

酚类物质对红葡萄酒颜色影响的研究进展

郝笑云, 王宏, 张军翔

(宁夏大学, 宁夏银川 750021)

摘要: 颜色作为红葡萄酒的重要感官指标, 提供了葡萄酒的品质、类型以及储存期的稳定性, 也成为了消费者选购葡萄酒的重要因素。酚类物质作为红葡萄酒的“骨架结构”, 对葡萄酒的风味、口感以及颜色等都起着决定性的作用。因此, 系统的对影响红葡萄酒颜色的酚类物质进行总结归纳, 以及对其对红葡萄酒的颜色影响进行研究具有重要的参考意义。

关键词: 红葡萄酒; 酚类物质; 颜色

文章编号: 1673-9078(2013)5-1192-1197

Research Progress of Influence of Phenolic Compounds on Color of Grape Wine

HAO Xiao-yun, WANG Hong, ZHANG Jun-xiang

(Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Color was generally considered as an important sensory quality index of red wine, reflecting the quality, type and storage stability. It also was an important factor influencing consumers in purchasing wine. Phenolic compounds was one of the key components in red wine, playing an important role in the formation of wine flavor, taste and color. In this paper, the phenolic compounds in red wine were systematically summarized and discussed.

Key words: grape wine; phenolic compounds; color

颜色是决定红葡萄酒品质的最重要的指标之一, 而酚类物质在红葡萄酒中起着重要的作用。它们是影响红葡萄酒颜色的决定性因素, 并且也决定了葡萄酒涩味和苦味的优劣与强弱, 同时延长了酒的寿命, 在红葡萄酒中起抗氧化作用。因此, 如何保证红葡萄酒具有良好的颜色近年来成为了倍加关注的问题, 而酚类物质是影响葡萄酒颜色的主要因素, 因而对于酚类物质对葡萄酒颜色影响的研究也显得尤为重要。

1 红葡萄酒颜色特征的研究现状

1.1 影响红葡萄酒颜色的因素

颜色对葡萄酒的感官质量起着重要的作用, 如何提高红葡萄酒的颜色是酿酒行业一直关注的问题。影响红葡萄酒颜色的因素很多, 例如: 原料, 酿造工艺以及在陈酿过程中一些列的反应等^[1]。

1.1.1 原料对红葡萄酒颜色的影响

浆果中花色苷的含量决定着葡萄酒颜色的深浅。

葡萄中花色苷的积累是从转熟期开始的, 而葡萄中的糖对花色苷和其他酚类物质起着调节的作用。Fournad等的研究表明, 在葡萄成熟过程中, 果肉中糖的增加, 对花色苷的成分和状态有影响, 在果肉中糖的含量达到170 g/L之前, 游离花色苷不断积累, 然后稍微有所下降^[2]。

而葡萄的栽培条件、气候条件对花色苷的形成与积累影响很大。Zimman等试验表明, 对红葡萄酒颜色成分影响最大的是产地因素^[3]。一般随着海拔高度和纬度的增加, 紫外线加强, 果实的着色率和着色度明显提高^[4]。气候条件, 如光照、温度和昼夜温差对花色苷合成和葡萄浆果着色也有很大的影响。Spayd等的研究也表明了光照和温度对果皮中总的单体花色苷浓度的影响, 裸露在阳光下的果穗和在较低温度下有光照的果穗, 都可以增加果皮中单体花色苷类的浓度^[5]。栽培条件对浆果中花色苷的形成也有很大的影响。比如: Keller等对光和氮对花色苷的影响作了进一步的研究, 他们认为果实成熟期的光照对果实的质量非常重要, 在转熟期遮阴3周, 会降低葡萄皮中酚类物质的积累; 在花期重施氮肥会加剧光照不足所带来的负作用^[6]。因此过量的追施氮肥使花色苷的积累下降, 从而影响所酿造的葡萄酒质量。

收稿日期: 2012-12-20

项目基金: 国家自然科学基金项目 (4120227)

作者简介: 郝笑云 (1986-), 女, 硕士, 主要研究方向: 果蔬贮藏与加工

通讯作者: 张军翔 (1971-), 男, 教授, 主要从事葡萄栽培与葡萄酒酿造的教学研究工作

1.1.2 酿造工艺对红葡萄酒颜色的影响

葡萄酒的颜色是由发酵过程中从葡萄皮中浸提出来的花色苷、色素类物质组成。所以在红葡萄酒酿造过程中,它的发酵条件、酵母菌种的选择、单宁等其他添加物对红葡萄酒颜色都有重要的影响。

在酒精发酵过程中,葡萄中的酚类物质转移到发酵液中,这些酚类物质决定着葡萄酒的颜色质量,它影响葡萄酒的色度和颜色的稳定性^[7]。发酵条件,如发酵温度、葡萄皮浸渍时间、皮/葡萄汁比率都影响花色苷和其他酚类物质在葡萄酒中的含量。酵母菌对葡萄酒的颜色也有影响,由于细胞壁的吸附作用,酵母菌可以改变葡萄酒中酚类物质在葡萄酒中的浓度和成分,在葡萄的成色物质中,特别是花色苷可以吸附到酵母菌的细胞壁上;酵母菌还可以与酒的颜色物质发生作用。所以,为了避免红葡萄酒在酿造过程中的颜色损失和酚类物质的氧化,应该注意酵母菌株的选择^[8]。类黄酮和非类黄酮的聚合物统称为单宁。在红葡萄酒中,颜色的深浅与单宁的含量往往成正相关。如果红葡萄酒的颜色深而浓、几乎处于半透明状态,多数情况下必然醇厚、丰满、单宁感强。添加单宁产品既可以保护已有的天然色素物质,又可以补充葡萄酒中天然缩合单宁的不足^[9]。

1.1.3 陈酿对葡萄酒颜色的影响

在红葡萄酒的陈酿过程中,颜色的稳定性取决于游离花色苷与其他色素的聚合程度。然而,贮存条件影响着葡萄酒中花色苷的组成和浓度,从而影响葡萄酒的颜色。González等认为温度、光、氧气对葡萄酒的颜色影响很大。在葡萄酒生产过程中,20%酚类物质的丢失,是由于葡萄酒与空气接触所引起的酚类物质的氧化造成的^[10]。在橡木桶中陈酿之前用微量的氧处理,可使葡萄酒的色度轻微减少,但可以明显地增加聚合的和游离的花色苷含量以及以乙烷基桥联的花青素-黄烷醇类色素的含量^[11]。

Cartagena等的研究表明,在较低温度下(20℃),贮存葡萄酒时入射光对葡萄酒颜色稳定性的影响大于氧的浓度对颜色的影响;当温度较高时(45℃),贮存容器内上部空间内氧的含量和光一样成为主要的影响因子。在较低温度下贮存葡萄酒有利于提高红葡萄酒的颜色质量^[12]。

1.2 红葡萄酒颜色的测定方法的研究进展

葡萄酒的感官颜色由其中的化学粒子自然迁移、吸收和反射可见光形成的。颜色的深度和特征等由葡萄酒中存在的色素状态和含量决定,同时表现出相应的光反射的质量和数量。葡萄酒的感官颜色包括色度和色调,色度即为颜色的深浅的感知,色调是对葡萄

酒一系列各种各样的颜色及不同的组合的感知^[13]。采用色谱指标可以对葡萄酒颜色进行评价^[14]。

OIV(the Office International de la Vigne et du Vin 国际葡萄酒组织)规定测定葡萄酒颜色的方法是利用分光光度计在420 nm、520 nm、620 nm三个波长下测定葡萄酒的吸光值,三者相加之和即为葡萄酒的色度,前两者吸光值的比值即为葡萄酒的色调^[15]。这种方法虽然简单,但是过于粗略。CIE(Commission Internationale de l'Eclairage, 国际光学委员会)系统方法即CIELab法是利用分光光度计在最初测得的吸光值或透光率的基础上,建立一整套的函数运算体系,得出相应的颜色参数,进而验证酒样在颜色上的差别,与上述方法相比,CIELab法能够更好地描述葡萄酒各个颜色参数^[16]。

2 影响红葡萄酒颜色的酚类物质

颜色作为红葡萄酒重要的感官参数,可以影响品尝者对葡萄酒品尝的感官和香气品尝结果^[17],也决定了葡萄酒的商品价值。决定颜色的物质基础属于葡萄酒中一大类物质-多酚,多酚按是否呈色分为色素和无色多酚。多酚在葡萄酒中种类和含量十分丰富,相互作用使红葡萄酒具有不同的颜色和很强的稳定性^[18]。

2.1 无色多酚类物质

无色多酚虽然自身不显示颜色,但是可以与色素类物质(花色苷)反应,起到辅色的作用。Jacinto等证明了在瓶内陈酿2年的葡萄酒辅色素对葡萄酒的颜色贡献率仍然达到了18.5%^[19]。这也表明了红葡萄酒的颜色是由色素和无色多酚共同作用形成的。

2.1.1 黄酮醇类化合物

黄酮醇类化合物的结构中含有“黄烷构架”。主要有槲皮酮、茨非醇、和杨梅黄酮。这类化合物存在于所有葡萄品种果实的浆果中,但在葡萄酒中含量很少。它们对白葡萄酒颜色作用不大,在红葡萄酒中主要以糖苷形式存在^[20-22]。在空气中久置易氧化,生成褐色沉淀物。

2.1.2 儿茶素

儿茶素别名儿茶酸,也是黄酮类化合物中重要的一类,是食物中黄酮类化合物的重要来源。葡萄果实中含儿茶酸最多的是种子^[20,23]。由于目前所发现的黄烷醇均在碳环3位上发生羟化,因而又称为黄烷-3-醇,主要有儿茶素,表儿茶素,培茶素,原矢车菊啞等。

2.1.3 单宁

单宁别名鞣酸、鞣质、单宁酸。是一类特殊的酚类化合物,由一些非常活跃的基本分子通过缩合或聚合作用形成^[24-25]。单宁根据单体分子及其单体分子之

间的结构可分为水解性单宁和聚合性单宁。

2.1.4 酚酸类化合物

酚酸类化合物是具有一个苯核, 多为对羟基苯甲酸和对羟基苯丙烯酸(肉桂酸)的衍生物^[26-27]。主要有对羟基苯甲酸、香草酸、咖啡酸和香豆酸, 此外还有没食子酸、原儿茶酸、阿魏酸、绿原酸、芥子酸等。

2.2 花色苷

花色苷是花色素与葡萄糖结合生成的糖苷类化合物, 在自然界中常以糖苷形式存在, 称为“花色苷”, 花色苷有五种基本形式: 锦葵花色素苷、飞燕草花色素苷、芍药花色素苷、矮牵牛花色素苷 和 矢车菊花色素苷。根据花色苷的结构, 可以将花色苷分为基本花色苷(非酰化花色苷)、酰化花色苷、吡喃花色苷和聚合花色苷^[28]。花色素苷是以四种分子相互平衡的形式出现在液泡中, 四种分子分别是有色的碱基花色焯离子, 醌式碱, 甲醇假碱及查耳酮假碱, 他们能迅速转换成互变异构, 查耳酮在顺、反形式中都出现^[29]。

3 酚类物质对红葡萄酒颜色的影响机理的研究

3.1 无色多酚对红葡萄酒颜色辅助成色的研究

新鲜红葡萄酒的颜色主要由花色苷单体组成, 以花色苷之间的单分子反应为主导, 但是在陈酿葡萄酒中, 则是花色苷与一些作为辅色素的无色多酚反应占主导^[30]。辅助成色作用就是一些无色多酚与花色苷通过氢键形成复合物, 使得葡萄酒的色度更深, 色泽更稳定^[31]。早在1931年, Robinson 等^[32]第一次报道了葡萄酒中花色苷与辅色素的反应, 他们认为当某种无色的酚类物质被添加到葡萄酒中时, 可能会与酒中游离态的花色苷形成聚合物, 所以葡萄酒的颜色增加。

研究发现, 黄酮醇类中的芸香苷和栝精^[33]是最有效的辅色素: 芸香苷和栝精与二甲花翠素3,5-二葡萄糖苷在pH=3.5的条件下, 可络合成稳定性较高的色素, 分别产生30 nm和28 nm的红移。但在较低pH (<2.0) 下, 由芸香苷导致的辅助成色作用(分子间)只引起最大吸收波长红移而不增加吸光值。Glories等^[34]在以乙醛介导的模式酒中发现锦葵花色素苷和表儿茶素能形成一种新的紫红色素, 并且还发现一类由花色苷和黄烷醇直接缩合形成的新的橙黄色素。正是这些色素使红葡萄酒的色度增加、色素聚合物的稳定性提高。Michael等^[35]证明了向葡萄酒中添加咖啡酸, 增加与锦葵花色素苷的比例对吡喃花色素苷的形成非常有利, 可有效的提高葡萄酒颜色的稳定性。而据2009年的研究报道^[36], 通过分别加入芸香苷、儿茶素、白葡萄皮单宁和白葡萄籽的单宁这些辅色素, 能促进Tempranillo(别名Cencibel, 森希贝尔)红葡萄酒的辅

助成色作用, 提高对葡萄酒颜色的贡献率, 酿制出的葡萄酒含有较高的色素, 单宁与多糖的聚合度和花色苷浓度都有所提高, 并且在口感方面具有较低的收敛性。

3.2 花色苷对红葡萄酒颜色的影响机理的研究

花色苷赋予葡萄酒红色并决定着红葡萄酒的颜色^[37], 研究葡萄酒花色苷结构和颜色关系的机理, 可以深入理解葡萄酒颜色的变化和稳定性, 为葡萄酒的酿造技术提供参考。

3.2.1 非酰基化花色苷对红葡萄酒颜色的影响

配糖体没有被酰化的花色苷称为非酰基化花色苷。非酰化花色苷的显色机理是花色苷配基具有一个 π -电子共轭体系, 这个共轭体系可以吸收特定波长的光而被激发, 从而表现出颜色, 也即发色团。花色苷配基上连接的羟基和甲氧基等, 本身没有颜色, 但是可以和发色团的 π -电子共轭体系相互作用, 从而影响颜色, 称为助色团。在葡萄酒中, 花色苷以几种混合结构存在, 如上所述, 并达成化学平衡。研究表明, pH值在2以下, 花色苷主要以红色的焯盐离子存在, 随着pH值增加, 花色苷去质子化形成蓝色的醌型结构。在水溶液中, 焯盐阳离子在水合作用下形成的醌型结构和查尔酮结构形成平衡。室温和微酸下, 无色的甲醇假碱和无色的或微黄色的查尔酮结构需要几个小时达到平衡。随着温度上升, 平衡向查尔酮结构移动。这些结构之间的相对比例受pH值和花色苷结构影响。在pH值为3以上, 花色苷主要呈半缩醛结构^[38]。因此, 使葡萄酒中花色苷尽可能保持红色焯盐离子和蓝色醌式结构, 有利于提高葡萄酒颜色的色度或改变其色调。在pH为3.2以下, 花色苷以2种可以相互转变的结构存在, 红色焯盐离子和蓝色醌式结构。在pH值为1.5, 大约96%的花色苷呈焯盐离子结构, 而在pH值为2.5, 只有67%呈焯盐离子结构^[39]。

3.2.2 酰化花色苷对红葡萄酒颜色的影响机理

葡萄酒中的酰化花色苷来源于葡萄, 这些色素是上述5种基本花色苷的乙酰化、对香豆酰化(顺反式)、咖啡酰化(顺反式)、阿魏酰化等酰化的花色苷。酰化的花色苷, 尤其是具有平面结构的芳香取代基, 在微酸性的水溶液中对维持花色苷的颜色稳定有相当强的能力, 而单葡萄糖花色苷或双葡萄糖花色苷在同样的条件下, 由于水合作用引起的平衡变动(花色苷多种结构之间的变化)使颜色稳定性较差。一些研究者提出假设, 认为酰化分子对颜色的稳定作用是由于分子内辅色效应引起的, 因为芳香酰基可以和平面吡喃核的 π -键堆叠或共轭, 从而保护花色苷的有色结构避免被水亲核攻击C2位和发色团的C4位^[40-41]。Han Fu Liang

等(2008)采用多元统计分析报道了酰化的花色苷对颜色的贡献大于非酰化花色苷, 香豆酰化的花色苷对颜色大于乙酰化花色苷, 并且顺式香豆酰化花色苷的贡献大于其反式的贡献^[42], 这些颜色贡献分析也还需要进一步验证。

3.2.3 吡喃花色苷对红葡萄酒颜色的影响机理

5种基本花色苷和它们相应的酰化花色苷与乙醛(Vitisin B)、丙酮、丙酮酸(Vitisin A)、咖啡酸(Pinotin A)、4-乙炔基苯酚、4-乙炔基儿茶酚(Pinotin A)、4-乙炔基愈疮木酚、4-乙炔基丁香酚、 α -酮戊二酸、乙醛酸、乙炔吡喃酚、羟基肉桂酸等化合物反应形成一个新的吡喃环化合物, 称之为吡喃花色苷^[43-44]。

Vitisin(A, B)是较早研究的吡喃花色苷, 它们的颜色性质影响红葡萄酒的颜色。Romero和Bakker报道(2000), 在葡萄酒pH下, vitisin要比锦葵花色苷显示更深的颜色。事实上, 在模式溶液中vitisin A的颜色要比一般花色苷高11倍(pH 3)或14倍(pH 2)。因为vitisin比锦葵花色苷有更强的颜色显示和稳定性, 这些花色苷在葡萄酒颜色品质上就有着重要的作用。对陈酿2~6年的32种port葡萄酒的研究表明, vitisin A色素是它们主要的色素, 有时, 仅检测到它们存在^[45]。吡喃型花色苷的最大吸收波长比非酰化和酰化花色苷要短, 因此贡献了桔黄色色调。但是, 根据吡喃型花色苷的性质, 它们的最大吸收波长差异很大。Vitisin A、锦葵花色苷-乙炔基儿茶酚和锦葵花色苷-乙炔基愈疮木酚的最大吸收波长都是在510~515 nm, 对葡萄酒贡献红-桔黄色色调。乙炔基苯酚加合物对葡萄酒贡献桔黄色, 因为它们的最大吸收波长接近500~503 nm。Vitisin B最大吸收波长在490 nm附近, 而一些丙酮酸衍生物色素在480 nm附近, 因此这两类化合物也都是显桔黄色, 但是还带有褐色色调^[46]。

3.2.4 聚合花色苷对红葡萄酒颜色的影响机理

聚合花色苷是花色苷(包括非酰化、酰化、吡喃花色苷)和其它一些物质如儿茶素、表儿茶素等黄烷醇类物质直接缩合或由一些小分子物质连接的和黄烷醇类物质的缩合产物, 以及和黄烷醇的二聚体或多聚体缩合, 也包括花色苷-花色苷之间的直接或间接聚合的多聚体^[47]。事实上, 吡喃花色苷也可以称为聚合花色苷, 即非酰化花色苷和酰化花色苷与其它分子反应或缩合形成的新花色苷。因此, 吡喃花色苷和聚合花色苷并没有非常严格的界定。所以, 这些花色苷显示的色调和吡喃花色苷相似, 对葡萄酒贡献的颜色是带有更多的桔黄色^[46]。

4 展望

近年来, 我国葡萄酒市场以前所未有的速度快速增长, 已经成为了亚洲第一大葡萄酒消费国, 那么提高我国葡萄酒质量显得尤为重要。颜色, 作为消费者选购葡萄酒的重要质量指标, 更是引起了酿酒界高度重视。酚类物质-作为葡萄酒颜色的基础物质, 对它的种类以及显色机理进行研究意义重大。总体来说, 国外对酚类物质与颜色关系的研究较多, 对辅助成色机理也有很多深入的研究, 但国内对其研究还甚少。所以, 有必要对酚类物质与葡萄酒呈色机理进行深入的研究, 尤其是对无色多酚的辅助成色机理要更进一步的研究。可以通过测定影响红葡萄酒颜色的多酚物质的含量与组成, 建立数学模型, 揭示红葡萄酒的显色机理, 通过研究, 可以研发一些例如单宁等添加物或者通过改变酚类物质含量和构成的条件, 来改善葡萄酒的颜色, 进而提高葡萄酒颜色的稳定性。

参考文献

- [1] Auw J M, Blanco V, O'Keefe S F, et al. Effect of processing on the phenolics and color of Cabernet Sauvignon, Chambourcin and Noble wines and juices [J]. Am. J. Enol. Vitic., 1996, 47: 279-286
- [2] Foumand D, Vicens A, Sidhoum L, et al. Accumulation and extractability of grape skin tannins and anthocyanins at different advanced physiological stages [J]. J. Agric. Food Chem., 2006, 54(19): 7331-7338
- [3] Zimman A, Joslin WS, Lyon M L, et al. Maceration variables affecting phenolic composition in commercial-scale Cabernet Sauvignon winemaking trials [J]. Am. J. Enol. Vitic., 2002, 53(2): 93-98
- [4] 李艳. 干红葡萄酒色泽的形成[J]. 中外葡萄与葡萄酒, 2003, 3: 51-53
- [5] Spayd S E, Tarara J M, Mee D L, et al. Separation of sunlight and temperature effects on the composition of Vitis vinifera cv. Merlot berries [J]. Am. J. Enol. Vitic., 2002, 53 (3): 171-182
- [6] Keller M, Arink K J, Hrazdina G. Interaction of nitrogen availability during bloom and light intensity during veraison. II. Effects on anthocyanin and phenolic development during grape ripening [J]. Am. J. Enol. Vitic., 1998, 49 (3): 341-349
- [7] 陈玉庆. 促进葡萄酒发展的建议[J]. 酿酒, 1998, 2: 6-8
- [8] Caridi A. New perspectives in safety and quality enhancement of wine through selection of yeasts based on the parietal adsorption active [J]. Int. J. Food Microbiol., 2007, 120(1-2): 167-172
- [9] 王华, 丁刚, 崔福君. 葡萄中花色苷研究现状[J]. 中外葡萄

- 与葡萄酒,2002,2:25-29
- [10] Cheynier V, Arellano I H, Souquet J M, et al. Estimation of oxidative changes in phenolic compounds of Carignane during winemaking[J]. *Am. J. Enol. Vitic.*, 1997, 48 (2): 225-228
- [11] Llaudy Mdel C, Canals R, González-Manzano S, et al. Influence of micro-oxygenation treatment before oak aging on phenolic compounds composition, astringency, and color of red wine [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2006, 54(12): 4246-52
- [12] Gómez-Plaza E, Gil-Munoz R, Lopez-Roca J M, et al. Color and phenolic compounds of a young red wine. Influence of wine-making techniques, storage temperature, and length of storage time [J]. *J. Agric. Food Chem.*, 2000, 48 (3): 736-741
- [13] 李华.葡萄酒品尝学[M].北京:科学出版社,2006
- [14] Zenaida Guadalupe, Belén Ayestarán. Changes in the color components and phenolic content of red wines from *Vitis vinifera* L. Cv. "Tempranillo" during vinification and aging [J]. *Eur Food Res Technol*, 2008, 228: 29-38
- [15] Glories Y. La couleur des vins rouges.2_Partie [J]. *Conn. Vigne Vin*, 1984, 18: 253-271
- [16] Heredia G, Guzmán M. Evolución del análisis cromático en vinos [J]. *La Semana Vitivinícola*, 1986, 2104-2105, 4959-4963
- [17] María M, Begoña B, Carmen G, et al. Evolution of polyphenols in red wines from *Vitis vinifera* L. during aging in the bottle [J]. *Eur Food Res Technol*, 2005, 220: 331-340
- [18] Brouillard R, Chassaing S, Fougerousse A. Why are grape/fresh wine anthocyanins so simple and why is it that red wine color lasts so long [J]. *Phytochemistry*, 2003, 64: 1179-1186
- [19] Jacinto D, Marta C L, Jose F, et al. The magnitude of copigmentation in the colour of aged red wines made in the Canary Islands [J]. *Eur Food Res Technol*, 2007, 224: 643-648
- [20] 陶永胜,李华.葡萄酒中主要的黄酮类化合物及其分析方法[J].*中外葡萄与葡萄酒*,2001,4:14-17
- [21] 翟衡,杜金华等著.酿酒葡萄栽培及加工技术[M].北京:中国农业出版社,2001.5
- [22] Helena Vuorinen, Kaisu Mtt, Riitta Trmen. Content of the Flavonols Myricetin, Quercetin, and Kaempferol in Finnish Berry Wines [J]. *Journal of agriculture and food chemistry*, 2000, 48(7): 2675-2680
- [23] Berk B, de Freitas VAP. Influence of procyanidin structures on their ability to complex with oenin [J]. *Food Chemistry*, 2005, 90:453-460
- [24] 刘玉田,徐滋恒等著.现代葡萄酒酿造技术[M].山东:山东科学技术出版社,1990
- [25] 丁燕,赵新节.酚类物质的结构与性质及其与葡萄及葡萄酒的关系[J].*中外葡萄与葡萄酒*,2003,1:13
- [26] 李华编著.葡萄集约化栽培手册[M].西安:西安地图出版社,2001
- [27] 李华主编.葡萄与葡萄酒研究进展[M].西安:陕西人民出版社,2000
- [28] Alcalde-Eo n C, Escobano-Bail n MT, Santos-Buelga C, et al. Changes in the detailed pigment composition of red wine during maturity and ageing A comprehensive study [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 563: 238-254
- [29] 狄莹,石碧.植物单宁化学研究进展[J].*化学通报*,1999,3:1-5
- [30] Cándida L, Pardo F, Amaya Z, Gonzalo L A, Maria R S. Effect of red grapes co-winemaking in polyphenols and color of wines [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53: 7609-7610
- [31] Kunsági-Máté S, Szabó K, Nikfardjam M P, et al. Determination of the thermodynamic parameters of the complex formation between malvidin-3-O-glucoside and polyphenols. Copigmentation effect in red wines [J]. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 2006, 69: 113-119
- [32] Brouillard R, Mazza G, Saad Z, et al. The copigmentation reaction of anthocyanins: a microprobe for the structural study of aqueous solutions [J]. *Journal of American Chemical Society*, 1989, 111: 2604-2610
- [33] Rein M J. Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins [D]. University of Helsinki, Department of Applied Chemistry and Microbiology. Helsinki(Finland): University of Helsinki, 2005
- [34] Mirabel M, Saucier C, Guerra C, Glories Y. Copigmentation in model wine solutions: occurrence and relation to wine aging [J]. *American Journal of Enology and Viticulture*, 1999, 50 (2): 211-218
- [35] Michael S, Glenn H, Peter W. Investigations on Anthocyanins in Wines from *Vitis vinifera* cv. Pinotage: Factors Influencing the Formation of Pinotin A and Its Correlation with Wine Age [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52 (3): 498-504
- [36] Inmaculada Á, Alexandre J L, García M J, Lizama V, Alexandre-Tudó J L. Effect of the prefermentative addition of copigments on the polyphenolic composition of Tempranillo wines after malolactic fermentation [J]. *European Food Research and Technology*, 2009, 228: 501-510

- [37] Bakker J, Preston N W, Timberlake C F. The determination of anthocyanins in aging red wines: Comparison of HPLC and spectral methods. *American Journal of Enology and Viticulture*, 1986, 37: 21-26
- [38] Heredia F J, Francia-Aricha E M, Rivas-Gonzalo J C, et al. Chromatic characterization of anthocyanins from red grapes-I.pH effect [J]. *Food Chemistry*, 1998, 63: 491-498
- [39] Košir I J, Lapornik B, Andrenšek S, et al. Identification of anthocyanins in wines by liquid chromatography, liquid chromatography-mass spectrometry and nuclear magnetic resonance [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 513: 277-282
- [40] Figueiredo P, George F, Tatsuzawa F, et al. New features of intramolecular copigmentation by acylated anthocyanins [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51: 125-132
- [41] Schwarz M, Winterhalter P. A novel synthetic route to substituted pyranoanthocyanins with unique colour properties [J]. *Tetrahedron Letters*, 2003, 44: 7583-7587
- [42] Zenaida Guadalupe, Belén Ayestarán. Changes in the color components and phenolic content of red wines from *Vitis vinifera* L. Cv. "Tempranillo" during vinification and aging [J]. *Eur Food Res Technol*, 2008, 228: 29-38
- [43] Rentsch M, Schwarz M, Winterhalter P. Pyranoanthocyanins -an overview on structures, occurrence, and pathways of formation [J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2007, 18: 526-534
- [44] Mateus N, Pascual-Teresa S, Rivas-Gonzalo J C, et al. Structural diversity of anthocyanin-derived pigments in port wines [J]. *Food Chemistry*, 2002, 76: 335-342
- [45] Romero C, Bakker J. Effect of Storage Temperature and Pyruvate on Kinetics of Anthocyanin Degradation, Vitisin A Derivative Formation, and Color Characteristics of Model Solutions [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48: 2135-2141
- [46] Alcalde-Eon C, Escribano-Bailón M T, Santos-Buelga C, et al. Changes in the detailed pigment composition of red wine during maturity and ageing: A comprehensive study [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 563: 238-254
- [47] Navas F, Teixeira N, Mateus N, et al. The fate of flavan-3-ol-anthocyanin adducts in wines: Study of their putative reaction patterns in the presence of acetaldehyde [J]. *Food Chemistry*, 2010, 121: 1129-1138