0.02	R14	3.34±0.11	1.73±0.02	W5	0.12±0.01	1.40±0.09	新型葡萄酒		
R6	2.39±0.09	0.36±0.02	R15	5.29±0.61	3.18±0.37	W6	0.29±0.01	0.93±0.04	N1	1.72±0.17	-
R7	1.52±0.08	0.30±0.04	R16	3.37±0.12	3.27±0.14	W7	0.06±0.00	0.46±0.04	N2	0.99±0.16	10.00±1.86
R8	1.06±0.08	2.16±0.12	R17	3.16±0.58	1.45±0.25	W8	0.13±0.05	0.15±0.06	甜型葡萄酒		
R9	3.07±0.26	1.71±0.15	R18	1.49±0.02	1.07±0.02				S	1.86±0.15	-

注:“-”表示痕量或未检测到。

2.2.3 对羟基苯甲酸

在葡萄酒中,酚酸类属于小分子量物质,包括对羟基苯甲酸(没食子酸、香草酸、对羟基苯甲酸、原儿茶素及龙胆酸等)、对羟基肉桂酸(咖啡酸、对香豆酸、阿魏酸及它们的衍生物)^[2,8]。Fanzone 报道羟基肉桂酸是葡萄酒中的主要酚酸类物质^[9],然而,本实验结果(表5)显示,对羟基苯甲酸是主要的酚酸类物质,这可能与葡萄酒产地特性有关。

在红葡萄酒中,结果显示没食子酸是主要的对羟基苯甲酸成分,这与大部分的欧亚种红葡萄酒主要单体酚成分是没食子酸是相符合的^[8-9]。与红葡萄酒不同,在白葡萄酒中,龙胆酸是主要的对羟基苯甲酸。

而水杨酸在超过半数葡萄酒中未检测到。所调查的两种新型葡萄酒中,味美思没食子酸含量为 811.46 mg/L,如此高的含量可能表示其在配制中或配制后添加了外源没食子酸。茶香葡萄酒没食子酸含量也较高,为 166.56 mg/L。测定的桃红葡萄酒与甜型葡萄酒,对羟基苯甲酸组分与红葡萄酒类似。

2.2.4 对羟基肉桂酸

结果(表6)显示,在所有酒样中咖啡酸和绿原酸是主要的对羟基肉桂酸成分。而阿魏酸在所有酒样中的含量均低于 1 mg/L,在桃红葡萄酒和甜型葡萄酒中未检出。对香豆酸在红葡萄酒中含量也较高,在白葡萄酒中则较低。与其它组分不同,红葡萄酒的对羟

基肉桂酸成分含量仅为其它类型葡萄酒的 2 倍左右。 酸含量整体较低。
 在不同酒样中, 绿原酸含量差距很大, 宁夏产区绿原

表 5 葡萄酒对羟基苯甲酸含量(mg/L)

Table 5 Hydroxybenzoic acids contents of wines

酒样	香草酸	没食子酸	龙胆酸	水杨酸	酒样	香草酸	没食子酸	龙胆酸	水杨酸
红葡萄酒					白葡萄酒				
R1	0.81±0.03	27.18±0.81	1.96±0.06	15.04±0.48	W1	0.12±0.01	0.87±0.11	6.00±0.80	0.35±0.02
R2	1.16±0.03	36.14±1.41	1.91±0.04	15.26±0.19	W2	0.17±0.13	2.44±0.07	1.61±0.04	0.31±0.02
R3	1.24±0.04	36.36±0.46	5.95±0.08	53.13±0.85	W3	0.03±0.00	0.96±0.07	5.69±0.34	0.26±0.03
R4	0.61±0.03	21.92±1.17	7.88±0.40	13.13±0.16	W4	0.15±0.06	1.12±0.03	6.70±0.02	0.36±0.00
R5	0.92±0.06	47.33±0.98	2.03±0.00	11.37±0.55	W5	0.08±0.01	1.47±0.09	2.14±0.13	0.56±0.02
R6	1.96±0.03	39.71±1.30	5.72±0.16	-	W6	0.35±0.01	2.35±0.38	2.35±0.12	-
R7	2.90±0.05	27.31±0.90	4.83±0.24	-	W7	0.11±0.00	11.41±0.58	5.95±0.50	-
R8	3.15±0.29	57.52±3.34	5.18±0.24	-	W8	0.52±0.22	1.72±1.40	2.58±1.00	-
R9	2.04±0.19	45.95±3.88	5.06±0.29	-	桃红葡萄酒				
R10	2.28±0.16	39.15±5.16	4.65±0.54	-	T1	1.50±1.26	28.76±19.85	6.02±1.40	-
R11	1.71±0.02	70.74±1.94	5.13±0.01	-	T2	0.38±0.22	7.52±8.96	3.64±4.07	-
R12	2.06±0.08	36.94±0.31	5.72±0.16	6.49±0.34	T3	-	14.78±0.90	9.52±0.37	-
R13	2.46±0.07	31.25±0.22	7.20±0.04	11.16±1.67	T4	0.49±0.22	12.29±15.52	4.94±5.96	-
R14	2.54±0.40	30.52±1.43	6.54±0.27	8.39±2.95	新型葡萄酒				
R15	2.80±0.76	26.18±3.10	4.94±0.55	-	N1	0.75±0.33	811.46±155.33	4.30±0.53	-
R16	1.88±0.02	23.55±0.52	2.42±0.02	-	N2	2.55±0.44	166.56±27.99	4.47±0.95	-
R17	1.52±0.15	24.33±4.38	3.69±0.60	-	甜型葡萄酒				
R18	0.95±0.09	12.15±0.38	1.98±0.08	-	S	1.30±0.15	23.05±2.51	5.53±0.63	-

注:“-”表示痕量或未检测到。

表 6 葡萄酒对羟基肉桂酸含量(mg/L)

Table 6 Hydroxycinnamic acids contents of wines

酒样	咖啡酸	阿魏酸	绿原酸	对香豆酸	酒样	咖啡酸	阿魏酸	绿原酸	对香豆酸
红葡萄酒					白葡萄酒				
R1	15.39±0.48	0.50±0.15	2.76±0.06	4.38±0.13	W1	3.50±0.47	0.35±0.05	1.64±0.23	0.38±0.05
R2	7.77±0.30	0.76±0.26	1.42±0.04	2.28±0.09	W2	3.90±0.09	0.47±0.01	0.50±0.02	0.25±0.01
R3	27.06±0.22	0.45±0.01	3.83±0.22	2.44±0.01	W3	4.63±0.31	0.48±0.03	0.56±0.05	0.58±0.03
R4	6.04±0.32	0.07±0.09	12.61±0.56	1.49±0.07	W4	4.81±0.02	0.42±0.00	1.60±0.13	0.78±0.00
R5	13.92±0.24	0.54±0.01	2.70±0.06	3.07±0.05	W5	4.17±0.27	0.49±0.03	2.87±0.20	0.63±0.04
R6	12.75±0.37	0.64±0.13	10.15±0.31	4.11±0.13	W6	6.97±0.35	0.40±0.02	4.05±0.22	1.40±0.07
R7	8.92±0.30	0.47±0.00	12.82±0.63	3.86±0.12	W7	2.11±0.18	0.21±0.02	6.86±0.61	1.65±0.14
R8	12.70±0.71	0.61±0.08	9.25±0.48	5.73±0.35	W8	2.21±0.87	0.13±0.07	4.56±1.82	0.58±0.23
R9	9.32±1.00	0.39±0.02	6.01±0.56	3.31±0.33	桃红葡萄酒				
R10	10.45±1.37	0.62±0.07	7.54±1.03	3.45±0.44	T1	7.09±6.12	-	7.85±0.59	2.35±1.99
R11	4.67±0.14	0.56±0.02	7.46±0.14	2.12±0.06	T2	1.40±1.57	-	4.90±5.90	0.49±0.56
R12	5.50±0.11	0.37±0.01	12.26±0.03	2.69±0.05	T3	3.13±0.13	-	11.91±0.63	0.92±0.05
R13	5.15±0.10	0.41±0.01	11.24±0.26	2.94±0.04	T4	1.70±2.04	-	6.00±7.56	0.31±0.05
R14	4.55±0.13	0.37±0.01	10.24±0.35	2.68±0.11	新型葡萄酒				
R15	11.08±1.23	0.50±0.08	6.00±0.69	6.20±0.70	N1	2.86±0.27	0.22±0.02	3.64±1.77	1.17±0.12
R16	9.59±0.21	0.59±0.01	6.51±0.22	5.21±0.11	N2	4.62±0.77	0.81±0.32	6.38±1.03	1.44±0.23
R17	6.11±1.18	0.45±0.11	9.16±1.97	3.98±0.73	甜型葡萄酒				
R18	1.42±0.02	0.23±0.00	5.74±0.02	0.91±0.01	S	3.19±0.34	-	7.66±1.03	1.42±0.14

注：“-”表示痕量或未检测到。

2.2.5 芪类

反式白藜芦醇是最重要的芪类^[2-3]。葡萄酒中它的含量范围一般为<1 到 30.0 mg/L^[13]，葡萄品种、葡萄病害、发酵过程、气候状况均会对它有很大影响。如表 7 所示，在本研究中，样品中反式白藜芦醇浓度差别很大，在红葡萄酒中，反式白藜芦醇含量多数处于

0.6~3.5 mg/L 之间，白葡萄酒中多数低于 0.5 mg/L，这和很多前人报道是一致的^[8, 13]。所测桃红葡萄酒中未检测到反式白藜芦醇。所调查的两种新型葡萄酒中，味美思未检测到反式白藜芦醇，而茶香葡萄酒反式白藜芦醇含量也较低，为 0.22 mg/L。测定的甜型葡萄酒，反式白藜芦醇含量为 0.68 mg/L。

表 7 葡萄酒芪类含量 (mg/L)

Table 7 Stilbenes contents of wines

酒样	反式白藜芦醇	酒样	反式白藜芦醇	酒样	反式白藜芦醇	酒样	反式白藜芦醇
红葡萄酒		红葡萄酒		白葡萄酒		桃红葡萄酒	
R1	1.61±0.08	R10	0.70±0.10	W1	0.06±0.01	T1	-
R2	2.52±0.10	R11	1.73±0.13	W2	0.27±0.01	T2	-
R3	3.42±0.03	R12	2.36±0.05	W3	0.10±0.01	T3	-
R4	1.81±0.09	R13	2.17±0.00	W4	0.09±0.01	T4	-
R5	1.55±0.06	R14	2.03±0.02	W5	0.11±0.01	新型葡萄酒	
R6	1.33±0.05	R15	2.42±0.26	W6	1.80±0.09	N1	-
R7	1.97±0.03	R16	0.64±0.02	W7	0.32±0.03	N12	0.22±0.03
R8	1.76±0.08	R17	0.86±0.16	W8	0.42±0.17	甜型葡萄酒	
R9	0.67±0.04	R18	1.10±0.05			S	0.68±0.05

注：“-”表示痕量或未检测到。

自 2004 年国家全面禁止半汁葡萄酒、严格市场准入制度后，葡萄酒行业秩序极大改善^[6]。从本实验单体酚结果也可以看出，所有样品单体酚组成丰富，含量相对符合产地与品种特征。而半汁或掺假葡萄酒一般其单体酚组成较为单一，由于外源添加单宁掺杂而个别成分含量会极高，本实验结果显示，陕西省售国产葡萄酒基本不存在半汁或掺假葡萄酒。但同样有个别产品由于其产品类型特性有外源添加多酚类物质。

2.3 抗氧化能力分析

为了直观分析陕西省售国产葡萄酒的保健价值，我们以 DPPH 自由基清除能力评价葡萄酒抗氧化能力。

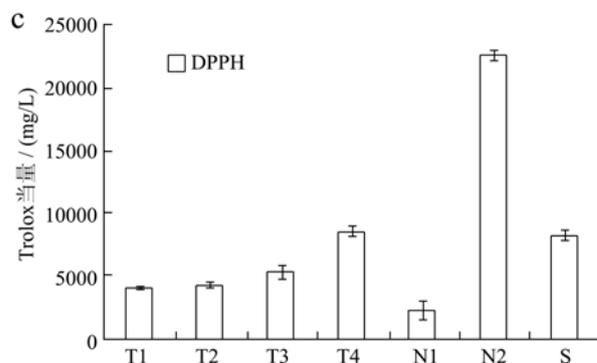
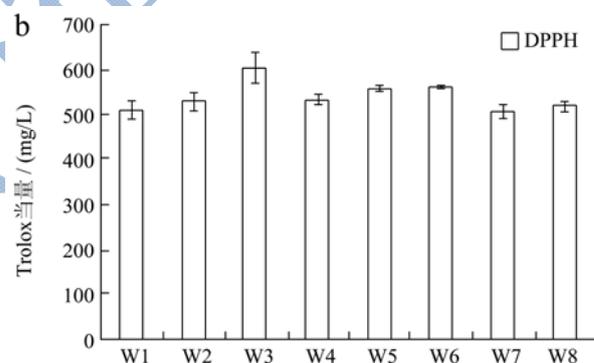
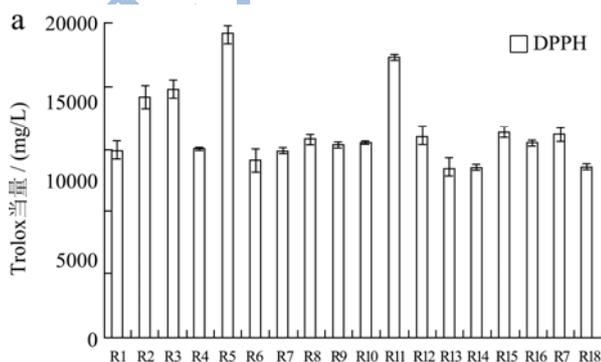


图 2 葡萄酒抗氧化能力图.

Fig.2 Antioxidant capacity of wines

注：a：红葡萄酒 DPPH 值；b：白葡萄酒 DPPH 值；c：桃红和新型葡萄酒 DPPH 值。

图 2 为陕西省售国产葡萄酒的抗氧化能力调查。

不同的葡萄酒由于产地不同、栽培管理条件不同、酿酒工艺不同和葡萄酒陈酿方式不同等许多因素,使得最终葡萄酒的抗氧化能力差异非常明显^[2, 8]。结果显示,不同类型葡萄酒的抗氧化能力差别非常大,红葡萄酒的抗氧化能力显著高于桃红葡萄酒的抗氧化能力,而桃红葡萄酒又高于白葡萄酒的抗氧化能力。红葡萄酒的抗氧化能力值在 10822.73 到 19388.62 μM Trolox 当量,白葡萄酒的抗氧化能力值在 505.28 到 603.15 μM Trolox 当量。桃红(平均 5439.98 μM Trolox 当量)的抗氧化能力也较高,约为红葡萄酒的一半左右。新型葡萄酒中,味美思抗氧化能力(2121.18 μM Trolox 当量)与白葡萄酒类似,而茶香葡萄酒抗氧化能力(22625.06 μM Trolox 当量)比红葡萄酒还要高。Li 报道了亚洲商业葡萄酒的 DPPH 自由基清除能力为红葡萄酒 4190 到 21362 μM Trolox 当量,白葡萄酒 82 到 1122 μM Trolox 当量,桃红葡萄酒 1402 到 3410 μM Trolox 当量^[2]。与之相比,陕西省售国产葡萄酒中表现了较强的抗氧化能力,具有较高的健康作用。

3 结论

本研究以陕西省售国产葡萄酒为样本,通过评价其多酚成分与抗氧化能力,分析其产品质量与健康价值。结果显示,陕西省售国产葡萄酒多酚类物质含量较高,单体酚组成丰富,样品多酚类物质特征基本符合葡萄酒类型、产地与品种特征。从单体酚组成分析可知,陕西省售国产葡萄酒中无半汁或掺假葡萄酒存在,但也有个别样品由于其产品类型有外源添加多酚类物质。并且,陕西省售国产葡萄酒抗氧化能力较高,具有较高的健康价值。总体来讲,从多酚类物质和抗氧化能力来分析,陕西省售国产葡萄酒整体质量水平处于较高水平,显示了自国家加强监管与准入制度后,我国目前的葡萄酒市场与产品质量得到了极大规范与提高。消费者可以放心购买市售国产葡萄酒。同时,与单纯依靠品酒师来评估葡萄酒质量,受限于专业水平与个人喜好相比,以多酚组成、抗氧化能力等参数来对葡萄酒质量进行评估是可行的,行之有效的一种方法。本研究结果有助于为消费者提供除价格外的新的参考。

参考文献

- [1] Li H, Guo A Q, Wang H. Mechanisms of oxidative browning of wine [J]. Food Chemistry, 2008, 108: 1-13
- [2] Li H, Wang X Y, Li Y, et al. Polyphenolic compounds and antioxidant properties of selected China wines [J]. Food Chemistry, 2009, 112: 454-460
- [3] Jang M, Cai L, George O U, et al. Cancer chemopreventive activity of resveratrol, a natural product derived from grapes [J]. Science, 1997, 275: 218-220
- [4] Marian V Eberhardt, Chang Y L, Liu R H. Nutrition: Antioxidant activity of fresh apples [J]. Nature, 2000, 405: 903-904
- [5] OIV. (2012). Statistical report on World vitiviniculture 2012. Available online: <http://www.oiv.int/oiv/files/0%20-%20Actualites/EN/Report.pdf>
- [6] 李华,李甲贵,杨和财,改革开放 30 年中国葡萄与葡萄酒产业发展回顾[J].现代食品科技,2009,25(4):341-347
LI Hua, LI Jia-gui, YANG He-cai. Review of grape and wine industry development in recent 30 years of China's reforming and opening-up [J]. Modern Food Science and Technology, 2009, 25(4): 341-347
- [7] Singleton V L, Rossi J A. Colorimetry of total phenols with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents [J]. American Journal of Enology Viticulture, 1965, 16, 144-158
- [8] Meng J F, Ning P F, Xu T F, et al. Effect of rain-shelter cultivation of *Vitis vinifera* cv. Cabernet Gernischt on the phenolic profile of berry skins and the incidence of grape diseases [J]. Molecules, 2013, 18: 381-397
- [9] Fanzone M, Zamora F, Jofré V, et al. Phenolic characterisation of red wines from different grape varieties cultivated in Mendoza Province (Argentina) [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2012, 92, 704-718
- [10] Granato D, Katayama FCU, Castro IA. Assessing the association between phenolic compounds and the antioxidant activity of Brazilian red wines using chemometrics [J]. LWT-Food Science and Technology, 2010, 43: 1542-1549
- [11] Kallithraka S, Tsoutsouras E, Tzourou E, et al. Principal phenolic compounds in Greek red wines [J]. Food Chemistry, 2006, 99: 784-793
- [12] Minussi R C, Rossi M, Bologna L, et al. Phenolic compounds and total antioxidant potential of commercial wines [J]. Food Chemistry, 2003, 82: 409-416
- [13] Vitrac X, Monti J P, Vercauteren J, et al. Direct liquid chromatographic analysis of resveratrol derivatives and flavanols in wines with absorbance and fluorescence detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 458, 103-110
- [14] 温鹏飞,牛兴艳,邢延富,等.土壤干旱对葡萄果实中黄烷醇类多酚时空积累及隐色花色素还原酶活性、组织定位的影响[J].中国农业科学,2013,46:2979-2989
WEN Peng-fei, NIU Xing-yan, XING Yan-fu, et al. Spatial and

temporal accumulation of flavanols, activity and tissue localization
of leucoanthocyanidin reductase induced by soil drought in

developing grape berries [J]. Scientia Agricultura Sinica, 2013, 46:
2979-2989

现代食品科技