

# 14个欧亚种红色酿酒葡萄品种(品系)的花色苷组成和含量分析

邢婷婷<sup>1,2</sup>, 杨航宇<sup>1,2</sup>, 王雯染<sup>1,2</sup>, 杨晓慧<sup>1,2</sup>, 王 军<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup>中国农业大学食品科学与营养工程学院葡萄与葡萄酒研究中心, 北京 100083;

<sup>2</sup>农业部葡萄酒加工重点实验室, 北京 100083)

**摘要:**【目的】对14个欧亚种红色酿酒葡萄品种(品系)的花色苷组成和含量进行分析,以探究利用花色苷作为化学指纹来区分品种。【方法】以北京市海淀区中国农业大学上庄实验站的14个欧亚种红色酿酒葡萄品种(品系)为材料,利用高效液相色谱-质谱联用(HPLC-MS)方法检测其果皮中的花色苷组成和含量,对不同葡萄品种中各种花色苷类型进行比较,并基于各单体花色苷含量进行聚类分析和主成分分析。【结果】共检测到21种花色苷,‘西拉’花色苷含量最高;‘黑比诺115’的二甲花翠素-3-葡萄糖苷相对含量最高,且不含酰化类花色苷;‘丹魄’是花翠素-3-葡萄糖苷、甲基花翠素-3-葡萄糖苷相对含量较高的品种。从酰化花色苷的相对含量可以看出,乙酰化和香豆酰化花色苷相对含量高于咖啡酰化类,‘马贝克’‘西拉’酰化花色苷相对含量高于其他品种;‘品丽珠’和‘内比奥罗’的乙酰化花色苷相对含量最高;‘马贝克’的香豆酰化花色苷含量最高;‘蒙特布查诺’的咖啡酰化类花色苷含量最高。聚类分析表明,供试的14个品种(品系)可以被分为2大类,第1大类是‘黑比诺115’,第2大类包括‘马贝克’和其他品种。主成分分析将‘黑比诺115’和‘多塞托’分在第1象限,‘蒙特布查诺’和‘丹魄’分在第2象限,第3象限是‘比诺塔吉’‘内比奥罗’‘西拉’和‘马贝克’,‘品丽珠’和‘美乐’的各个品系都在第4象限。【结论】不同品种单体花色苷所占比例有明显差异,供试的14个葡萄品种(品系)主成分分析结果与聚类分类结果基本一致,花色苷可以作为化学指纹区分14个欧亚种红色酿酒葡萄品种(品系)。

**关键词:** 红色酿酒葡萄; 花色苷; 聚类分析; 主成分分析

中图分类号: S663.1

文献标志码: A

文章编号: 1009-9980(2018)02-0147-11

## The compositions and contents of anthocyanins of 14 red wine grape varieties or clones (*Vitis vinifera*)

XING Tingting<sup>1,2</sup>, YANG Hangyu<sup>1,2</sup>, WANG Wenran<sup>1,2</sup>, YANG Xiaohui<sup>1,2</sup>, WANG Jun<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup>Center for Viticulture and Enology, College of Food Science and Nutritional Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China; <sup>2</sup>Key Laboratory of Viticulture and Enology, Ministry of Agriculture, Beijing 100083, China)

**Abstract:** 【Objective】 The content of anthocyanins in grape is influenced by many factors such as variety, climate, soil property and training system, but the composition and relative content of anthocyanins of different cultivars are mainly determined by genetic factors. Therefore, anthocyanins can be used as chemical fingerprints for distinguishing grape varieties. 【Methods】 In this study, 14 red wine grape varieties (clones) (*V. vinifera*) were used, including ‘Cabernet Franc 409’ ‘Cabernet Franc 327’ ‘Dolcetto’, ‘Merlot 343’ ‘Merlot 181’ ‘Malbec’ ‘Marselan’ ‘Montepulciano’ ‘Nebbiolo’ ‘Pinot Noir 115’ ‘Pinotage’ ‘Syrah 100’ ‘Syrah 525’ and ‘Tempranillo’ grown in the Shangzhuang Experimental Station of China Agricultural University, Haidian district, Beijing, China. Samples were collected in September 10, September 15, September 25, and October 16, 2016, respectively. Three biological repeats were made for each va-

收稿日期: 2017-06-29 接受日期: 2017-10-28

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项(CARS-29); 北京市科技计划课题(D171100002317001)

作者简介: 邢婷婷, 硕士, 研究方向为葡萄花色苷。Tel: 18801068192, E-mail: 526808048@qq.com

\*通信作者 Author for correspondence. E-mail: jun\_wang@cau.edu.cn

rieties (clones). The soluble solids in grape juice were measured by hand sugar meter, the pH was measured by pH meter. The titratable acid concentration of juice was determined by potentiometric titration. The compositions and contents of anthocyanins of the grape skins were determined by high performance liquid chromatography–mass spectrometry (HPLC–MS). The contents of anthocyanins of different grape varieties (clones) were compared and analyzed by principal component analysis. The classification of the varieties was made by cluster analysis. 【Results】 A total of 21 anthocyanins were detected. The trend of the relative contents was malvidin–3–glucoside (Mv) > petunidin–3–glucoside (Pt) > delphinidin–3–glucoside (Dp), and the relative content of cyanidin–3–glucoside (Cy) was low. The content of anthocyanins of ‘Syrah’ was the highest. ‘Pinot Noir 115’ had the highest relative content of malvidin–3–glucoside while it did not have acylated anthocyanins. ‘Tempranillo’ had higher relative content of delphinidin–3–glucoside and petunidin–3–glucoside and ‘Cabernet Franc’ had the lowest value. The relative contents of acetylated and coumarylated anthocyanins were higher than that of caffeoylated anthocyanins. The relative content of acylated anthocyanins of ‘Malbec’ and ‘Syrah’ was higher than that of other varieties (clones). The acetylated anthocyanins of ‘Cabernet Franc’ and ‘Nebbiolo’ were the highest while the values of ‘Dolcetto’, ‘Malbec’ and ‘Tempranillo’ were less than 20%. The coumarylated anthocyanins in different varieties were quite different. ‘Malbec’ had the highest coumarylated anthocyanin’s proportion while the ‘Montepulciano’ had the highest caffeoylated anthocyanins. The relative content of delphinidin–3–coumaryl glucoside was relatively low, and it was only found in ‘Malbec’ ‘Syrah’ and ‘Tempranillo’ (< 0.4%). Cyanidin–3–coumaryl glucoside was relatively high in ‘Merlot’ ‘Syrah’ and ‘Tempranillo’, and it was not detected in other varieties. 14 varieties (clones) could be divided into two categories by the cluster diagram of the relative content of anthocyanins. The first category included ‘Pinot Noir 115’ and ‘Dolcetto’, the second category includes ‘Malbec’ and other varieties. ‘Syrah’ ‘Montepulciano’ ‘Nebbiolo’ ‘Merlot’ ‘Dolcetto’ ‘Cabernet Franc’ ‘Pinotage’ ‘Marselan’ were classified to the same class. Among them, the distance between ‘Cabernet Franc’ and ‘Merlot’ was near, and ‘Marselan’ ‘Pinotage’ and ‘Nebbiolo’ were relatively close. ‘Pinot Noir 115’ and ‘Dolcetto’ were located in the first quadrant, while ‘Montepulciano’ and ‘Tempranillo’ in the second quadrant, ‘Nebbiolo’ ‘Pinotage’ ‘Malbec’ and ‘Syrah’ in the third quadrant includes according to the results of the principal component analysis. The different clones of ‘Merlot’ and ‘Cabernet Franc’ were all located in the fourth quadrant. 【Conclusion】 Different varieties (clones) of grape differ significantly in anthocyanin contents and compositions of fruit skins. The classification of 14 wine grape varieties by principal component analysis was basically the same as that by clustering analysis. Anthocyanins can be used as chemical fingerprints for distinguishing red wine grape varieties (clones).

**Key words:** Red wine grapes; Anthocyanins; Cluster analysis; Principal component analysis

花色苷广泛存在于高等植物的各种器官和组织中,是植物体内最为重要的水溶性色素。花色苷除了作为植物体内重要的次生代谢物质,还在人体中具有清除体内自由基<sup>[1]</sup>、抗氧化、预防心脑血管疾病等生理活性。同时,葡萄中花色苷的种类及含量对浆果及所酿葡萄酒的色泽、风味、口感及营养价值等都具有重要作用<sup>[2]</sup>,进而影响消费者的喜好和葡萄酒与葡萄酒的市场价值<sup>[3-5]</sup>。

花色苷由具有 C6–C3–C6 骨架的类黄酮花色苷和糖配体组成<sup>[6]</sup>,其中 B 环上 R1 和 R2 的取代基不同就形成不同的花色苷,比较常见的花色苷有花葵素 (pelargonidin, Pg)、花青素 (cyanidin, Cy)、花翠素 (delphinidin, Dp)、甲基花青素 (peonidin, Pn)、甲基花翠素 (petunidin, Pt) 和二甲基花翠素 (malvidin, Mv)。研究发现,欧亚种葡萄 (*Vitis vinifera*) 一般都只含有单糖苷化的 Cy、Dp、Pn、Pt 和 Mv 的 3–葡萄糖

苷、3-乙酰化(acetylated)葡萄糖苷、3-*p*-香豆酰(*p*-coumarylated)葡萄糖苷和3-*p*-咖啡酰化(*p*-caffeylated)葡萄糖苷衍生物,其中Mv类花色苷含量较高,一般不含有Pg类花色苷<sup>[7]</sup>。

葡萄花色苷的含量受品种、气候、土壤和栽培方式等多种因素的影响,但不同品种的花色苷组成和相对含量主要是由遗传因素决定<sup>[8-12]</sup>。因此,花色苷可以作为化学指纹用来区分葡萄品种<sup>[13-17]</sup>。花翠素-3-葡萄糖苷通过甲基转移酶的作用能够直接转化为二甲花翠素-3-葡萄糖苷,这些反应所包含的酶及其活性与葡萄品种的基因结构紧密相关。这一事实意味着遗传上不同的葡萄品种可以通过不同酶的作用获得的特定花色苷指纹来表征。据此,提出花青素模式可用于葡萄品种鉴别。最近,一些研究提供了一些葡萄品种的酰化花色苷特征,并将香豆酰化与酰化花色苷之间的比例作为区别葡萄品种的

独特参数<sup>[18-19]</sup>。Núñez等<sup>[20]</sup>利用不同花色苷的比值来区分‘格拉西亚诺’‘丹魄’和‘赤霞珠’。Dimitrovska等<sup>[21]</sup>也根据不同花色苷类型和酰化方式比值区分‘黑比诺115’‘赤霞珠’‘美乐’和‘露华奇’。

笔者以北京市海淀区中国农业大学上庄实验站的14个欧亚种红色葡萄品种或品系为材料,利用高效液相色谱-质谱联用(HPLC-MS)技术检测其花色苷组成和含量,对不同葡萄品种中各种花色苷类型进行比较,并基于各单体花色苷含量进行聚类分析和主成分分析,以期利用花色苷作为化学指纹,实现品种的区别。

## 1 材料和方法

### 1.1 材料与试剂

材料(表1)于2014年定植于中国农业大学上庄实验站(北纬40°08′12.15″、东经116°10′44.83″),年

表1 14个欧亚种红色酿酒葡萄品种(品系)信息

Table 1 Information of 14 *V. vinifera* red wine grape varieties or clones

编号 No.	品种(品系) Variety (clone)	苗木类型 Stock type	引种地 Origin
1	品丽珠 409 Cabernet Franc 409	嫁接苗/5BB Grafted/5BB	中粮华夏长城(河北昌黎) Great Wall of China Oils and Foods Corporation (Changli county of Hebei province)
2	品丽珠 327 Cabernet Franc 327	嫁接苗/5BB Grafted/5BB	中粮华夏长城(河北昌黎) Great Wall of China Oils and Foods Corporation (Changli county of Hebei province)
3	多塞托 Dolcetto	自根苗 Own-rooted	新西兰 New Zealand
4	美乐 343 Merlot 343	嫁接苗/5BB Grafted/5BB	中粮华夏长城(河北昌黎) Great Wall of China Oils and Foods Corporation (Changli county of Hebei province)
5	美乐 181 Merlot 181	嫁接苗/1103P Grafted/1103P	中粮华夏长城(河北昌黎) Great Wall of China Oils and Foods Corporation (Changli county of Hebei province)
6	马贝克 Malbec	嫁接苗/5BB Grafted/5BB	朗格斯酒庄(河北昌黎) Bodega Langes (Changli county of Hebei province)
7	马瑟兰 Marselan	嫁接苗/1103P Grafted/1103P	新西兰 New Zealand
8	蒙特布查诺 Montepulciano	自根苗 Own-rooted	新西兰 New Zealand
9	内比奥罗 Nebbiolo	嫁接苗/1103P Grafted/1103P	意大利 Italy
10	黑比诺 115 Pinot Noir 115	嫁接苗/1103P Grafted/1103P	中粮华夏长城(河北昌黎) Great Wall of China Oils and Foods Corporation (Changli county of Hebei province)
11	比诺塔吉 Pinotage	自根苗 Own-rooted	新西兰 New Zealand
12	西拉 100 Syrah 100	嫁接苗/1103P Grafted/1103P	中粮华夏长城(河北昌黎) Great Wall of China Oils and Foods Corporation (Changli county of Hebei province)
13	西拉 525 Syrah 525	嫁接苗/1103P Grafted/1103P	中粮华夏长城(河北昌黎) Great Wall of China Oils and Foods Corporation (Changli county of Hebei province)
14	丹魄 Tempranillo	自根苗 Own-rooted	新西兰 New Zealand

平均气温为12.5℃,年平均降水量为630mm,年日照时间为2662h(2015年中国气象数据网数据)。南北行向,叶幕形为改良的VSP,株行距为1.2m×2.5m,每m(行)保留12~15个新梢,葡萄园管理采用常规管理。

氢氧化钠、邻苯二甲酸氢钾:均为分析纯,购自北京化工厂;酚酞:天津市科密欧化学试剂有限公司;二甲花翠素-3-葡萄糖苷标注品:Sigma公司(St. Louis, USA);色谱纯乙腈、甲酸和甲醇:Fisher公司(Hampton, USA)。

## 1.2 仪器与设备

FA 2004 电子分析天平(上海舜宇恒平科学仪器有限公司);PAL-1 手持糖度计(日本 Atago 公司);PB-10 pH 计(德国 Sartorius);FD-1C-50 冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司);KQ3200DE 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司);SHK-99-II 台式空气恒温摇床(北京北方同正生物技术发展有限公司);GL-20G-II 离心机(上海安亭科学仪器厂);Agilent 1100 系列配有二极管阵列检测器(DAD)的 LC/MSD Trap-VL 液相色谱-离子阱质谱联用仪(美国 Agilent)。

## 1.3 方法

1.3.1 采样方法 分别于2016年9月10日、9月15日、9月25日、10月16日,在葡萄果实成熟期对供试样品进行取样,从大约20个果穗上采集约100粒浆果,每个果穗上大约采集5粒浆果,采样时兼顾浆果在果穗中的位置和果穗的曝光情况。每个品种(品系)3个生物学重复。

1.3.2 测定方法 (1)百粒浆果质量和果汁可溶性固形物含量的测定。百粒浆果质量用天平(100×0.01 g)称量。取10粒浆果,挤压出汁后,利用手持糖度计测定葡萄汁的可溶性固形物含量。

(2)pH 和可滴定酸质量浓度的测定。取10粒浆果,挤压出汁后,pH 计测定葡萄汁的 pH。取上述葡萄汁,采用电位滴定法测定果汁的可滴定酸质量浓度。用经过标定的氢氧化钠溶液(0.05 mol·L<sup>-1</sup>)滴定样品中的总酸,以 pH 8.2 为滴定终点,根据氢氧化钠溶液的用量计算果汁中的可滴定酸质量浓度,结果以酒石酸含量计。计算公式为:

$$X = \frac{c(\text{NaOH}) \times (V_1 - V_0) \times 0.075}{V_2}$$

其中:c(NaOH)为标定的氢氧化钠溶液的浓度/(mol·L<sup>-1</sup>);V<sub>0</sub>为空白试验消耗氢氧化钠溶液体积/mL;V<sub>1</sub>为样品滴定时消耗氢氧化钠溶液体积/mL;V<sub>2</sub>为吸取样品的体积/mL,0.075 为当以酒石酸含量表示结果时采用的系数。

(3)葡萄果皮花色苷的测定。葡萄果皮花色苷的提取及检测参考笔者实验室已发表的方法<sup>[22]</sup>。称取60 g 葡萄浆果剥皮,果皮经液氮速冻后,研磨成粉,经过真空冷冻干燥24 h 后得到果皮干粉。称取约0.5 g 葡萄果皮冻干粉并记录准确质量,加入10 mL 2%(ω)甲酸甲醇溶液,室温下避光超声提取10 min

后,于25℃下140 r·min<sup>-1</sup>避光摇床萃取30 min,4℃下8 000 r·min<sup>-1</sup>低温离心10 min,取上清液,重复提取3次,合并上清液。样品用0.45 μm 醋酸纤维素膜过滤后-80℃保存待测。

葡萄果皮花色苷的 HPLC-MS 检测条件如下:采用 Agilent 1100 系列配有二极管阵列检测器(DAD)的 LC/MSD Trap-VL 液相色谱-离子阱质谱联用仪,MSD 包括电喷雾离子源和离子阱质谱检测器。色谱条件为:色谱柱:Kromasil C18(250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相 A, V<sub>水</sub>:V<sub>甲酸</sub>:V<sub>乙腈</sub>=92:2:6;流动相 B, V<sub>水</sub>:V<sub>甲酸</sub>:V<sub>乙腈</sub>=44:2:54;流速 1 mL·min<sup>-1</sup>;柱温 50℃;检测波长 525 nm;进样量 30 μL;梯度洗脱程序:0~4 min, 6%~10%B;4~12 min, 10%~25%B;12~13 min, 25%B;13~20 min, 25%~40%B;20~35 min, 40%~60%B;35~40 min, 60%~100%B;40~45 min, 100%~6%B。质谱采用电喷雾离子源(ESI),正离子模式,离子扫描范围为100~1 500 m·z<sup>-1</sup>;雾化器压力 30 psi;干燥器流速 10 L·min<sup>-1</sup>;干燥气温度 325℃。

通过保留时间和质谱信息,结合中国农业大学葡萄与葡萄酒研究中心建立的葡萄与葡萄酒中花色苷指纹谱库,对样品中花色苷进行定性;通过外标法定量,以二甲花翠素-3-葡萄糖苷标准品(malvidin-3-glucoside)建立1~500 mg·L<sup>-1</sup>之间、9个水平(分别为1、2、5、10、20、50、100、200、500 mg·L<sup>-1</sup>)的标准曲线,每个水平3次重复。标准曲线为 y=56.938x+86.867, R<sup>2</sup>=0.999 8。

## 1.4 数据处理

平均值、标准偏差和标准曲线等均通过 Microsoft Excel 2013 软件进行计算;采用 SPSS 22.0 统计软件进行单因素方差分析、聚类分析和主成分分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 浆果基本理化指标

供试的14个欧亚种红色酿酒葡萄品种(品系)理化指标如表2所示。由表2可知,‘蒙特布查诺’百粒浆果质量最大,为251.61 g,‘马贝克’‘内比奥罗’和‘丹魄’次之,均大于200 g;‘马瑟兰’最小。‘美乐343’‘美乐181’‘西拉100’‘西拉525’‘黑比诺115’‘内比奥罗’‘马瑟兰’和‘比诺塔吉’8个品种(品系)的可溶性固形物含量(ω,后同)在20%以上,‘品丽珠409’的可溶性固形物含量最低(18.1%)。‘蒙特布查

表2 14个欧亚种红色酿酒葡萄品种(品系)的百粒浆果质量、可溶性固形物、可滴定酸含量和 pH  
Table 2 100 berries mass, total soluble solids, titratable acid content and pH of 14 *V. vinifera* red wine grape varieties or clones

品种(品系) Variety (clone)	采样日期 Sampling date	百粒浆果质量 100 berries mass/g	$\omega$ (可溶性固形物) Total soluble solids content/%	$\rho$ (可滴定酸) Titratable acid content/(g·L <sup>-1</sup> )	pH
品丽珠 409 Cabernet Franc 409	10月16日 Oct. 16	165.50	18.1	3.87	3.66
品丽珠 327 Cabernet Franc 327	10月16日 Oct. 16	171.27	18.3	4.39	3.48
多塞托 Dolcetto	9月15日 Sept. 15	180.08	18.2	4.35	3.42
美乐 343 Merlot 343	9月25日 Sept. 25	172.51	21.5	2.74	3.87
美乐 181 Merlot 181	9月25日 Sept. 25	142.69	22.0	2.90	3.66
马贝克 Malbec	9月10日 Sept. 10	227.20	19.2	5.61	3.64
马瑟兰 Marselan	9月15日 Sept. 15	122.86	20.4	4.58	3.51
蒙特布查诺 Montepulciano	10月16日 Oct. 16	251.61	18.2	6.89	3.25
内比奥罗 Nebbiol	10月16日 Oct. 16	230.95	20.5	2.87	3.98
黑比诺 115 Pinot Noir 115	9月10日 Sept. 10	150.66	20.1	5.48	3.52
比诺塔吉 Pinotage	9月15日 Sept. 15	177.79	21.9	4.26	3.68
西拉 100 Syrah 100	9月15日 Sept. 15	163.50	21.9	4.29	3.68
西拉 525 Syrah 525	9月15日 Sept. 15	185.91	20.1	4.84	3.51

诺’果汁的可滴定酸质量浓度大于  $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , ‘美乐 343’的可滴定酸质量浓度最低,为  $2.74 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。14个品种(品系)果汁 pH 为 3.25~3.98, ‘内比奥罗’最高,其次为‘美乐 343’, ‘蒙特布查诺’最低。

## 2.2 花色苷组成和含量分析

如表3所示,供试品种(品系)果皮中共检测到21种花色苷,包括未酰化、乙酰化、香豆酰化和咖啡酰化花色苷。其中‘西拉’2个品系均检测出21种花色苷, ‘美乐’‘内比奥罗’‘丹魄’和‘蒙特布查诺’检测出19种花色苷, ‘黑比诺 115’仅检出6种花色苷。

14个供试品种(品系)花色苷总量( $\omega$ , 后同)为  $108.66 \sim 711.25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。其中‘西拉’花色苷含量最高,约为‘美乐’各品系的2倍。‘马瑟兰’花色苷含量

较高,约是‘黑比诺’‘内比奥罗’‘多塞托’‘丹魄’‘蒙特布查诺’的2倍。

在14个欧亚种红色酿酒葡萄品种(品系)的未酰化花色苷中,花青素-3-葡萄糖苷的相对含量最低,二甲花翠素-3-葡萄糖苷的相对含量最高,其中‘黑比诺 115’的二甲花翠素-3-葡萄糖苷相对含量最高,为 66.29%。除‘西拉’和‘马贝克’外,其他品种二甲花翠素-3-葡萄糖苷相对含量均大于 20%。除‘品丽珠’‘多塞托’‘黑比诺 115’和‘西拉’外,其他品种的甲基花翠素-3-葡萄糖苷含量均大于甲基花青素-3-葡萄糖苷。‘黑比诺 115’‘美乐 343’‘多塞托’‘品丽珠’的甲基花青素-3-葡萄糖苷相对含量较高,均大于 10%。各个品种(品系)甲基花翠素-3-葡萄糖苷的相对含量均低于 10%。其中‘丹魄’‘黑比诺 115’以及‘蒙特布查诺’的相对含量比较高,而‘品丽珠’的甲基花翠素-3-葡萄糖苷相对含量最低。对于花翠素-3-葡萄糖苷来说,除‘品丽珠 327’‘马贝克’和‘黑比诺 115’外,其相对含量均大于 1%,其中‘丹魄’相对含量最大,为 4.18%。

对供试材料果皮中的酰化花色苷来说,共检测到乙酰化、香豆酰化以及咖啡酰化3种酰化类型。‘黑比诺 115’几乎未检测到酰化类花色苷。在乙酰化花色苷中,二甲花翠素-3-乙酰葡萄糖苷的相对含量最高。二甲花翠素-3-反式香豆酰葡萄糖苷是最主要的香豆酰化类花色苷,其中‘马贝克’的相对含量最高。花翠素-3-香豆酰葡萄糖苷相对含量较低,只在‘马贝克’‘丹魄’‘西拉’几个品种中检测到,且均低于 0.4%。花青素-3-香豆酰葡萄糖苷的相对含量在品种之间差异较大,在‘美乐’‘西拉’和‘丹魄’的果皮中,花青素-3-香豆酰葡萄糖苷为相对含量较高的香豆酰化花色苷,其他品种(品系)中未检测到这种类型的花色苷。供试的所有品种(品系)咖啡酰化花色苷相对含量都较低,除二甲花翠素-3-咖啡酰葡萄糖苷外,其他类型咖啡酰化花色苷几乎都小于 1.0%。

在14个供试葡萄品种(品系)果皮中,花翠素类花色苷相对含量次序为二甲花翠素类>甲基花翠素类>花翠素类(表4)。“马瑟兰”“马贝克”的二甲花翠素类花色苷相对含量较高。‘丹魄’的花翠素类、甲基花翠素类相对含量也高于其他品种。

从酰化花色苷的相对含量可以看出,乙酰化和香豆酰化花色苷相对含量高于咖啡酰化类。‘内比奥

表 3 14 个欧亚种红色酿酒葡萄品种(品系)的花色苷相对含量和总花色苷含量  
Table 3 Anthocyanin relative content and total content of 14 *V. vinifera* red wine grape varieties (clones)

品种(品系) Variety (clone)	相对含量 Relative content/%														总量 Total content/ %							
	花翠素-3-葡萄糖苷 Dpg	花青素-3-葡萄糖苷 Cyg	甲基花翠素-3-葡萄糖苷 Pig	甲基花青素-3-葡萄糖苷 Png	二甲花翠素-3-葡萄糖苷 Mvg	花翠素-3-乙-葡萄糖苷 Dpac	花青素-3-乙-葡萄糖苷 Cpac	甲基花翠素-3-乙-葡萄糖苷 Ppac	花青素-3-咖啡酰葡萄糖苷 Cyc	花青素-3-香草酰葡萄糖苷 Dpcm	甲基花翠素-3-香草酰葡萄糖苷 Ppcm	甲基花青素-3-咖啡酰葡萄糖苷 Pnc	二甲花翠素-3-咖啡酰葡萄糖苷 Mvca	花青素-3-咖啡酰葡萄糖苷 Cycm		甲基花翠素-3-香草酰葡萄糖苷 Pbcm	甲基花青素-3-顺式-香草酰葡萄糖苷 Pncp	二甲花翠素-3-顺式-香草酰葡萄糖苷 Mvtp	二甲花青素-3-反式-香草酰葡萄糖苷 Mvtp			
品丽珠 409 Cabernet Franc 409	1.09	0.77	3.94	10.88	28.16	0.29	0.50	0.64	0.00	0.00	0.00	8.86	27.76	1.07	2.37	0.00	0.58	0.33	1.01	7.02	13.39	108.66
品丽珠 327 Cabernet Franc 327	0.92	1.07	3.86	10.67	25.16	0.28	0.44	0.59	0.00	0.00	0.00	8.94	22.31	1.09	2.25	0.00	0.55	0.37	0.82	8.03	12.66	179.39
多塞托 Dolcetto	1.79	2.09	7.32	12.99	33.92	0.27	0.45	0.63	0.00	0.00	0.48	3.13	8.88	1.19	4.06	0.00	1.46	0.32	1.10	4.79	15.13	250.08
美乐 343 Merlot 343	1.54	3.96	5.44	10.02	25.53	0.50	0.92	0.93	0.26	0.00	0.40	4.20	21.68	0.59	0.00	3.35	1.05	0.26	1.14	3.5	14.73	355.58
美乐 181 Merlot 181	1.58	2.4	6.26	7.33	27.93	0.44	0.84	0.92	0.17	0.00	0.50	3.88	23.30	0.54	0.00	3.59	1.04	0.22	1.30	2.69	15.08	346.67
马贝克 Malbec	0.68	0.14	4.38	0.77	18.38	0.15	0.00	0.52	0.00	0.18	0.57	3.28	11.29	0.33	4.26	0.00	4.94	0.52	2.07	2.75	44.77	424.24
马瑟兰 Marselan	1.24	0.49	6.06	1.66	35.98	0.49	0.16	0.87	0.00	0.00	0.57	1.56	21.08	0.33	5.03	0.00	0.89	0.09	0.94	1.47	21.11	598.96
蒙特布查诺 Montepulciano	2.48	2.15	9.53	5.78	31.74	0.82	0.75	1.37	0.19	0.00	0.98	3.20	15.17	0.62	4.87	0.00	1.98	0.12	0.69	2.49	15.08	281.34
内比奥罗 Nebbiolo	1.75	0.73	4.85	2.75	26.56	1.06	0.81	1.50	0.26	0.00	0.96	3.19	27.99	0.33	3.69	0.00	1.21	0.21	1.41	1.87	18.85	279.40
黑比诺 115 Pinot Noir 115	0.47	2.32	9.92	20.87	66.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	212.18
比诺塔吉 Pinotage	1.00	0.62	6.86	3.24	32.69	0.33	0.43	0.70	0.00	0.00	0.61	3.18	22.19	0.21	1.36	0.00	1.35	0.19	1.20	3.07	20.75	351.87
西拉 100 Syrah 100	1.35	1.07	4.50	5.79	18.30	0.70	0.70	1.40	0.28	0.34	0.75	6.47	16.85	0.77	3.03	2.54	0.08	0.63	1.18	11.07	22.20	698.01
西拉 525 Syrah 525	1.08	1.21	5.27	7.09	18.50	0.44	0.58	1.04	0.21	0.17	0.79	6.33	14.01	0.68	2.48	2.33	0.09	0.61	1.01	13.03	23.06	711.25
丹魄 Tempranillo	4.18	1.12	9.80	2.90	30.32	0.48	0.46	0.77	0.00	0.22	0.53	4.67	5.87	0.22	0.00	3.36	4.67	0.17	1.45	2.29	26.51	225.27

表4 14个欧亚种红色酿酒葡萄品种(品系)不同类型花色苷相对含量

Table 4 Anthocyanin profiles of 14 *V. vinifera* red wine grape varieties (clones) according to relative anthocyanidin distribution

品种(品系) Variety (clone)	花翠 素类 Dps	花青 素类 Cys	甲基花 翠素类 Pts	甲基花 青素类 Pns	二甲花 翠素类 Mvs	非酰化类 Non-acylated	%		
							乙酰化类 Acetyl derivatives	香豆酰化类 Coumaroyl derivatives	咖啡酰化类 Caffeoyl Derivatives
品丽珠 409 Cabernet Franc 409	1.27	1.17	4.75	25.92	66.89	41.27	35.02	20.55	3.16
品丽珠 327 Cabernet Franc 327	1.20	1.52	4.99	29.10	63.19	41.68	32.56	22.42	3.34
多塞托 Dolcetto	2.06	2.54	9.89	22.41	63.09	58.11	13.37	22.79	5.73
美乐 343 Merlot 343	2.05	8.23	7.82	18.56	63.08	46.49	28.23	24.03	1.25
美乐 181 Merlot 181	2.02	6.83	8.71	14.66	71.21	45.51	29.37	23.92	1.20
马贝克 Malbec	1.01	0.14	10.42	7.66	80.77	24.36	15.24	55.23	5.17
马瑟兰 Marselan	1.72	0.65	8.39	5.10	84.13	45.43	24.16	24.49	5.92
蒙特布查诺 Montepulciano	3.30	2.90	13.87	12.20	67.55	51.68	21.31	20.35	6.66
内比奥罗 Nebbiolo	2.81	1.54	8.52	8.36	78.50	36.64	34.56	23.55	5.24
黑比诺 115 Pinot Noir 115	0.47	2.32	9.92	20.87	66.41	99.88	0.00	0.12	0.00
比诺塔吉 Pinotage	1.33	1.05	9.52	9.90	78.19	44.41	26.84	26.56	2.19
西拉 100 Syrah 100	2.38	4.30	6.99	24.67	61.38	31.02	26.12	38.03	4.83
西拉 525 Syrah 525	1.69	4.11	7.19	27.73	59.06	33.16	22.39	40.30	4.15
丹魄 Tempranillo	4.88	4.94	15.77	10.26	64.14	48.32	12.25	38.68	0.75

罗’乙酰化花色苷相对含量最高。‘多塞托’‘马贝克’‘丹魄’的乙酰化花色苷相对含量都小于20%。香豆酰化花色苷在不同品种之间差异较大,‘马贝克’的香豆酰化花色苷相对含量最大,酰化类花色苷所占比例较高。此外,‘丹魄’和‘西拉’香豆酰化花色苷相对含量也高于其他品种。‘蒙特布查诺’的咖啡酰化类花色苷含量最高,为6.66%。‘黑比诺115’几乎不含酰化类花色苷。

几种类型花色苷含量的比值情况如表5所示。由表5可知,‘美乐’的 $\Sigma Ac/\Sigma Ca$ 值显著大于其他品

种(品系), $\Sigma Cm/\Sigma Ca$ 值也较高,结合表4,‘美乐’的酰化花色苷中,咖啡酰化类型占比最小。‘蒙特布查诺’‘马瑟兰’‘马贝克’‘多塞托’的 $\Sigma Ac/\Sigma Ca$ 值无显著差异。‘丹魄’的 $\Sigma Cm/\Sigma Ca$ 值显著高于其他品种,可以看出,香豆酰化是‘丹魄’花色苷的主要酰化类型。‘马瑟兰’和‘丹魄’的 $\Sigma Pt/\Sigma Pn$ 和 $\Sigma Dp/\Sigma Pn$ 值均较高,证明它们与其他品种相比,有较多的花翠素类花色苷积累。‘品丽珠’和‘黑比诺115’的2个比值均最低,‘美乐’的 $\Sigma Pt/\Sigma Pn$ 检测值与‘多塞托’‘黑比诺115’和‘西拉’均无显著差异。

表5 14个欧亚种红色酿酒葡萄品种(品系)不同类型花色苷含量比值

Table 5 Anthocyanin ratios of 14 *V. vinifera* red wine grape varieties (clones) based on anthocyanin compounds

品种(品系) Variety (clone)	$\Sigma Ac/\Sigma Ca$	$\Sigma Cm/\Sigma Ca$	$\Sigma Pt/\Sigma Pn$	$\Sigma Dp/\Sigma Pn$
品丽珠 409 Cabernet Franc 409	11.08±0.31 c	6.50±0.04 efgh	0.18±0.02 f	0.05±0.00 fgh
品丽珠 327 Cabernet Franc 327	9.75±0.09 c	6.72±0.05 efg	0.17±0.03 f	0.04±0.00 gh
多塞托 Dolcetto	2.33±0.09 fg	3.98±0.03 gh	0.44±0.05 ef	0.09±0.01 defg
美乐 343 Merlot 343	22.66±0.64 a	19.30±0.74 b	0.42±0.02 ef	0.11±0.00 de
美乐 181 Merlot 181	24.43±0.19 a	19.89±0.54 b	0.59±0.02 de	0.14±0.00 d
马贝克 Malbec	2.95±0.29 efg	10.69±0.21 cd	1.36±0.08 ab	0.13±0.02 d
马瑟兰 Marselan	4.09±0.22 def	4.15±0.21 gh	1.65±0.24 a	0.34±0.02 b
蒙特布查诺 Montepulciano	3.20±0.02 ef	3.06±0.04 hi	1.14±0.06 bc	0.27±0.01 c
内比奥罗 Nebbiolo	6.61±0.49 d	4.50±0.22 fgh	1.02±0.11 bc	0.34±0.02 b
黑比诺 115 Pinot Noir 115	-	-	0.48±0.20 ef	0.02±0.00 h
比诺塔吉 Pinotage	12.49±2.42 c	12.34±2.19 c	0.96±0.01 cd	0.13±0.01 d
西拉 100 Syrah 100	5.42±0.33 de	7.89±0.49 def	0.29±0.00 ef	0.10±0.01 def
西拉 525 Syrah 525	5.40±0.22 de	9.71±0.42 cde	0.26±0.02 ef	0.06±0.01 efgh
丹魄 Tempranillo	16.25±0.03 b	51.35±1.70 a	1.54±0.09 f	0.48±0.03 a

注:不同小写字母表示在  $P < 0.05$  上差异显著。

Note: Different small letters indicate significant difference at  $P < 0.05$ .

### 2.3 不同葡萄品种(品系)花色苷聚类分析

利用花色苷相对含量对所研究的14个葡萄品种(品系)进行聚类分析(图1),由图1可知,供试的14个品种(品系)分为2大类,第1大类是‘黑比诺115’,第2大类包括‘马贝克’和其他品种。根据聚类结果,第2大类除‘马贝克’外,又被分为‘丹魄’和

其他品种,即‘西拉’‘蒙特布查诺’‘内比奥罗’‘美乐’‘多塞托’‘品丽珠’‘比诺塔吉’‘马瑟兰’归为一类,其中,‘品丽珠’各个品系和‘美乐’各个品系距离近,‘马瑟兰’‘比诺塔吉’和‘内比奥罗’较近,说明它们的花色苷种类和相对含量较为相似。因此,根据聚类结果,能够将不同品种或品系区分开。

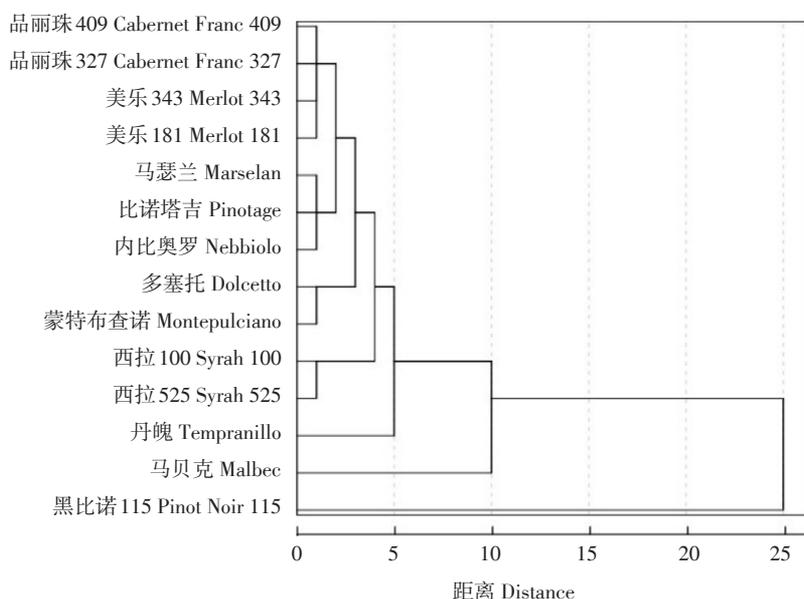


图1 14个欧亚种红色酿酒葡萄品种(品系)聚类分析

Fig. 1 Cluster analysis of 14 *V. vinifera* red wine grape varieties (clones)

### 2.4 不同葡萄品种(品系)花色苷主成分分析

为了更好地分析14个红色酿酒葡萄品种(品系)的花色苷组成,以花色苷相对含量进行主成分分析(图2)。主成分1解释了总方差的55.623%,主成分2解释了总方差的17.121%,他们共同解释了总方差的72.744%,能够较好地解释变量的总体变化情况。由图2可知,主成分1把14个品种(品系)分为2大类,一类为‘品丽珠’‘多塞托’‘黑比诺115’和‘美乐’,另一类为‘丹魄’‘马贝克’‘马瑟兰’‘蒙特布查诺’‘内比奥罗’‘比诺塔吉’‘美乐’和‘西拉’。加上主成分2的作用,可将14个品种(品系)分为4类,黑比诺115和‘多塞托’分在第1象限,‘蒙特布查诺’和‘丹魄’位于第2象限,第3象限是‘比诺塔吉’‘内比奥罗’‘西拉’和‘马贝克’,‘品丽珠’和‘美乐’各个品系都在第4象限。供试的14个葡萄品种(品系)分类与聚类分类结果基本一致,不同之处在于‘多塞托’和‘蒙特布查诺’不在同一象限。结果说明,主成分1和主成分2基本能将这14个品种(品系)明显的

区分。

主成分分析散点图(图2-A)和载荷图(图2-B)共同反映了葡萄品种与各类花色苷的对应关系。根据载荷图发现,除花翠素-3-葡萄糖苷外,未酰化类花色苷都在x轴正半轴,结合主成分分析图可知,‘黑比诺115’主要是未酰化花色苷,其中二甲花翠素-3-葡萄糖苷贡献较大。花翠素-3-葡萄糖苷位于载荷图第2象限,因此,在主成分分析图中可以区分出‘丹魄’和‘蒙特布查诺’2个品种。3种不同酰化类型的花色苷位于载荷图x轴的负半轴,因此,可知‘马贝克’为酰化花色苷相对含量较多的品种,且香豆酰化为主要的酰化类型,这也印证了表4的结果。‘美乐’‘品丽珠’各个品系均位于主成分分析图第4象限,而乙酰化花色苷位于载荷图y轴负半轴部分,因此,‘品丽珠’和‘内比奥罗’为乙酰化花色苷相对含量较高的品种。‘蒙特布查诺’和‘马瑟兰’中咖啡酰化花色苷是其特征酰化类型,与表4结果相符。另外,‘西拉’‘美乐’‘内比奥罗’也是酰化花色

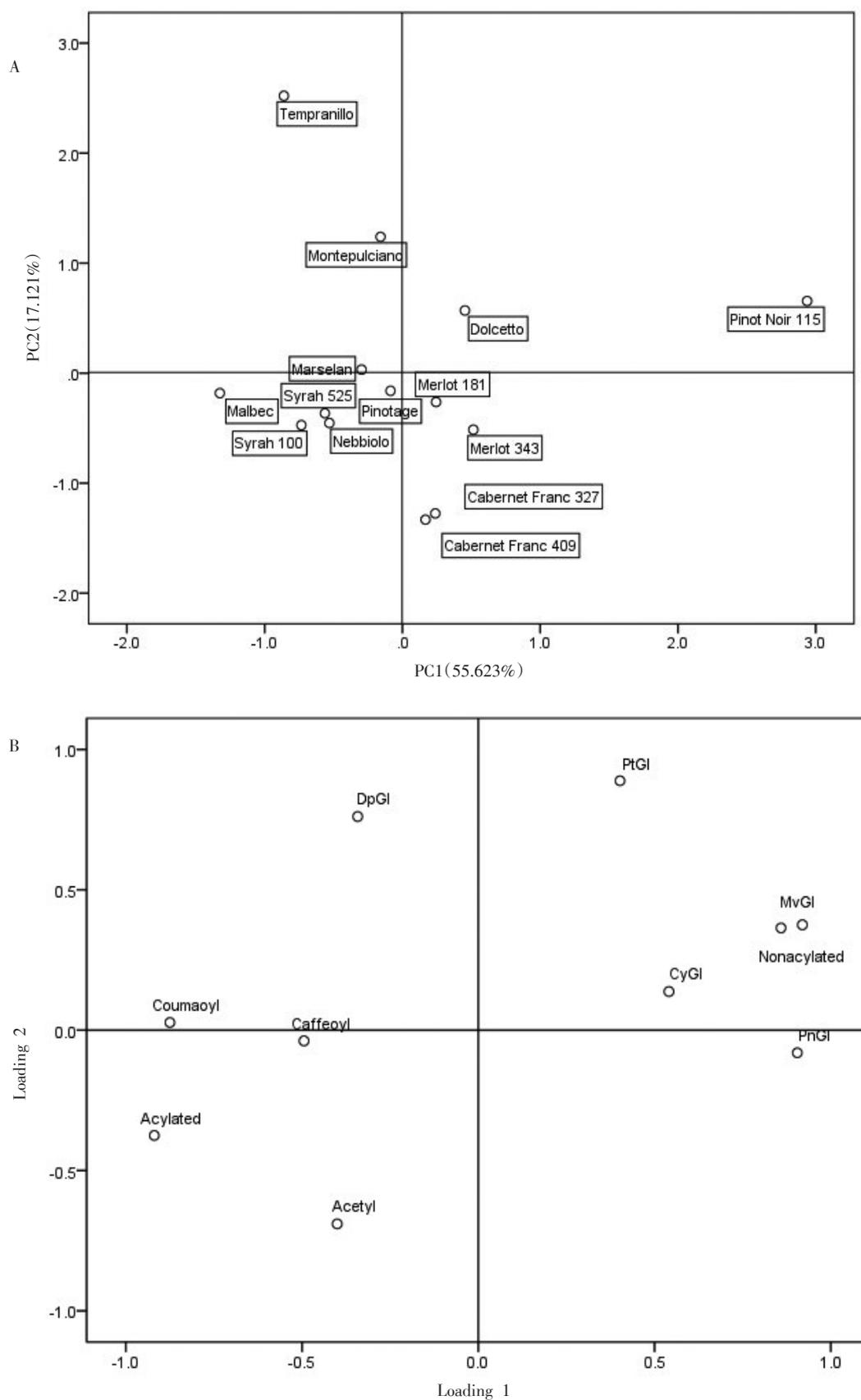


图 2 14个欧亚种红色酿酒葡萄品种(品系)花色苷相对含量的主成分分析

Fig. 2 Principal component analysis using relative content of anthocyanin in 14 *V. vinifera* red wine grape varieties (clones)

苷相对含量较高的品种。

### 3 讨 论

葡萄花色苷的含量受多种因素的影响,但不同品种的花色苷组成和相对含量主要由遗传因素决定<sup>[8-12]</sup>。本研究结果证明,在14个欧亚种红色酿酒葡萄中,‘西拉’花色苷含量最高,这与Ortega-Regules等<sup>[23]</sup>的研究结果一致,而Dimitrovska等<sup>[21]</sup>报道的‘美乐’花色苷含量约为本研究结果的2倍,这可能是环境因素造成的。与李小龙等<sup>[24]</sup>研究结果相似,‘马瑟兰’花色苷含量大约是‘黑比诺’‘内比奥罗’‘多塞托’‘丹魄’‘蒙特布查诺’的2倍。

研究发现,欧亚种葡萄(*Vitis vinifera*)一般都只含有单糖苷化的Cy、Dp、Pn、Pt和Mv的3-葡萄糖苷、3-乙酰化葡萄糖苷、3-*p*-香豆酰葡萄糖苷和3-*p*-咖啡酰化葡萄糖苷衍生物<sup>[7]</sup>。在14个欧亚种红色酿酒葡萄品种(品系)的未酰化花色苷中,花青素-3-葡萄糖苷的相对含量最低,二甲花翠素-3-葡萄糖苷的相对含量最高,其中‘黑比诺115’的二甲花翠素-3-葡萄糖苷相对含量最高,与文献报道一致<sup>[25]</sup>。‘黑比诺115’‘美乐343’‘多塞托’‘品丽珠’的甲基花青素-3-葡萄糖苷的相对含量较高,均大于10%,各个品种(品系)甲基花翠素-3-葡萄糖苷的相对含量均低于10%,也验证了前人的报道<sup>[23, 26]</sup>。供试材料果皮中的酰化花色苷共检测到乙酰化、香豆酰化以及咖啡酰化3种酰化类型。在乙酰化花色苷中,二甲花翠素-3-乙酰葡萄糖苷的相对含量最高。二甲花翠素-3-反式香豆酰葡萄糖苷是最主要的香豆酰化类花色苷,而花翠素-3-香豆酰葡萄糖苷相对含量较少,而花青素-3-香豆酰葡萄糖苷的相对含量在品种之间差异较大。

甲基花翠素-3-葡萄糖苷是由花翠素-3-葡萄糖苷转化而来,其又是二甲花翠素-3-葡萄糖苷的前体物质,它们的合成是同一种酶的作用<sup>[21]</sup>。花青素类花色苷含量关系为甲基花青素类>花青素类。花青素类花色苷相对含量相比其他类型较低,一些研究者认为,这是因为它是其他花色苷合成的前体物质<sup>[20]</sup>。从酰化花色苷的相对含量可以看出,乙酰化和香豆酰化花色苷相对含量高于咖啡酰化类。‘内比奥罗’乙酰化花色苷相对含量最高。香豆酰化花色苷在不同品种之间差异较大。

花翠素-3-葡萄糖苷转化成二甲花翠素-3-葡

萄糖的反应所包含的酶以及其活性与葡萄品种的基因结构紧密相关,因此不同葡萄品种花色苷比值能体现出差异性。试验通过分析几种类型花色苷含量的比值发现,香豆酰化是‘丹魄’花色苷的主要酰化类型,‘马瑟兰’和‘丹魄’的 $\sum Pt/\sum Pn$ 和 $\sum Dp/\sum Pn$ 值均较高,这与Núñez等<sup>[20]</sup>的研究结果相似。‘美乐’的 $\sum Pt/\sum Pn$ 检测值与文献报道有较大差异<sup>[21]</sup>,不足文献报道的一半。

### 4 结 论

利用高效液相色谱-质谱技术(HPLC-MS)对14个欧亚种红色酿酒葡萄品种(品系)的果皮花色苷构成和相对含量进行研究,并对不同葡萄品种(品系)各种花色苷类型进行比较,基于单体花色苷相对含量进行聚类分析和主成分分析,共检测到21种花色苷,其中‘西拉’和‘马瑟兰’花色苷总量较高。‘马贝克’‘马瑟兰’的二甲花翠素类花色苷相对含量较高,花青素类都较低。‘美乐’的花青素类花色苷占比远大于其他品种。‘丹魄’的花翠素-3-葡萄糖苷、甲基花翠素-3-葡萄糖苷相对含量高。对于酰化花色苷来说,‘马贝克’‘西拉’的酰化类花色苷所占比例较高;‘内比奥罗’的乙酰化花色苷相对含量最高;‘马贝克’的香豆酰化花色苷相对含量最高;‘蒙特布查诺’的咖啡酰化类花色苷相对含量最高。聚类分析和主成分分析结果表明,不同品种单体花色苷所占比例有明显差异,花色苷可以作为化学指纹来区分葡萄不同品种(品系)。

#### 参考文献 References:

- [1] PARK S W, CHANG E J, HA T Y, PARK K H. Antioxidative activity of acylated anthocyanin isolated from fruit and vegetables [J]. Preventive Nutrition and Food Science, 1997, 2(3): 191-196.
- [2] 孙明霞, 王宝增, 范海, 赵可夫. 叶片中的花色素苷及其对植物适应环境的意义[J]. 植物生理学报, 2003, 39(6): 688-694.  
SUN Mingxia, WANG Baozeng, FAN Hai, ZHAO Kefu. Anthocyanins of leaves and their environmental significance in plant stress responses [J]. Plant Physiology Journal, 2003, 39(6): 688-694.
- [3] LIANG Z, WU B, FAN P, YANG C, DUAN W, ZHENG X, LIU C, LI S. Anthocyanin composition and content in grape berry skin in *Vitis* germplasm[J]. Food Chemistry, 2008, 111(4): 837-844.
- [4] CARREÑO J, MARTÍNEZ A, ALMELA L, FERNÁNDEZ-LÓPEZ J A. Proposal of an index for the objective evaluation of the colour of red table grapes[J]. Food Research International, 1995, 28(4): 373-377.
- [5] COOPER-DRIVER G A. Contributions of Jeffrey Harborne and co-workers to the study of anthocyanins[J]. Phytochemistry, 2001,

- 56(3): 229–236.
- [6] 房经贵,刘崇怀. 葡萄分子生物学[M]. 北京:科学出版社,2014. FANG Jingui, LIU Chonghuai. Grape molecular biology[M]. Beijing: Science Press, 2014.
- [7] AGEORGES A, FERNANDEZ L, VIALET S, MERDINOGLU D, TERRIER N, ROMIEU C. Four specific isogenes of the anthocyanin metabolic pathway are systematically co-expressed with the red colour of grape berries[J]. *Plant Science*, 2006, 170(2): 372–383.
- [8] AROZARENA I, AYESTARÁN B, CANTALEGO M, NAVARRO M, VERA M, ABRIL I, CASP A. Anthocyanin composition of Tempranillo, Garnacha and Cabernet Sauvignon grapes from high and low-quality vineyards over two years[J]. *European Food Research and Technology*, 2002, 214(4): 303–309.
- [9] ESTEBAN M A, VILLANUEVA M J, LISSARRAGUE J R. Effect of irrigation on changes in the anthocyanin composition of the skin of cv. Tempranillo (*Vitis vinifera* L.) grape berries during ripening[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2001, 81(81): 409–420.
- [10] REVILLA E, GARCÍA BENEYTEZ E, CABELLO F. Anthocyanin fingerprint of clones of Tempranillo grapes and wines made with them[J]. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2009, 15(1): 70–78.
- [11] BOSS P K, DAVIES C, ROBINSON S P. Expression of anthocyanin biosynthesis pathway genes in red and white grapes[J]. *Plant Molecular Biology*, 1996, 32(3): 565–569.
- [12] FERNÁNDEZ-LÓPEZ J, ALMELA L, MUNOZ J A, HIDALGO V, CARREÑO J. Dependence between colour and individual anthocyanin content in ripening grapes[J]. *Food Research International*, 1998, 31(9): 667–672.
- [13] MATTIVI F, GUZZON R, VRHOSEK U, STEFANINI M, VELASCO R. Metabolite profiling of grape: flavonols and anthocyanins[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(20): 7692–7702.
- [14] YANG J, TIMOTHY E, MARTINSON T E, LIU R H. Phytochemical profiles and antioxidant activities of wine grapes[J]. *Food Chemistry*, 2009, 116(1): 332–339.
- [15] AROZARENA I, CASP A, MARÍN R, NAVARRO M. Differentiation of some Spanish wines according to variety and region based on their anthocyanin composition[J]. *European Food Research and Technology*, 2000, 212(1): 108–112.
- [16] POMAR F, NOVO M, MASA A. Varietal differences among the anthocyanin profile of 50 red table grape cultivars studied by high performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1094(1): 34–41.
- [17] GONZÁLEZ-NEVES G, FRANCO J, BARREIRO L, GILL G, MOUTOUNET M, ALAIN C. Varietal differentiation of Tannat, Cabernet Sauvignon and Merlot grapes and wines according to their anthocyanic composition[J]. *European Food Research and Technology*, 2007, 225(1): 111–117.
- [18] OTTENEDER H, MARX R, ZIMMER M. Analysis of the anthocyanin composition of Cabernet Sauvignon and Portugieser wines provides an objective assessment of the grape varieties[J]. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 2008, 10(1): 3–7.
- [19] MONAGAS M, NÚÑEZ V, BARTOLOMÉ B, GÓMEZ-CORDOVÉS C. Anthocyanin-derived pigments in Graciano, Tempranillo, and Cabernet Sauvignon wines produced in Spain[J]. *American Journal of Enology and Viticulture*, 2003, 54(3): 163–169.
- [20] NÚÑEZ V, MONAGAS M, GÓMEZ-CORDOVÉS M C, BARTOLOMÉ B. *Vitis vinifera* L. cv. Graciano grapes characterized by its anthocyanin profile[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2004, 31(1): 69–79.
- [21] DIMITROVSKA M, BOCEVSKA M, DIMITROVSKI D, MURKOVIC M. Anthocyanin composition of Vranec, Cabernet Sauvignon, Merlot and Pinot Noir grapes as indicator of their varietal differentiation[J]. *European Food Research and Technology*, 2011, 232(4): 591–600.
- [22] HE J J, LIU Y X, PAN Q H, CUI X Y, DUAN C Q. Different anthocyanin profiles of the skin and the pulp of Yan73 (Muscat Hamburg × Alicante Bouschet) grape berries[J]. *Molecules*, 2010, 15(3): 1141–1153.
- [23] ORTEGA-REGULES A, ROMERO-CASCALES I, LÓPEZ-ROCA J M, ROS-GARCÍA J M, GÓMEZ-PLAZA E. Anthocyanin fingerprint of grapes: environmental and genetic variations [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2010, 86(10): 1460–1467.
- [24] 李小龙,张振文. 不同酿酒葡萄品种果实成熟过程中花色苷含量变化[J]. *北方园艺*, 2014(22): 13–17. LI Xiaolong, ZHANG Zhenwen. Change of anthocyanins in different *Vitis vinifera* varieties during ripening [J]. *Northern Horticulture*, 2014(22): 13–17.
- [25] FIGUEIREDO- GONZÁLEZ M, MARTÍNEZ- CARBALLO E, CANCHO-GRANDE B, SANTIAGO J L, MARTÍNEZ M C, SIMAL-GÁNDARA J. Pattern recognition of three *Vitis vinifera* L. red grapes varieties based on anthocyanin and flavonol profiles, with correlations between their biosynthesis pathways[J]. *Food Chemistry*, 2012, 130(1): 9–19.
- [26] REVILLA E, GARCÍA-BENEYTEZ E, LÓPEZ J, CABELLO F. Anthocyanin pattern of several red grape cultivars and single-cultivar young wines[J]. *Acta Alimentaria*, 2013, 42(1): 23–35.