网络出版时间:2025-12-05 DOI:10.13207/j.jnwafu.2026.06.016

有机酸对赤霞珠葡萄酒颜色稳定性及感官品质的影响

李坤一[1],赵学豪[1],刘扬[1],朱博婷[1],郭安鹊[1,2,3]

(1 西北农林科技大学 葡萄酒学院,陕西 杨凌 712100;2 国家林业和草原局葡萄与葡萄酒工程技术研究中心,陕西 杨凌 712100;
3 陕西省葡萄与葡萄酒工程技术研究中心,陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 【目的】探究发酵前后添加有机酸对红葡萄酒颜色稳定性和感官品质的影响,为解决温暖葡萄产区因葡萄酸度不足导致的葡萄酒品质劣变问题提供参考。【方法】以宁夏贺兰山东麓葡萄产区赤霞珠葡萄为原料,通过发酵前后添加单一酒石酸和复合酸(*m*(酒石酸):*m*(苹果酸):*m*(柠檬酸)=6:2:1)调控pH值至3.4,系统分析不同处理酒样在瓶储6个月期间,赤霞珠葡萄酒颜色、有机酸、酚类物质等理化特性和感官特性的变化。【结果】有机酸添加时间及其组成对红葡萄酒颜色稳定性和感官特性具有显著影响。瓶储6个月时,所有增酸处理酒样的总花色苷含量较对照(CK)平均提高了71.4%,且主要源于单体花色苷含量的增长(比对照平均提高了20.9%)以及辅色花色苷含量的显著增加(比对照平均提升了2.9倍)。与发酵后添加有机酸处理相比,发酵前添加有机酸不仅能够大幅提升红葡萄酒中总花色苷含量,延缓瓶储期间单体花色苷及辅色花色苷向聚合花色苷的转化,而且能够有效保留红葡萄酒的特征香气,增强其陈酿潜力。特别是发酵前添加复合酸的效果最佳,酒样外观呈鲜艳的紫红色,香气以黑醋栗、巧克力为主,口感和谐平衡,感官评分为85.27分,属完美等级。【结论】发酵前添加复合酸显著提升了赤霞珠葡萄酒的颜色稳定性和感官质量,有望为葡萄温暖产区红葡萄酒的调酸工艺和品质提升提供新路径。

[关键词] 赤霞珠葡萄酒;有机酸;颜色稳定性;感官品质;葡萄酒化学

[中图分类号] TS261.4+3 [文献标志码] A [文章编号] 1671-9387(2026)06-0156-14

Effects of organic acid on color stability and sensory quality of Cabernet Sauvignon wine

LI Kunyi[1],ZHAO Xuehao[1],LIU Yang[1],ZHU Boting[1],GUO Anque[1,2,3]

(1 *College of Enology,Northwest A&F University,Yangling,Shaanxi* 712100,*China*;
2 *Viti-viniculture Engineering Technology Center of State Forestry and Grassland Administration,Yangling,Shaanxi* 712100,
China;3 *Shaanxi Engineering Research Centre for Viti-viniculture,Yangling,Shaanxi* 712100,*China*)

Abstract:【Objective】This research aims to investigate the effects of pre-and post-fermentation organic acid addition on the color stability and sensory quality of red wine,providing a reference for solving the problem of wine quality deterioration caused by insufficient acidity of grapes in warm regions.【Method】Cabernet Sauvignon grapes from the eastern foothills of Helan Mountain in Ningxia were used as raw material. The pH was adjusted to 3.4 by adding single tartaric acid or compound organic acids (tartaric acid:malic acid:citric acid=6:2:1) before and after fermentation. And the impact of acidification treatments on the color parameters,organic acids,

[收稿日期] 2025-03-21 [修回日期] 2025-05-07
[基金项目] 陕西省重点研发计划项目(2024NC-ZDCYL-04-25);宁夏回族自治区重点研发计划项目(2023BCF01029);宁夏市场监督管理厅科技计划项目(2023SJKY0005)
[作者简介] 李坤一(2001—),女,河南平顶山人,在读硕士,主要从事葡萄酒化学研究。E-mail:likunyi@nwafu.edu.cn
[通信作者] 郭安鹊(1976—),男,河南泌阳人,副教授,博士,主要从事葡萄酒化学和葡萄酒感官分析研究。
E-mail: guoanque@nwsuaf.edu.cn

phenolic compounds and other physiochemical properties and sensory characteristics of Cabernet Sauvignon wine during 6 months' bottle aging was comprehensively examined.【Result】The timing and composition of organic acids added had significant effects on the color stability and sensory characteristics of red wine. After 6 months of bottle storage, the total anthocyanin content of all treated samples increased by an average of 71.4% compared to the control (CK), mainly due to an increase in monomeric anthocyanin content (an average increase of 20.9% compared to the control) and a significant increase in copigmented anthocyanin content (an average increase of 2.9 times compared to the control). Compared with post-fermentation addition of organic acids, pre-fermentation addition can not only significantly increase the total anthocyanins in red wine, delay the conversion of monomeric anthocyanins and copigmented anthocyanins into polymeric anthocyanins during bottle aging, but also effectively preserve the typical aroma of red wine, enhancing its aging potential. In particular, the pre-fermentation addition of compound organic acids showed the best results: the wine samples exhibited a bright purplish-red appearance, the aroma was dominated by blackcurrant and chocolate, the taste was harmonious and balanced, with an sensory evaluation score of 85.27, belonging to the perfect level.【Conclusion】The addition of compound organic acids before fermentation significantly improved the color stability and sensory quality of Cabernet Sauvignon wine, which was expected to provide a new path for the acidification process and quality improvement of red wine in warm regions.

Key words: Cabernet Sauvignon wine; organic acid; color stability; sensory quality; wine chemistry

颜色是葡萄酒的重要感官属性，不仅影响品评员对风味的感知，也是影响消费者购买欲望的重要因素。在温暖产区，葡萄的生长季较短，采收时葡萄浆果的糖度高而酸度低，导致葡萄汁的pH值相对偏高。由于缺少酸度，在红葡萄酒的酿造和储藏过程中，其颜色和风味容易过快衰退，严重影响葡萄酒的感官品质和货架期[1]，在我国西部产区的表现尤为突出[2]。随着全球气候变暖，酿酒葡萄生长期逐渐缩短，因葡萄汁pH升高引发的红葡萄酒色泽不稳定问题将愈发显著[3]。如何选择合适的增酸技术，有效提升酒体色泽和风味的稳定性，已成为酿酒师亟待解决的关键问题。

目前，葡萄酒增酸技术主要包括物理法（如离子交换树脂法）、化学法（如添加有机酸）及生物法（如使用增酸酵母）。其中化学增酸法因操作便捷、成本可控等优势，在葡萄酒工业化生产中的应用最为广泛[1,4]。化学增酸法通过调节葡萄酒的酸度来降低其pH值，不仅有利于提高葡萄酒的稳定性和维持微生物平衡，而且与葡萄酒的颜色和感官特性密切相关。众所周知，pH值直接影响葡萄酒中花色苷和二氧化硫（SO_2）的存在形态。在较低pH值条件下，花色苷以稳定的黄烊阳离子（红色）形式存在[3,5]，而SO_2则主要以游离态存在，表现出较强的抗氧化和抑菌作用[4,6]。另外，以黄烊阳离子形式存在的花色苷，可通过分子内的非共价作用或与其他分子（如有机酸、酚类物质等）的分子间堆积实现辅色效应，而该效应在pH值约为3.0时作用最强，从而显著提高色素的稳定性[7-8]。近年来，相关研究表明，与醋酸和乳酸相比，苹果酸、酒石酸和柠檬酸能够与Fe^{3+}形成稳定的络合物，有效抑制Fe^{3+}与Fe^{2+}之间的氧化还原循环，减缓葡萄酒的氧化反应[9-10]。

为了提升葡萄酒的品质，国际葡萄与葡萄酒组织（O.I.V.）允许使用酒石酸、苹果酸、柠檬酸和乳酸对葡萄汁或葡萄酒进行增酸处理，其最大限量为4.0 g/L（以酒石酸计）。在生产实践中，最常用的增酸剂是酒石酸，但因其容易导致酒石酸盐沉淀，提升效果有限[4]。近年来，利用添加复合有机酸提升葡萄酒色泽和风味稳定性的研究日益引起人们的关注[11]。在前期研究中，笔者对比了发酵前添加不同种类有机酸及其组合对增酸效果和酒品质的影响，结果表明发酵前添加酒石酸及其混合酸能够有效提升西拉红葡萄酒的颜色和感官质量[2]。然而，关于增酸处理的时间，目前尚未达成共识。传统理论认为，发酵后增酸更有利于精确控制有机酸的添加量和葡萄酒的pH值[12-13]。而最新研究指出，当葡萄汁的初始pH值高于3.5时，发酵前增酸更有利于抑制杂菌生长、减少氧化风险[1,3]，同时有助于改善葡萄酒的颜色稳定性及感官品质[1,2,14]。

宁夏贺兰山东麓地处我国西北内陆的宁夏回族自治区，位于北纬30°～45°，是世界公认的最适合种植酿酒葡萄的“黄金地带”之一。2003年该产区被认定为国家地理标志产品保护区，更被国际葡萄

与葡萄酒组织(O.I.V.)评为世界葡萄酒的“明星产区”。因此,本研究以宁夏贺兰山东麓产区的赤霞珠为试验材料,系统研究了发酵前后分别添加单一酒石酸及复合有机酸的增酸效果,以及增酸处理对酒样瓶储期间颜色参数、化学组分和感官品质的影响,重点探讨增酸剂组成与氧化稳定性的关系,为优化西部产区红葡萄酒的增酸工艺、提高红葡萄酒品质提供理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

供试葡萄:赤霞珠葡萄于2023年10月购自宁夏红寺堡产区(37°25′30.9″ N,106°3′27.6″ E),树龄4年,行内与行间距1.0 m×3.0 m。采收时,葡萄中的还原糖含量为245.00 g/L(以葡萄糖计)、总酸含量为4.05 g/L(以酒石酸计),葡萄汁初始pH为4.0。

酿酒辅料:食品级酒石酸、苹果酸、柠檬酸,均购自中国阳江市阳东食品香料公司;偏重亚硫酸钾,购自中国四川西陇科学有限公司;Ex果胶酶,购自法国拉曼公司;CEC01酿酒酵母(*Saccharomyces cerevisiae*),购自中国安琪酵母有限公司;皂土,购自中国爱赛科有限公司。

化学试剂:*L*-酒石酸(≥99.5%)、*L*-苹果酸(97%)、柠檬酸(≥99.5%)、酒石酸氢钾(99.5%)、(+)-儿茶素(≥98%)、Trolox标准品(97%)、乙醛、2,2′-联氮-双-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸(ABTS)(≥98%)、1,1-二苯基-2-三硝基苯肼(DPPH)(≥98%)、对二甲氨基肉桂醛(DMACA),均购自美国Sigma-Aldrich公司;色谱纯甲酸、乙腈、甲醇,分析纯抗坏血酸、菲洛嗪、硫酸亚铁、氢氧化钠、浓盐酸、浓硫酸、过硫酸钾、氯化铝、亚硝酸钠、无水乙醇、葡萄糖等试剂,均购自国内试剂公司;试验用水来自Clever S15超纯水系统(电阻率18.2 MΩ·cm,上海芷昂仪器有限公司)。

1.2 试验设计

试验设不添加任何有机酸的对照(CK)、发酵前添加有机酸处理和发酵后添加有机酸处理,增酸剂为单一酒石酸(TA)和复合有机酸(酒石酸+苹果酸+柠檬酸,TMC)。葡萄汁初始pH值为4.0,增酸处理的目标pH值为3.4。发酵前增酸处理在葡萄汁中进行,将pH调节至3.4所需的增酸剂用量及处理编号分别为:添加4.0 g/L酒石酸,编号TA-BF;添加2.2 g/L酒石酸+1.3 g/L苹果酸+0.9 g/L柠檬酸,编号TMC-BF。发酵后增酸处理则在初始葡萄汁经发酵后的葡萄酒中进行,将pH调节至3.4所需的增酸剂用量及处理编号分别为:添加4.0 g/L酒石酸,编号TA-AF;添加2.0 g/L酒石酸+1.3 g/L苹果酸+0.7 g/L柠檬酸,编号TMC-AF。同时设置发酵前和发酵后分别添加2.0 g/L酒石酸处理,且未对pH值进行控制,编号TA+TA。

1.3 赤霞珠红葡萄酒的酿造

使用10 L褐色玻璃罐酿造赤霞珠干红葡萄酒,葡萄手工除梗破碎后入罐(入罐量80%),添加120 mg/L的偏重亚硫酸钾,30 min后添加30 mg/L果胶酶,低温(8~10 ℃)条件下浸渍24 h。接种200 mg/L酿酒酵母启动酒精发酵,控制发酵温度为15~20 ℃,每天早晚各循环1次,当比重降至0.996时分离皮渣。待比重稳定后(残糖<4.0 g/L)添加120 mg/L偏重亚硫酸钾,密封发酵罐,置于4 ℃冷库中成熟;3个月后,加入1.0 g/L皂土下胶澄清并过滤;再添加120 mg/L偏重亚硫酸钾后装瓶,置于酒窖中避光储存6个月。以未添加任何有机酸的葡萄汁作为对照(CK),以添加有机酸的葡萄汁或葡萄酒作为处理。发酵过程中,对照和处理均设置重复试验;在装瓶前,将各重复样品充分混匀后统一进行灌装;检测时,从对照和处理中各随机取2瓶,进行理化指标分析和感官评价。

1.4 模拟葡萄酒的配制

模拟葡萄酒为含体积分数12%的乙醇、1.05 g/L酒石酸、2.07 g/L酒石酸氢钾的水溶液,用1.0 mol/L NaOH调节pH为3.5,于室温下避光保存。

1.5 测定指标及方法

1.5.1 葡萄酒基本理化指标的测定 参照《葡萄酒分析检验(第二版)》[15]中的方法,检测赤霞珠红葡萄酒的基本理化指标:还原糖(斐林试剂法,以葡萄糖计)、总酸(酸碱滴定法,以酒石酸计)、酒精度和总浸出物(比重瓶法)、挥发酸(水蒸气带馏法,以醋酸计)、pH值(pH计法)、游离SO_2和总SO_2(氧化法)。

1.5.2 葡萄酒中有机酸含量的测定 参照GRANT-PREECE等[16]的方法并有所改进,利用高效液相色谱(LC-20AT HPLC,日本岛津公司)测定葡萄酒中酒石酸、苹果酸、柠檬酸、琥珀酸、乳酸、乙酸的质量浓度。分析条件:Aminex HPX-87 H^+色谱柱(300 mm×7.8 mm,9 μm),流动相为5 mmol/L

H_2SO_4溶液，洗脱程序：等浓度洗脱 30 min，流速为 0.50 mL/min，柱温 55 ℃，检测波长 214 nm，进样量 20 μL。采用外标法对有机酸进行定性和定量分析。

1.5.3　葡萄酒 CIELab 参数的测定　参考李运奎等[17]的方法测定 450，520，570，630 nm 处的吸光度，依据相关公式计算 CIELab 参数 L^*、a^*、b^*、C_{ab}^*、h_{ab}^*、ΔE_{ab}^*值（以纯水为参比），分析红葡萄酒颜色特征。

1.5.4　葡萄酒中花色苷形态的测定　参考 LAN 等[18]的方法，对葡萄酒的总花色苷、单体花色苷、辅色花色苷、聚合花色苷含量进行检测，通过式（1）～（4）计算不同花色苷的含量。具体为：取 2 mL 酒样加入 20 μL 体积分数 20% 的乙醛，室温下避光反应 45 min 后，将酒样置于 1 mm 光程比色皿中测定吸光值（$A_{乙醛}$）。使用模拟葡萄酒稀释 10 倍后的酒样，置于 10 mm 光程比色皿中测定吸光值（$A_{酒样}$）。将 160 μL 5% 的二氧化硫溶液加入到 2 mL 酒样中，室温下避光反应 10 min 后，将酒样置于 1 mm 光程比色皿中测定吸光值（$A_{二氧化硫}$）。计算时，所有吸光值均减去 700 nm 波长下的吸光值 A_{700} 以校正浊度。通过将不同类型花色苷的含量分别除以总花色苷含量，可以计算出不同形态花色苷所占的百分比。

$$总花色苷=(A_{乙醛}-A_{700})\times 10; \quad (1)$$

$$单体花色苷=(A_{酒样}-A_{700})\times 10-(A_{二氧化硫}-A_{700})\times 10; \quad (2)$$

$$辅色花色苷=(A_{乙醛}-A_{700})\times 10-(A_{酒样}-A_{700})\times 10; \quad (3)$$

$$聚合花色苷=(A_{二氧化硫}-A_{700})\times 10。 \quad (4)$$

1.5.5　葡萄酒中花色苷成分的测定　采用高效液相色谱法[19]测定葡萄酒中花色苷的成分及其含量。色谱柱采用 Kromasil 100-5-C18（250 mm×4.6 mm，5 μm）；流动相 A：V（水）：V（乙腈）：V（甲酸）=32∶4∶1；流动相 B：V（水）：V（乙腈）：V（甲酸）=16∶20∶1；洗脱程序为：0～15 min，0%～10%B；15～30 min，10%～20%B；30～45 min，20%～35%B；45～46 min，35%～100%B；50～51 min，100%～0%B。流速 1.0 mL/min；柱温 35 ℃；检测波长 520 nm；进样量 20 μL。以外标法计算不同花色苷成分的含量，结果以二甲花翠素-3-O-葡萄糖苷（mg/L）表示。

1.5.6　葡萄酒中酚类物质含量和抗氧化活性的测定　参照 LI 等[20]的方法，使用紫外-可见分光光度计（Cary 60，美国安捷伦科技有限公司）测定葡萄酒中的酚类物质含量，测定结果以（＋）-儿茶素（mg/L）等价值表示。

参照王晓宇[21]的方法，采用 ABTS 和 DPPH 自由基清除活性评价葡萄酒的抗氧化活性。配制 Trolox 标准溶液，制作标准曲线，分别在 734 和 517 nm 处测定吸光值，结果以 Trolox 当量值（μmol/L）表示。

1.5.7　葡萄酒中铁形态的测定　参照郭安鹊等[22]的方法，采用改良菲洛嗪法快速测定葡萄酒中总铁、Fe^{2+}与 Fe^{3+}含量，并计算 Fe^{2+}与 Fe^{3+}比率（Fe^{2+}/Fe^{3+}）。

1.6　葡萄酒的感官评价

参考杨洁等[23]的方法，由筛选的可靠品评小组对葡萄酒进行感官评价。酒样品评在带有独立隔间的标准感官分析实验室进行，包括感官评分和风味定量描述性分析。酒样采用随机 3 位数字编码，随机上样。

1.6.1　感官评分　参照亚洲葡萄酒质量大赛品尝记录表[24]，并进行适当调整，要求品评员根据评分标准对每个酒样的外观（15 分）、香气（30 分）、口感（44 分）和平衡性（11 分）分别评分，并对其进行特性描述。评分标准：85～100 分，完美；80～84 分，很好；70～79 分，好；50～69 分，一般；＜50 分，不好。

1.6.2　风味定量描述性分析　借助 CSAS-轻松感官分析软件系统（上海瑞玢智能科技有限公司），针对每个酒样，要求品评员采用 0～10 cm 线性标度法（10 代表最强，0 代表最弱或无）评价每个感官描述词的强度。感官描述词包括草莓、覆盆子、蓝莓、桑葚、紫罗兰、巧克力、奶油、青椒、桂皮、胡椒、氧化味、甜度、酸度、苦味、涩味、酒精度、持久性、平衡性。借助主成分分析，筛选酒样的特征风味描述词。

1.7　数据统计与分析

采用 Excel 2010（Microsoft）软件进行试验数据整理和图表制作，采用 DPS V6.55 中单因素方差分析的 Duncan's 新复极差法进行差异显著性分析，借助 Origin 2023b 软件完成数据的主成分分析。试验数据以“平均值±标准差”表示。

2　结果与分析

2.1　有机酸对赤霞珠红葡萄酒基本理化指标的影响

由表 1 可知，发酵前后添加有机酸对赤霞珠红葡萄酒中总酸含量和 pH 值均有显著影响，对还原糖、挥发酸、酒度和总浸出物含量的影响很小。装瓶时，外源有机酸添加量均接近 4.0 g/L，但由于增酸时间和有机酸组分不同，处理酒样之间的总酸含量和 pH 值均存在显著差异；其中单一酒石酸处理较复合酸处理更能有效降低葡萄酒 pH，这与酒石酸

的解离常数较大有关[1]。然而,瓶储6个月时,各处理酒样中的总酸含量接近,平均为(7.55±0.24) mg/L,且pH值的差异也逐渐减小。值得注意的是,当单一酒石酸添加量相同时,在降低pH值方面,发酵前处理(TA-BF)和发酵后处理(TA-AF)效果相当,但发酵前后均添加酒石酸处理(TA+TA)的效果较差。

表1 瓶储期间赤霞珠红葡萄酒的基本理化指标

Table 1 General physicochemical parameters of Cabernet Sauvignon wine during bottle aging

瓶储时间/月 Bottle aging time	处理 Treatment	总酸含量/(g·L^{-1}) Titratable acidity content	pH	还原糖含量/(g·L^{-1}) Reduced sugar content	挥发酸含量/(g·L^{-1}) Volatile acid content	酒度/% Ethanol content	总浸出物含量/(g·L^{-1}) Total dry extract content
0	CK	4.29±0.13 c	4.10±0.01 a	2.63±0.01 c	0.76±0.04 a	13.96±0.21 a	27.40±0.01 c
	TA-BF	7.92±0.13 b	3.40±0.01 d	3.30±0.04 b	0.73±0.04 a	14.11±0.42 a	29.60±0.57 b
	TMC-BF	7.54±0.13 b	3.40±0.01 d	3.25±0.04 b	0.60±0.03 b	13.67±0.21 a	28.80±0.57 bc
	TA-AF	7.82±0.27 b	3.36±0.01 e	3.25±0.04 b	0.74±0.01 a	13.96±0.21 a	28.30±1.27 bc
	TMC-AF	9.16±0.01 a	3.49±0.01 c	3.25±0.04 b	0.79±0.04 a	13.82±0.42 a	32.20±0.57 a
	TA+TA	8.87±0.13 a	3.50±0.01 b	3.48±0.07 a	0.84±0.06 a	14.26±0.21 a	33.60±0.01 a
3	CK	4.60±0.01 c	4.25±0.01 a	2.93±0.04 c	0.72±0.02 ab	13.35±0.23 c	28.00±0.14 d
	TA-BF	7.31±0.18 b	3.56±0.01 cd	3.55±0.07 a	0.78±0.02 a	14.07±0.16 a	28.80±0.14 c
	TMC-BF	7.91±0.16 a	3.55±0.01 d	3.33±0.04 b	0.57±0.02 c	13.65±0.12 bc	29.55±0.21 b
	TA-AF	7.36±0.26 b	3.51±0.01 e	3.38±0.04 b	0.71±0.03 b	13.51±0.01 c	30.00±0.01 a
	TMC-AF	8.10±0.26 a	3.58±0.01 c	3.33±0.04 b	0.72±0.02 ab	13.93±0.15 ab	30.10±0.14 a
	TA+TA	7.18±0.01 b	3.64±0.02 b	3.33±0.04 b	0.75±0.02 ab	14.12±0.08 a	30.10±0.14 a
6	CK	4.64±0.11 c	4.15±0.01 a	2.83±0.01 c	0.48±0.04 a	13.47±0.24 ab	30.10±0.14 c
	TA-BF	7.74±0.27 a	3.40±0.01 d	3.45±0.04 a	0.53±0.02 a	13.72±0.04 a	29.55±0.21 d
	TMC-BF	7.55±0.01 a	3.41±0.01 d	3.38±0.07 a	0.48±0.04 a	13.14±0.01 b	29.85±0.21 cd
	TA-AF	7.61±0.03 a	3.40±0.01 d	2.90±0.04 c	0.56±0.15 a	13.84±0.13 a	31.40±0.14 b
	TMC-AF	7.72±0.13 a	3.55±0.01 b	3.08±0.07 b	0.57±0.04 a	13.55±0.20 a	31.65±0.21 b
	TA+TA	7.13±0.05 b	3.50±0.01 c	3.15±0.04 b	0.63±0.01 a	13.69±0.15 a	32.70±0.14 a

注:CK. 对照;TA. 酒石酸;TMC. 酒石酸、苹果酸及柠檬酸组合;BF,AF分别表示发酵前和发酵后添加;"+"表示发酵前后均添加。同列数据后标不同小写字母表示同一瓶储时间不同处理间差异显著($P<0.05$)。下同。

Note: CK. Control; TA. Tartaric acid; TMC. Combination of tartaric acid, malic acid and citric acid; BF and AF represent pre-fermentation and post-fermentation addition, respectively; "+" represents the addition of tartaric acid both before and after fermentation. Different lowercase letters after the same column of data indicate significant differences between different treatments for the same bottle of storage time ($P<0.05$). The same below.

2.2 有机酸对赤霞珠红葡萄酒中有机酸含量的影响

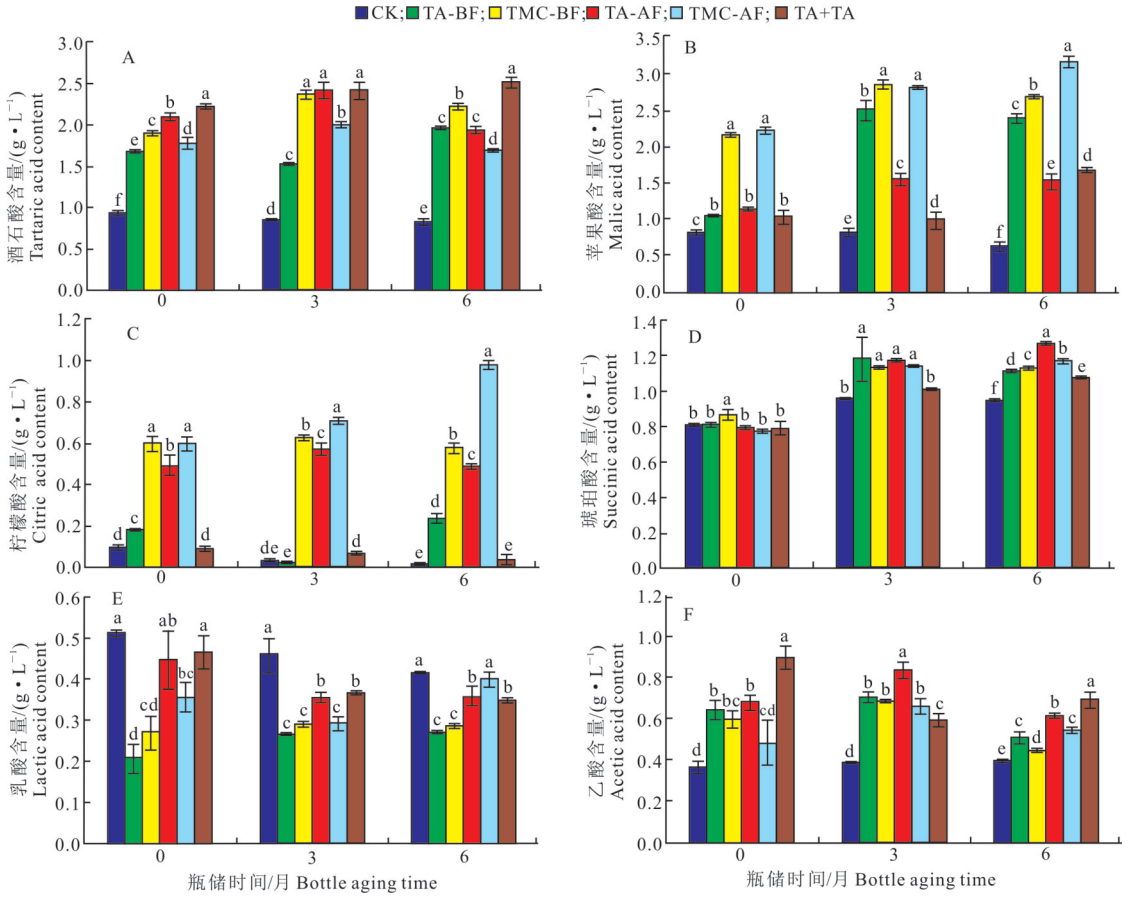
由图1可知,发酵前后添加有机酸均显著提升了赤霞珠红葡萄酒中酒石酸、苹果酸、柠檬酸、琥珀酸和乙酸含量,且酒样中有机酸的种类和含量在瓶储6个月内变化不大。与外源有机酸添加的种类和含量一致,酒样中酒石酸、苹果酸和柠檬酸含量的增加最为明显;与发酵后添加有机酸相比,发酵前添加的某些有机酸(如苹果酸、柠檬酸)可能被微生物(如乳酸菌等)代谢而转化为乙酸、乳酸等产物,琥珀酸的生成则主要与酵母或细菌自身的代谢相关[25];与对照相比,发酵前增酸处理(如TMC-BF)酒样中的苹果酸含量较高(图1-B)、乳酸含量较低(图1-E),表明已进行了部分苹果酸-乳酸发酵。

然而,进一步分析发现,添加单一酒石酸处理酒样中酒石酸的实测值(<2.5 g/L)与理论值(仅添加量就达到了4.0 g/L)存在很大差异,几乎接近50%的酒石酸在酿造过程中发生了沉淀或流失。葡萄酒富含K^+和Ca^{2+},在酒度较高或低温储存条件下,酒石酸氢钠和酒石酸钙很容易结晶析出[1];与添加单一酒石酸相比,添加复合有机酸处理则有效提高了有机酸利用率。

2.3 有机酸对赤霞珠红葡萄酒颜色的影响

2.3.1 CIELab参数 由表2可知,与对照(CK)相比,添加有机酸处理酒样的a^*、C_{ab}^*与ΔE_{ab}^*值均显著增加,L^*与h_{ab}^*值均显著降低,使得酒液颜色更深,呈现紫红色。与发酵后增酸处理相比,发酵前增酸处理(尤其是添加复合有机酸)的作用更显著。其中TMC-BF处理装瓶时酒样的a^*值较CK提高了91.8%,而瓶储6个月时仍比CK高出78.7%;这可

能与增酸后pH值的下降有关，较低的pH更有利于花色苷转化为红色的黄烊阳离子[5]。本研究中，酒样的b^*和h_{ab}^*值均较小，表明酒样呈现鲜艳的紫红色色调。由表2还可知，TA-AF处理酒样的a^*、C_{ab}^*与ΔE_{ab}^*值均显著低于其他增酸处理，说明可能存在酒石酸的沉淀或降解现象。



图柱上标不同小写字母表示同一瓶储时间不同处理间差异显著（$P<0.05$）。下图同。

Different lowercase letters marked on the column indicate significant differences between different treatments for the same bottle storage time ($P<0.05$). The same below.

图1　瓶储期间赤霞珠葡萄酒中有机酸质量含量的变化

Fig. 1　Changes in the concentration of organic acids of Cabernet Sauvignon wine during bottle aging

表2　瓶储期间赤霞珠葡萄酒CIELab参数的变化

Table 2　Changes of CIELab parameters of Cabernet Sauvignon wine during bottle aging

瓶储时间/月 Bottle aging time	处理 Treatment	L^*	a^*	b^*	C_{ab}^*	h_{ab}^*/(°)	ΔE_{ab}^*
0	CK	80.30±0.04 a	18.18±0.05 f	4.24±0.02 c	18.67±0.04 e	12.90±0.06 a	27.14±0.06 f
	TA-BF	67.23±0.01 f	34.61±0.04 b	3.94±0.04 d	34.83±0.04 b	6.47±0.06 d	47.82±0.02 a
	TMC-BF	68.92±0.01 e	34.87±0.03 a	2.90±0.04 e	34.99±0.03 a	4.74±0.06 e	46.80±0.02 b
	TA-AF	72.78±0.03 b	31.10±0.02 e	1.83±0.04 f	31.15±0.02 d	3.37±0.08 f	41.37±0.04 e
	TMC-AF	71.50±0.01 c	33.00±0.03 c	5.79±0.02 b	33.50±0.03 c	9.86±0.03 c	43.99±0.03 d
	TA+TA	69.10±0.01 d	32.70±0.05 d	7.07±0.03 a	33.46±0.04 c	12.02±0.06 b	45.54±0.03 c
3	CK	76.66±0.02 a	21.18±0.04 e	5.22±0.04 c	21.81±0.04 f	13.59±0.10 a	31.94±0.03 f
	TA-BF	62.96±0.03 e	35.18±0.05 c	5.29±0.02 c	35.58±0.05 d	8.49±0.03 d	51.36±0.03 b
	TMC-BF	61.57±0.03 f	37.35±0.04 a	3.72±0.02 d	37.53±0.04 a	5.67±0.04 f	53.72±0.05 a
	TA-AF	71.15±0.03 b	32.15±0.06 d	3.22±0.10 e	32.31±0.06 e	5.69±0.18 e	43.32±0.07 e
	TMC-AF	65.96±0.02 c	35.33±0.05 b	6.16±0.03 b	35.87±0.04 c	9.79±0.06 c	49.45±0.04 d
	TA+TA	65.53±0.03 d	35.35±0.03 b	7.72±0.01 a	36.18±0.02 b	12.13±0.01 b	49.97±0.01 c

表2(续) Table 2(continued)

瓶储时间/月 Bottle aging time	处理 Treatment	L^*	a^*	b^*	C_{ab}^*	h_{ab}^*/(°)	ΔE_{ab}^*
6	CK	78.68±0.02 a	19.66±0.02 e	6.37±0.04 b	20.66±0.02 f	17.41±0.08 a	29.69±0.01 f
	TA-BF	66.45±0.01 d	33.38±0.05 b	3.92±0.02 f	33.61±0.04 b	6.67±0.04 f	47.49±0.03 b
	TMC-BF	62.52±0.02 f	35.14±0.02 a	4.22±0.03 e	35.39±0.03 a	6.81±0.04 e	51.54±0.01 a
	TA-AF	71.37±0.01 b	30.77±0.01 d	4.93±0.04 d	31.16±0.02 e	9.02±0.07 d	42.32±0.01 e
	TMC-AF	65.68±0.01 e	31.81±0.04 c	5.67±0.02 c	32.31±0.03 c	10.00±0.04 c	47.14±0.02 c
	TA+TA	66.53±0.01 c	30.81±0.08 d	6.98±0.01 a	31.59±0.07 d	12.55±0.04 b	46.03±0.05 d

2.3.2 花色苷形态 由图2-A可知,与CK相比,添加有机酸显著提高了酒样中总花色苷的含量($P<0.05$),且发酵前增酸处理较发酵后更能有效延缓瓶储期间总花色苷含量的下降。装瓶时,所有增酸处理总花色苷含量平均较CK高出56.5%。瓶储6个月时,所有增酸处理总花色苷含量平均较CK高出71.4%。与装瓶时相比,瓶储6个月时,所有酒样中总花色苷含量平均下降了10.6%,其中CK和TMC-AF处理下降幅度最大(17.3%),其次是TA+TA处理(8.7%)、TA-BF(8.4%)和TA-AF处理(8.0%),而TMC-BF处理降幅最小(4.1%)。

瓶储6个月时,就单体花色苷含量而言,与CK相比,所有增酸处理单体花色苷含量平均较CK提高了20.9%。其中,发酵前增酸处理单体花色苷含量平均较CK高出63.1%,而发酵后增酸处理平均较CK降低11.1%(图2-B)。对于辅色花色苷含量,所有增酸处理平均较CK提升2.9倍,其中TMC-BF处理最高(为CK的6.4倍)(图2-C);对于聚合花色苷含量,所有增酸处理平均较CK高出73.6%,尤其是TA+TA处理(较CK高出99.3%)(图2-D)。

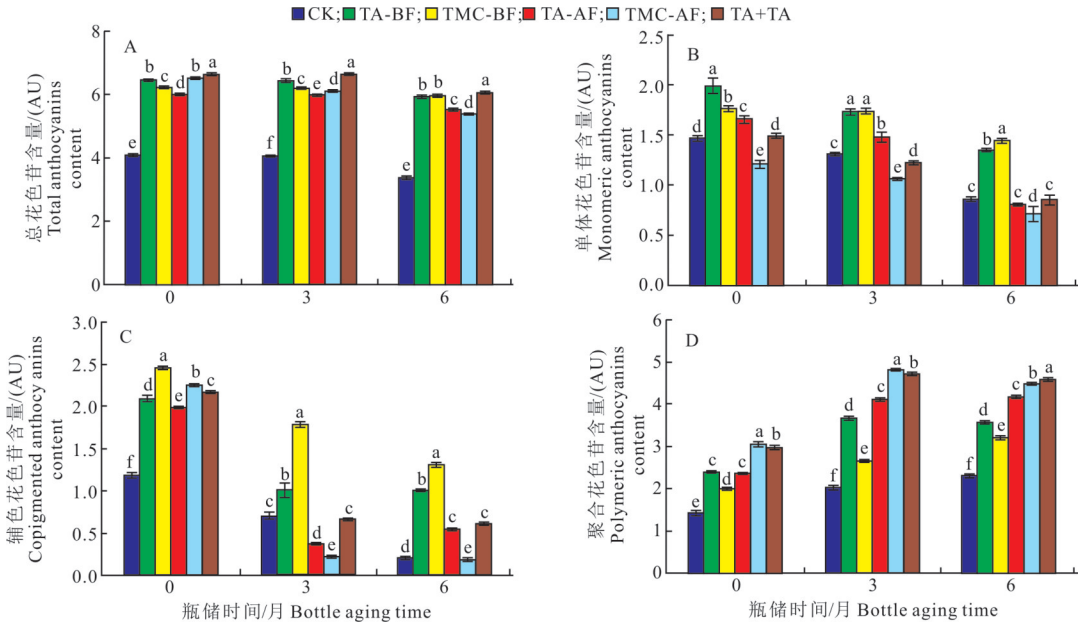


图2 瓶储期间赤霞珠红葡萄酒中不同花色苷含量的变化

Fig. 2 Changes of different anthocyanins of Cabernet Sauvignon wine during bottle aging

与发酵后增酸处理相比,发酵前增酸处理(尤其是添加复合有机酸)不仅显著提升了酒样中单体花色苷和辅色花色苷含量,而且还有效延缓了其在瓶储期间向聚合花色苷的转化;与TA+TA处理相似,发酵后增酸处理(如TA-AF)单体花色苷和辅色花色苷含量虽然在装瓶时显著高于对照,但在瓶储期间迅速下降,同时聚合花色苷含量则快速增加。此外,与增酸处理相比,CK酒样中聚合花色苷含量最低(图2-D),这是由于花色苷发生氧化降解或聚合形成色素沉淀,从而导致总花色苷含量显著下降。

由图2可知,装瓶时,赤霞珠红葡萄酒以单体花色苷和辅色花色苷为主(两者之和>50%);瓶储6

个月时，酒样中以聚合花色苷为主。表明在红葡萄酒陈酿过程中，游离花色苷逐渐向聚合花色苷转化，酒液的颜色逐渐由紫红色向砖红色转变。与CK和发酵后增酸处理相比，发酵前增酸处理（尤其是TMC-BF）显著提升了酒样中单体花色苷和辅色花色苷的比例，有效抑制了其在瓶储期间向聚合花色苷的转化，增强了红葡萄酒的陈酿潜力。

2.3.3　单体花色苷成分　瓶储期间赤霞珠葡萄酒中单体花色苷成分的变化（以二甲花翠素-3-*O*-葡萄糖苷计）见表3。

表3　瓶储期间赤霞珠葡萄酒中单体花色苷成分的变化（以二甲花翠素-3-*O*-葡萄糖苷计）

Table 3　Changes of individual monomeric anthocyanins of Cabernet Sauvignon wine during bottle aging (measured by Mv-3-glc)　　mg/L

瓶储时间/月 Bottle aging time	处理 Treatment	花翠素-3-*O*-葡萄糖苷 Dp-3-glc	花青素-3-*O*-葡萄糖苷 Cy-3-glc	甲基花翠素-3-*O*-葡萄糖苷 Pt-3-glc	甲基花青素-3-*O*-葡萄糖苷 Pn-3-glc	二甲花翠素-3-*O*-葡萄糖苷 Mv-3-glc
0	CK	5.33±0.13 c	0.62±0.12 a	7.71±0.01 b	3.76±0.01 cd	107.26±0.59 e
	TA-BF	6.28±0.04 ab	0.36±0.01 b	8.21±0.06 a	4.07±0.10 a	119.40±0.01 a
	TMC-BF	6.61±0.33 a	0.51±0.01 a	8.27±0.02 a	3.81±0.06 bc	117.51±0.12 b
	TA-AF	5.81±0.24 bc	0.57±0.01 a	7.67±0.11 bc	3.63±0.08 d	114.40±0.13 d
	TMC-AF	5.79±0.07 bc	0.50±0.04 ab	7.45±0.07 c	3.99±0.02 a	116.31±0.34 c
	TA+TA	6.52±0.22 a	0.59±0.06 a	8.31±0.18 a	3.95±0.08 ab	119.63±0.67 a
3	CK	4.58±0.01 bc	0.34±0.01 b	5.46±0.05 e	2.56±0.03 ab	102.18±0.28 e
	TA-BF	5.79±0.03 a	0.36±0.01 ab	7.80±0.04 b	2.67±0.08 a	117.03±0.05 a
	TMC-BF	4.89±0.17 b	0.39±0.01 a	6.64±0.25 c	2.48±0.04 b	114.64±0.14 bc
	TA-AF	4.15±0.02 e	0.33±0.02 b	8.55±0.07 a	2.47±0.06 b	109.61±0.93 d
	TMC-AF	4.52±0.26 cd	0.38±0.02 a	6.07±0.08 d	2.49±0.05 b	114.95±0.02 b
	TA+TA	4.24±0.06 de	0.38±0.01 a	5.94±0.10 d	2.53±0.01 b	112.60±0.82 c
6	CK	2.91±0.01 b	0.97±0.03 c	4.98±0.06 c	2.35±0.10 c	87.00±0.66 d
	TA-BF	3.31±0.02 a	1.08±0.08 ab	7.23±0.19 a	2.71±0.03 b	110.25±0.21 a
	TMC-BF	2.44±0.02 e	1.11±0.01 ab	6.99±0.06 ab	2.86±0.04 ab	109.81±1.40 a
	TA-AF	2.68±0.01 c	1.12±0.01 ab	6.66±0.32 b	2.66±0.01 b	106.62±0.13 b
	TMC-AF	2.69±0.01 c	1.15±0.01 a	6.99±0.02 ab	2.98±0.19 a	110.29±0.26 a
	TA+TA	2.64±0.01 d	1.05±0.03 bc	7.02±0.04 ab	2.19±0.02 c	103.89±0.08 c

瓶储时间/月 Bottle aging time	处理 Treatment	甲基花青素-3-*O*-(6-*O*-乙酰)-葡萄糖苷 Pn-3-acetylglc	二甲花翠素-3-*O*-(6-*O*-乙酰)-葡萄糖苷 Mv-3-acetylglc	甲基花青素-3-*O*-(6-反式对香豆酰)-葡萄糖苷 trans-Pn-3 coumgl	二甲花翠素-3-*O*-(6-反式对香豆酰)-葡萄糖苷 trans-Mv-3-coumglc	合计 Total
0	CK	2.80±0.01 ab	34.68±0.04 c	0.41±0.01 a	4.14±0.17 b	165.86±0.39 d
	TA-BF	2.86±0.15 a	40.96±0.21 b	0.44±0.02 a	4.40±0.16 ab	186.15±0.37 a
	TMC-BF	2.80±0.12 ab	40.98±0.62 b	0.46±0.02 a	4.66±0.22 a	184.76±1.51 a
	TA-AF	2.65±0.01 b	34.92±1.00 c	0.44±0.01 a	3.34±0.04 c	172.57±1.14 c
	TMC-AF	2.89±0.01 a	42.35±0.17 a	0.46±0.02 a	3.45±0.01 c	182.34±0.70 b
	TA+TA	2.88±0.03 a	39.81±0.12 b	0.45±0.03 a	3.61±0.02 c	184.89±0.96 a
3	CK	1.90±0.02 a	27.84±0.33 d	2.64±0.01 a	1.02±0.04 d	147.10±0.11 f
	TA-BF	1.82±0.05 ab	39.32±0.86 a	0.37±0.01 bc	4.05±0.01 a	177.80±0.95 a
	TMC-BF	1.68±0.04 bc	39.21±0.27 a	0.39±0.01 b	4.04±0.03 a	172.95±0.61 b
	TA-AF	1.65±0.02 c	35.27±1.39 b	0.36±0.01 c	2.51±0.01 c	163.48±0.33 d
	TMC-AF	1.76±0.04 abc	38.18±0.58 a	0.37±0.03 bc	2.68±0.10 b	169.98±0.96 c
	TA+TA	1.74±0.14 abc	30.49±0.41 c	0.36±0.01 c	2.60±0.01 bc	159.46±0.92 e
6	CK	1.58±0.05 b	20.83±0.06 e	1.72±0.01 a	1.20±0.01 d	123.54±0.79 e
	TA-BF	1.55±0.06 b	36.26±0.70 a	1.08±0.01 bc	3.03±0.08 a	166.50±0.53 a
	TMC-BF	1.53±0.06 b	34.06±0.30 b	1.04±0.01 c	3.30±0.10 a	163.15±0.89 b
	TA-AF	2.46±0.02 a	31.45±0.07 c	0.99±0.02 d	2.57±0.23 b	157.20±0.37 c
	TMC-AF	1.58±0.03 b	33.85±0.10 b	1.11±0.03 b	2.60±0.08 b	163.24±0.68 b
	TA+TA	1.03±0.22 c	29.44±0.15 d	1.07±0.03 bc	2.15±0.22 c	150.48±0.30 d

花色苷成分的测定结果(表3)显示,赤霞珠红葡萄酒中共检测到5种常见的单体花色苷和4种酰化花色苷,其中,二甲花翠素-3-*O*-葡萄糖苷(Mv-3-glc)质量浓度最高(87.00~119.63 mg/L),其次是二甲花翠素-3-*O*-(6-*O*-乙酰)-葡萄糖苷(Mv-3-acetylglc,20.83~40.89 mg/L),其余花色苷质量浓度均低于10 mg/L。与CK相比,添加有机酸处理显著提高了赤霞珠红葡萄酒中多种花色苷成分的质量浓度,包括二甲花翠素-3-*O*-葡萄糖苷、二甲花翠素-3-乙酰-葡萄糖苷、二甲花翠素-3-*O*-(6-*O*-乙酰)-葡萄糖苷等。装瓶时,增酸处理的单体花色苷总量显著高于CK,尤其是发酵前增酸处理;瓶储6个月时,CK中花色苷总量下降了25.9%,而增酸处理中仅下降约12.5%。研究表明,花色苷核心结构的酰化修饰可掩盖花色苷活性位点,引入的酰基可有效抵御亲水基团的攻击及外界因素(如SO_2)的钝化作用,且有机酸通过酰化反应与花色苷的糖苷键连接或聚集,提升花色苷稳定性与红葡萄酒的色度[5]。

2.4 有机酸对赤霞珠红葡萄酒中酚类物质含量和抗氧化活性的影响

由图3可知,与CK相比,装瓶时,增酸处理显著提高了葡萄酒中总酚和总黄烷醇含量;瓶储6个月时,酚类物质含量总体下降,其中总黄烷醇含量的变化最大。除TMC-BF处理外,其他增酸处理的总黄烷醇含量均显著低于CK,这可能与瓶储期间发生的氧化反应有关。此外,作为辅色素,黄烷醇具有典型的邻苯二酚结构且含有大量酚羟基,易与花色苷形成辅色复合体,对颜色起到稳定作用[7-8]。瓶储6个月时,TMC-BF处理的总黄烷醇含量最高,进一步证实了发酵前添加复合酸能有效增强葡萄酒颜色的稳定性。

赤霞珠红葡萄酒的抗氧化活性测定结果显示,随瓶储时间的延长,所有酒样的抗氧化活性呈下降趋势。与CK相比,瓶储6个月时,除TA-BF和TMC-BF处理外,其他处理均显著增强了酒样的ABTS自由基清除活性(图3-D)和DPPH自由基清除活性(图3-E)。

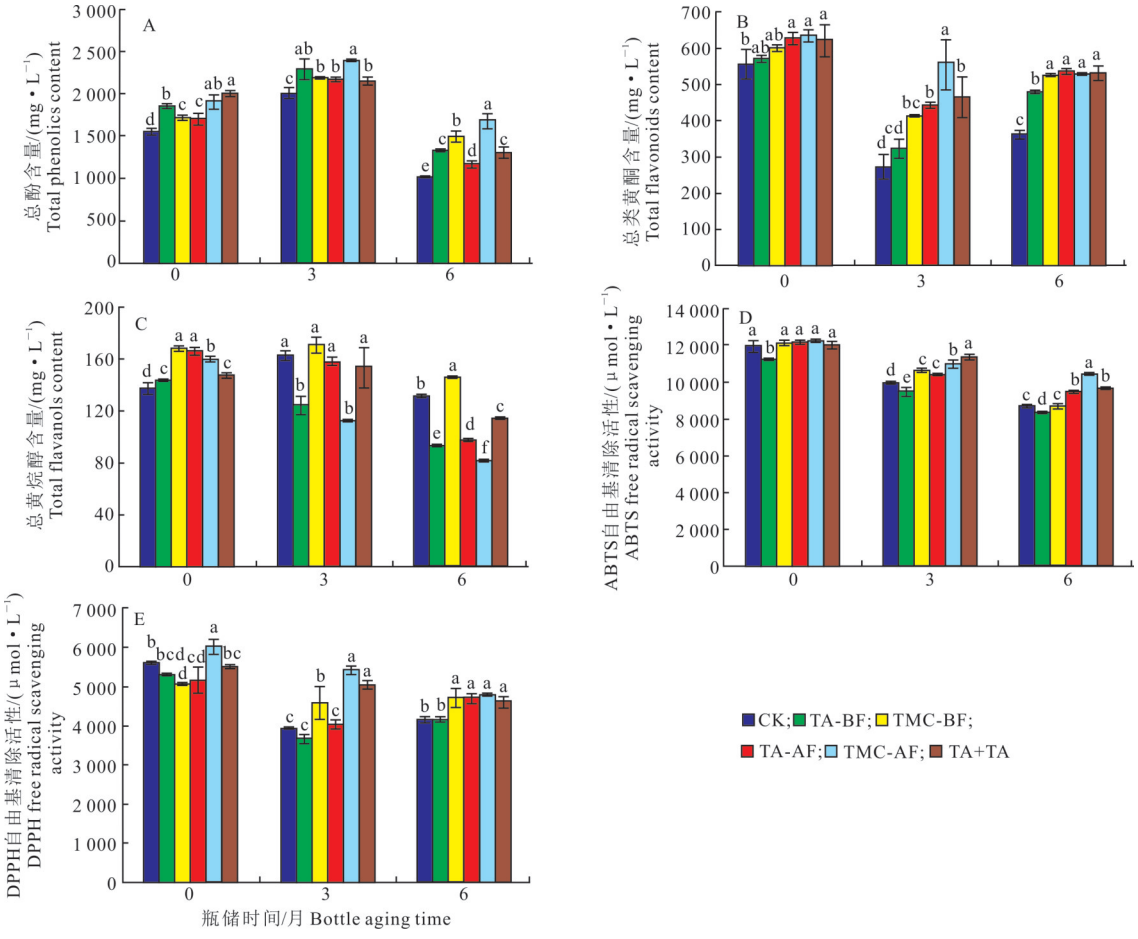


图3 瓶储期间赤霞珠葡萄酒中酚类物质含量和酒样抗氧化活性的变化

Fig. 3 Changes of phenolic compounds and antioxidant activity of Cabernet Sauvignon wine during bottle aging

2.5　有机酸对赤霞珠红葡萄酒中 SO_2 质量浓度和铁形态的影响

由图 4-A 和图 4-B 可知，装瓶时，与 CK 相比，发酵前后添加有机酸均显著提升了酒样中的总 SO_2 和游离 SO_2 质量浓度；随着瓶储时间的延长，所有酒样中的总 SO_2 和游离 SO_2 质量浓度均有所下降。瓶储 6 个月时，CK 酒样中的游离 SO_2 质量浓度为 6.73 mg/L，低于 10 mg/L，很难表现出有效的抗氧化作用[18]；除 TA＋TA 处理的总 SO_2 质量浓度显著低于 CK 外，其他处理的总 SO_2 和游离 SO_2 质量浓度均显著高于 CK，说明增酸处理有效提升了葡萄酒中 SO_2 质量浓度，尤其是游离 SO_2 水平。

如图 4-C 所示，装瓶时，与 CK 相比，增酸处理（尤其是发酵前添加有机酸）显著提升了赤霞珠红葡萄酒中总铁质量浓度，这表明添加有机酸有利于铁离子（Fe^{2+}/Fe^{3+}）的浸提和溶解。由图 4-D 可知，与 CK 相比，发酵前后添加有机酸均显著影响了葡萄酒中铁的形态分布，特别是添加复合有机酸更有利于维持葡萄酒的还原状态。已有研究显示，葡萄酒中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 主要由氧气（O_2）的浓度决定[26]。在装瓶过程中，由于过滤酒样时 O_2 的进入，导致 Fe^{2+}/Fe^{3+} 下降；随着瓶储时间的延长，瓶内 O_2 含量逐渐减少，Fe^{2+}/Fe^{3+} 上升（≥1.0），葡萄酒整体处于还原状态。瓶储 6 个月时，TA＋TA 处理酒样中 Fe^{2+}/Fe^{3+} 显著低于 CK，且小于 1.0，表明该处理下的酒样面临较高的氧化风险。

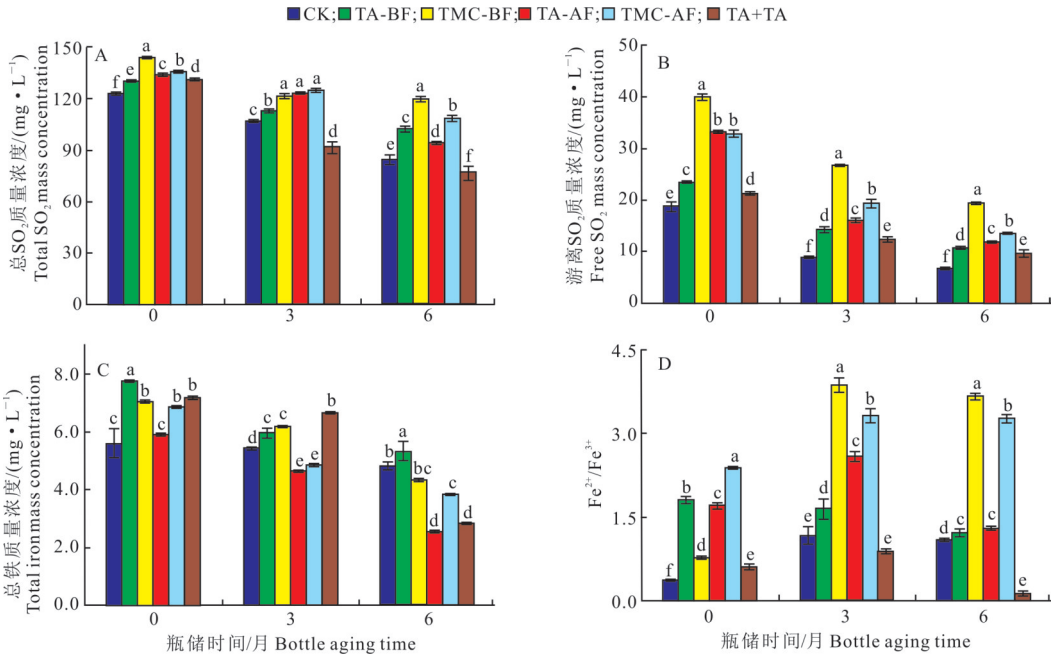


图 4　瓶储期间赤霞珠葡萄酒中 SO_2 质量浓度和铁形态的变化

Fig. 4　Changes of sulfur dioxide content and iron forms of Cabernet Sauvignon wine during bottle aging

2.6　有机酸对赤霞珠红葡萄酒感官品质的影响

由表 4 可知，随着瓶储时间的延长，大部分酒样的感官得分有不同程度的提高。瓶储 6 个月时，CK 与 TA-BF 处理处于“好”等级，TMC-BF 和 TMC-AF 处理处于“完美”等级，TA-AF 与 TA＋TA 处理处于“优秀”等级。瓶储 6 个月时，香气主成分分析结果（图 5-A）显示：前 2 个主成分的累计方差贡献率为 76.8%，达到了较高的水平。其中 CK 酒样呈现出桂皮和胡椒香气，并伴有氧化味；TA-AF 和 TA＋TA 处理的酒样则展现出红醋栗、桑葚和奶油香气；而 TA-BF 和 TMC-AF 处理的酒样具有草莓和青椒香气，TMC-BF 处理的酒样则以黑醋栗、巧克力和紫罗兰香气为主。

在陈酿过程中，葡萄酒的氧化还原反应缓慢发生，从而影响葡萄酒的风味和香气。众所周知，葡萄酒的氧化是一把双刃剑，适度氧化有利于红葡萄酒成熟，提升其复杂度；过度氧化则会损害红葡萄酒的品质，导致其风味下降[27]。在本研究中，随着陈酿进行，所有酒样的感官得分逐渐提升，尤其是在香气特性方面（表 4）；瓶储 6 个月时，各酒样的特征香气表现存在差异（图 5-A），这种差异很大程度上与氧化程度有关。由此可见，加酸处理能够改善红葡萄酒的感官品质，有效保留其特征香气，延缓其氧化进程，进而增强陈酿潜力，其中以 TMC-BF 处理的表现最为突出。

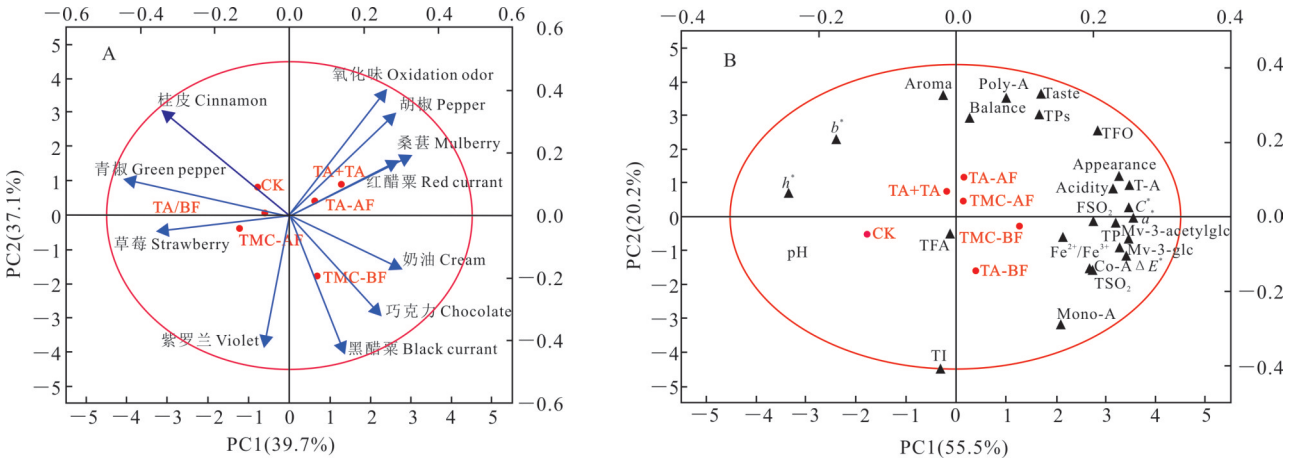
表 4 瓶储期间赤霞珠葡萄酒感官评价得分的变化

Table 4 Changes of sensory evaluation scores of Cabernet Sauvignon wine during bottle aging 分

瓶储时间/月 Bottle aging time	处理 Treatment	外观得分 Appearance score	香气得分 Aroma score	口感得分 Taste score	平衡得分 Balance score	总得分 Total points
0	CK	12.67±1.15 a	23.25±2.38 a	33.17±3.88 b	5.83±1.80 a	74.92±7.75 a
	TA-BF	13.33±1.50 a	22.67±2.67 a	34.33±3.20 ab	5.83±1.03 a	76.17±6.26 a
	TMC-BF	13.50±1.09 a	23.67±1.72 a	35.50±1.78 ab	6.00±1.21 a	78.67±4.33 a
	TA-AF	13.50±0.90 a	21.92±3.34 a	35.00±2.66 ab	5.83±1.59 a	76.25±6.33 a
	TMC-AF	12.92±1.16 a	23.33±1.87 a	35.75±2.09 a	6.50±0.90 a	78.50±4.01 a
	TA+TA	13.17±1.27 a	22.33±1.56 a	34.58±1.31 ab	5.83±0.58 a	75.92±3.29 a
3	CK	13.36±1.21 a	23.64±2.11 a	32.82±2.82 b	5.09±1.38 c	74.91±4.57 b
	TA-BF	13.55±1.04 a	23.27±2.72 a	34.91±2.95 ab	6.00±1.26 abc	77.73±5.62 ab
	TMC-BF	13.45±1.29 a	24.09±2.43 a	35.00±3.46 ab	5.82±1.66 bc	78.36±6.56 ab
	TA-AF	13.18±1.33 a	24.00±1.18 a	34.64±2.54 ab	6.55±1.29 ab	78.36±3.59 ab
	TMC-AF	13.64±1.12 a	24.27±2.45 a	36.27±4.27 a	7.27±1.85 a	81.45±7.61 a
	TA+TA	13.45±1.04 a	22.91±2.95 a	33.82±2.60 ab	5.82±1.66 bc	76.00±4.96 b
6	CK	12.27±1.19 b	25.55±2.77 a	34.36±4.15 b	6.55±1.57 ab	78.73±7.62 bc
	TA-BF	13.82±1.17 a	22.55±2.62 b	33.55±3.17 b	5.09±1.38 b	75.00±7.06 c
	TMC-BF	14.00±1.00 a	26.00±1.18 a	38.18±2.89 a	7.09±1.87 a	85.27±4.90 a
	TA-AF	13.82±1.33 a	25.18±2.99 a	35.91±5.80 ab	6.55±2.21 ab	81.45±10.62 ab
	TMC-AF	14.00±1.18 a	26.45±2.62 a	38.64±4.13 a	7.27±1.62 a	86.36±6.92 a
	TA+TA	13.64±1.57 a	25.18±2.93 a	37.00±3.03 ab	6.91±1.64 a	82.73±7.09 ab

注:评分标准:完美,85~100分;优秀,80~84分;好,70~79分;一般,50~69分;不好,<50分。

Note: Scoring rate: Perfect, 85 to 100; Excellent, 80 to 84; Good, 70 to 79; Acceptable, 50 to 69; Poor, <50.



Acidity. 总酸;T-A. 总花色苷;Mono-A. 单体花色苷;Co-A. 辅色花色苷;Poly-A. 聚合花色苷;TP. 总酚;TFO. 总类黄酮;TFA. 总黄烷醇;TI. 总铁;TSO_2. 总SO_2;FSO_2. 游离SO_2;Appearance. 外观得分;Aroma. 香气得分;Taste. 口感得分;Balance. 平衡得分;TPs. 总得分。

Acidity. Titratable acidity; T-A. Total anthocyanins; Mono-A. Monomeric anthocyanins; Co-A. Copigmented anthocyanins; Poly-A. Polymeric anthocyanins; TP. Total phenols; TFO. Total flavonoids; TFA. Total flavanols; TI. Total iron; TSO_2. Total SO_2; FSO_2. Free SO_2; Appearance. Appearance score; Aroma. Aroma score; Taste. Taste score; Balance. Balance score; TPs. Total points.

图 5 瓶储 6 个月赤霞珠葡萄酒的特征香气(A)及其理化指标与感官得分的关系(B)

Fig. 5 Characteristic aromas (A) and the relationship between physicochemical indicators and sensory scores (B) of Cabernet Sauvignon wine after 6 months' bottle aging

由图 5-B 可知,CK、发酵前处理(TA-BF、TMC-BF)、发酵后处理(TA-AF、TMC-AF)以及发酵前后添加酒石酸处理(TA+TA)分别位于不同象限,呈现出明显的差异。其中,TA-AF、TMC-AF 和 TA+TA 处理距离很近,样本差异性小,主要与聚合花色苷、香气、平衡性、感官评分等相关;虽然都与主成分 1 有关,但 CK 与 pH 值和 h_{ab}^* 值相关,而 TMC-BF 处理则更多地与 a^*、C_{ab}^* 与 ΔE_{ab}^* 值、总花色苷含量、辅色花色苷含量、二甲花翠素-3-*O*-葡萄糖苷、二甲花翠素-3-*O*-(6-*O*-乙酰)-葡萄糖苷、总酚、Fe^{2+}/Fe^{3+}、游离 SO_2、外观得分等相关,二者之间存在明显差异;TA-BF 处理主要通过主成分 2 来

解释，与单体花色苷和总铁含量相关，也与CK表现出明显差异。

3　讨　论

本研究结果表明，瓶储6个月时，与对照（CK）相比，添加有机酸处理酒样的a^*、C_{ab}^*和ΔE_{ab}^*值均显著增加，L^*与h_{ab}^*值均显著降低；与发酵后增酸处理相比，发酵前增酸处理的作用更为显著，其中TMC-BF处理效果最为突出。进一步分析发现，发酵前后增酸处理均能显著提升酒样中总花色苷含量，但与发酵后增酸处理相比，发酵前增酸处理（尤其是TMC-BF处理）不仅显著提升了酒样中的单体花色苷和辅色花色苷含量，而且有效延缓了其向聚合花色苷的转化，增强了红葡萄酒颜色的稳定性和陈酿潜力。

针对温暖产区葡萄原料酸度不足的问题，增酸处理可以有效降低红葡萄酒的pH值，促使花色苷以稳定的黄烊阳离子形式存在[3]，而且这种形式的花色苷能够通过分子内作用（如乙酰化花色苷）或分子间作用（与其他分子，如辅色素）产生辅色效应，从而保护红色的黄烊阳离子免受水分子攻击、SO_2漂白和pH变化的影响，不仅使红葡萄酒产生红移效应和增色效应，还能显著提升其颜色稳定性[8]。本研究结果显示，增酸处理显著提升了赤霞珠红葡萄酒中酰化花色苷含量和酚类物质（尤其是总黄烷醇）含量。作为辅色素，黄烷醇具有典型的邻苯二酚结构且含有大量酚羟基，易与花色苷形成辅色复合体，对葡萄酒颜色起到稳定作用[28-29]。与发酵后增酸相比，发酵前增酸可以降低葡萄汁pH值，更有利于提升红葡萄酒的颜色稳定性，这与TIAN等[30]的研究结果一致。FORINO等[3]研究发现，用低pH值葡萄汁酿造的红葡萄酒中，二甲花翠素-3-*O*-葡萄糖苷含量及其稳定性均显著高于由高pH值葡萄汁酿造的红葡萄酒。GAMBUTI等[13]研究表明，较高pH值葡萄汁更有利于红葡萄酒中聚合花色苷的形成。这表明较低pH值的葡萄汁有助于在浸渍和发酵过程中更有效地提取和溶解花色苷，且能够减缓花色苷的降解与聚合速度。

然而，值得注意的是，除有机酸添加时间对红葡萄酒颜色稳定性具有重要影响外，有机酸的组成成分同样也起到重要作用。本研究中，装瓶时增酸处理酒样间的总酸含量和pH值均存在显著差异，但瓶储6个月时各处理酒样中的总酸含量接近，pH值差异也逐渐减小；特别是添加单一酒石酸处理，几乎50%的酒石酸在酿造过程中发生了沉淀或流失，有机酸利用效率远低于添加复合有机酸处理。PAYAN等[4]研究认为，传统增酸剂酒石酸容易引发酒石酸盐沉淀，使其增酸效果受到很大限制。张扬等[2]和贾鑫等[11]研究指出，添加复合有机酸能够通过调整有机酸比例与分布、降低pH，有效延缓红葡萄酒颜色的演变进程，起到抗氧化作用。综上可知，增酸处理会显著提升红葡萄酒在储存期间的氧化稳定性，这一效果在其有效改善酒样特征香气表现方面得到很好的验证。

本研究中，增酸处理对赤霞珠红葡萄酒中SO_2形态和铁形态产生了显著影响，与CK相比，增酸处理（尤其是TMC-BF）显著提升了酒样中的游离SO_2含量和Fe^{2+}/Fe^{3+}（>1.0）。研究显示，铁离子在引发和延伸葡萄酒的非酶氧化反应中发挥着关键催化作用，且主要取决于Fe^{2+}/Fe^{3+}氧化还原循环[26,31]。首先，Fe^{3+}催化邻羟基酚（如儿茶素）氧化生成醌，O_2被还原为过氧化氢（H_2O_2）；其次，H_2O_2与Fe^{2+}通过Fenton反应生成高活性羟自由基（·OH），引发乙醇氧化脱氢生成乙醛、酒石酸脱羧生成乙醛酸。上述中间氧化产物（醌、乙醛、乙醛酸）通过聚合、缩合、氧化等反应，影响葡萄酒的颜色和风味稳定性[26,31]。比如，少量乙醛不仅能够加速花色苷和单宁的缩合反应，还参与了吡喃花色苷vitisin B和其他原花色苷的形成，最终产生更稳定的聚合色素；然而过度氧化聚合则会导致色素褐变或沉淀出现[32]。研究显示，有机酸的羧酸离子是Fe^{3+}的良好络合剂，特别是苹果酸、酒石酸和柠檬酸，通过与Fe^{3+}形成稳定的络合物而抑制氧化进程，进而起到抗氧化作用[9]。此外，在葡萄酒氧化过程中，游离SO_2不仅与醌反应，还主要通过与Fe^{2+}竞争非酶氧化反应的中间产物H_2O_2，有效减少·OH的生成，从而发挥抗氧化作用[10,26,31]。本研究结果显示，添加单一酒石酸处理酒样中的SO_2被大量消耗，这可能与酒石酸的沉淀析出及氧化降解有关：一方面，由于酒石酸盐的沉淀析出，导致酒石酸和总酸含量下降，从而降低了酒石酸与Fe^{3+}形成稳定络合物的能力，进而降低了抑制氧化反应的效果；另一方面，在Fe^{3+}/Fe^{2+}催化和·OH介导的氧化条件下，酒石酸容易被氧化生成乙醛酸[33]。与添加单一酒石酸相比，复合有机酸在维持红葡萄酒氧化稳定性方面更具优势。

4 结 论

本研究结果表明,添加外源有机酸显著提升了瓶储期间赤霞珠红葡萄酒的颜色稳定性和感官质量,增酸处理时间和有机酸组分对葡萄酒颜色稳定性起着决定性的作用。与发酵后增酸相比,发酵前增酸不仅显著提高了葡萄酒中总花色苷的含量和各类花色苷在瓶储期间的氧化稳定性,而且有效延缓了游离花色苷向聚合花色苷的转化;与添加单一酒石酸处理相比,发酵前添加复合有机酸处理(即TMC-BF)的表现最佳,葡萄酒呈鲜艳的紫红色,果香丰富,口感和谐平衡。

[参考文献]

[1] COMUZZO P, BATTISTUTTA F. Acidification and pH control in red wines[M]//MORATA A. Red wine technology. Amsterdam: Elsevier, 2019: 17-34.

[2] 张扬,彭晶晶,李坤一,等. 发酵前添加有机酸对西拉红葡萄酒颜色和感官质量的影响[J]. 食品与发酵工业,2023,49(7):90-98.
ZHANG Y, PENG J J, LI K Y, et al. Effects of organic acid added before fermentation on color and sensory quality of Syrah red wine[J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(7), 90-98.

[3] FORINO M, PICARIELLO L, RINALDI A, et al. How must pH affects the level of red wine phenols[J]. LWT, 2020, 129: 109546.

[4] PAYAN C, GANCEL A L, JOURDES M, et al. Wine acidification methods: a review[J]. OENO One, 2023, 57(3): 113-126.

[5] CAI D B, LI X S, CHEN J L, et al. A comprehensive review on innovative and advanced stabilization approaches of anthocyanin by modifying structure and controlling environmental factors [J]. Food Chemistry, 2022, 366: 130611.

[6] TACHTALIDOU S, SOK N, DENAT F, et al. Direct NMR evidence for the dissociation of sulfur-dioxide-bound acetaldehyde under acidic conditions: impact on wines oxidative stability [J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131679.

[7] LÜ X R, LI L L, LU X M, et al. Effects of organic acids on color intensification, thermodynamics, and copigmentation interactions with anthocyanins[J]. Food Chemistry, 2022, 396: 133691.

[8] ZHANG X K, JEFFERY D W, LI D M, et al. Red wine coloration: a review of pigmented molecules, reactions, and applications[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2022, 21(5): 3834-3866.

[9] DANILEWICZ J C. Role of tartaric and malic acids in wine oxidation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(22): 5149-5155.

[10] NGUYEN T H, WATERHOUSE A L. Acid complexation of iron controls the fate of hydrogen peroxide in model wine[J]. Food Chemistry, 2022, 377: 131910.

[11] 贾鑫,张珍珍,陈健,等. 复合酸添加工艺对葡萄酒色泽稳定性的影响[J/OL]. 食品与发酵工业,2024:1-8.[2025-03-10] https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.038427.
JIA X, ZHANG Z Z, CHEN J, et al. The effect of composite acid addition process on the color stability of wine[J/OL]. Food and Fermentation Industries, 2024: 1-8. [2025-03-10] https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.038427.

[12] PICARIELLO L, RINALDI A, MARTINO F, et al. Modification of the organic acid profile of grapes due to climate changes alters the stability of red wine phenolics during controlled oxidation[J]. VITIS, 2019, 58(5): 127-133.

[13] GAMBUTI A, PICARIELLO L, FORINO M, et al. How the management of pH during winemaking affects acetaldehyde, polymeric pigments and color evolution of red wine[J]. Applied Sciences, 2022, 12(5): 2555.

[14] 孟令君,张煜,吴璐璐,等. 有机酸对赤霞珠干红葡萄酒的提酯增香效应研究[J]. 食品安全质量检测学报,2024,15(1):155-162.
MENG L J, ZHANG Y, WU L L, et al. Effects of organic acids on the ester-improving and aroma-enhancing of Cabernet Sauvignon red wine[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2024, 15(1): 155-162.

[15] 王华,张予林. 葡萄酒分析检验[M]. 2版. 北京:中国农业出版社,2022:107-120,128-132.
WANG H, ZHANG Y L. Wine analysis and inspection[M]. 2nd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2022: 107-120, 128-132.

[16] GRANT-PREECE P, BARRIL C, SCHMIDTKE L M, et al. Impact of fluorescent lighting on the browning potential of model wine solutions containing organic acids and iron[J]. Food Chemistry, 2018, 243: 239-248.

[17] 李运奎,韩富亮,张予林,等. 基于CIELAB色空间的红葡萄酒颜色直观表征[J]. 农业机械学报,2017,48(6):296-301.
LI Y K, HAN F L, ZHANG Y L, et al. Visualization for representation of red wine color based on CIELAB color space[J]. Society for Agriculture Machinery, 2017, 48(6): 296-301.

[18] LAN H J, LI S, YANG J, et al. Effects of light exposure on chemical and sensory properties of storing Meili Rosé wine in colored bottles[J]. Food Chemistry, 2021, 345: 128854.

[19] HAN F L, LI Z, XU Y. Contribution of monomeric anthocyanins to the color of young red wine: statistical and experimental approaches[J]. Journal of Food Science, 2015, 80(12): C2751-C2758.

[20] 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.

[21] 王晓宇. 葡萄酒抗氧化活性及其检测方法的研究[D]. 陕西杨凌:西北农林科技大学,2008.
WANG X Y. Study on the antioxidant activity and methods of detection of wine[D]. Yangling, Shaanxi: Northwest A&F University, 2008.

[22] 郭安鹊，张星星，张予林，等. 葡萄酒中总铁和Fe^{2+}的改良菲洛嗪法快速测定[J]. 农业机械学报，2017，48(10)：338-344.
GUO A Q，ZHANG X X，ZHANG Y L，et al. Rapid determination of total iron and ferrous ion in wine by modified ferrozine assay[J]. Society for Agricultural Machinery，2017，48(10)：338-344.

[23] 杨洁，郭少鹏，李金梁，等. 基于品评小组可靠性筛选葡萄酒的香气描述符[J]. 食品科学，2021，42(19)：106-113.
YANG J，GUO S P，LI J L，et al. Screening for wine aromatic descriptors based on reliability evaluation of sensory panel[J]. Food Science，2021，42(19)：106-113.

[24] 李华，王华，郭安鹊，等. 葡萄酒品尝学[M]. 2版. 北京：科学出版社，2022：115.
LI H，WANG H，GUO A Q，et al. Wine tasting science[M]. 2nd ed. Beijing：Science Press，2022：115.

[25] CHIDI B S，BAUER F F，ROSSOUW D. Organic acid metabolism and the impact of fermentation practices on wine acidity：a review[J]. South African Journal of Enology and Viticulture，2018，39(2)：315-329.

[26] DANILEWICZ J C. Toward understanding the mechanism of wine oxidation[J]. American Journal of Enology and Viticulture，2021，72(4)：338-345.

[27] BAI X B，CHEN X L，LI X H，et al. Wine polyphenol oxidation mechanism and the effects on wine quality：a review[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety，2024，23(6)：e70035.

[28] ALCALDE-EON C，ESCRIBANO-BAILÓN M T，GARCÍA-ESTÉVEZ I. Ability of different flavonols and commercial mannoproteins to enhance wine colour through copigmentation[J]. Australian Journal of Grape and Wine Research，2024，2024(1)：6822967.

[29] 赵旭，张欣珂，陈新军，等. 葡萄酒中的酚类物质：Ⅱ. 辅色效应与生物活性研究进展[J]. 食品科学，2019，40(17)：284-294.
ZHAO X，ZHANG X K，CHEN X J，et al. Phenolics in wines：Ⅱ. progress in research on copigmentation and bioactivities[J]. Food Science，2019，40(17)：284-294.

[30] TIAN M B，HU R Q，LIU Z L，et al. The pH adjustment of *Vitis amurensis* dry red wine revealed the evolution of organic acids，volatomics，and sensory quality during winemaking[J]. Food Chemistry，2024，436：137730.

[31] LI H，GUO A Q，WANG H. Mechanisms of oxidative browning of wine[J]. Food Chemistry，2008，108：1-13.

[32] ESCRIBANO-BAILÓN M T，RIVAS-GONZALO J C，GARCÍA-ESTÉVEZ I. Wine color evolution and stability[M]// MORATA A. Red wine technology. Amsterdam：Elsevier，2019：195-205.

[33] COLEMAN R E，BOULTON R B，STUCHEBRUKHOV A A. Kinetics of autoxidation of tartaric acid in presence of iron[J]. The Journal of Chemical Physics，2020，153(6)：064503.

（责任编辑：陈丽）

（上接第 143 页）

[26] 张晓曦，胡嘉伟，王星，等. 火炬树根蘖幼苗对3种草坪草种子萌发和幼苗生长的化感效应[J]. 草业学报，2024，33(4)：47-59.
ZHANG X X，HU J W，WANG X，et al. Allelopathic effects of *Rhus typhina* tillering seedlings on seed germination and seedling growth of three common turf species[J]. Acta Prataculturae Sinica，2024，33(4)：47-59.

[27] 张晓燕. 紫花苜蓿响应自毒物质香豆素的生理及分子机制[D]. 兰州：甘肃农业大学，2022.
ZHANG X Y. Physiological and molecular mechanisms of response to autotoxicity courmain in alfalfa(*Medicago sativa* L.) varieties[D]. Lanzhou：Gansu Agricultural University，2022.

[28] 于鑫，李丽娜，黄琪，等. 龙牙百合根际土壤中自毒物质的鉴定及其对幼苗的化感作用[J]. 中药材，2024，47(9)：2154-2159.
YU X，LI L N，HUANG Q，et al. Identification of autotoxic substances in *Lilium brownii* var. *viridulum* rhizosphere soil and its allelopathy on seedling[J]. Journal of Chinese Medicinal Materials，2024，47(9)：2154-2159.

[29] 史惠聪，王思怡，刘梦圆，等. 桑树根系分泌物鉴定及其主要活性物质对桑树青枯菌生长的影响研究[J]. 植物生理学报，2024，60(9)：1475-1485.
SHI H C，WANG S Y，LIU M Y，et al. Identification of mulberry root exudates and effects of main active compounds on the growth of *Ralstonia pseudosolanacearum*[J]. Plant Physiology Journal，2024，60(9)：1475-1485.

[30] 黄钰芳，张恩和，张新慧，等. 兰州百合不同连作年限土壤中化感物质的检测及其自毒效应的研究[J]. 干旱地区农业研究，2021，39(2)：62-68，94.
HUANG Y F，ZHANG E H，ZHANG X H，et al. Identification of soil allelochemicals and autotoxicity of *Lilium davidii* var. *unicolor salisb* in different continuous cropping years[J]. Agricultural Research in the Arid Areas，2021，39(2)：62-68，94.

（责任编辑：李小平）