

# **Evolución de los compuestos fenólicos durante el envero y la maduración en la DO Tarragona**

Josep Valls, Miriam Lampreave, Montse Nadal\*, Lluís Arola

Unitat d'Enologia del Centre de Referència en Tecnologia d'Aliments de la Generalitat de Catalunya. Dept. de Bioquímica i Biotecnologia. Facultat d'Enologia de Tarragona, Universitat Rovira i Virgili. C. Ramón y Cajal, 70, 43005 Tarragona. \*email:mnrj@astor.urv.es

## **ABSTRACT**

La evolución de los contenidos en las pieles de compuestos fenólicos (fenólicos totales, antocianos totales, antocianos individuales por HPLC, catequinas y proantocianidoles) a lo largo del envero y maduración han sido analizados en cepas de 7 años en 2 variedades, Cabernet Sauvignon y Tempranillo, en una zona correspondiente a la DO Tarragona. Asimismo, se efectuaron los análisis estándar (OIV) y de color para caracterizar los vinos obtenidos.

Los resultados muestran que la variedad Cabernet Sauvignon presenta una producción de antocianos por peso de baya superior a la que se obtiene con la variedad Tempranillo, a pesar que los niveles en compuestos fenólicos totales son similares para ambas. Los niveles de catequinas y proantocianidinas son asimismo similares. Los análisis por HPLC muestran que ambas variedades presentan como antocianidina mayoritaria la malvidina durante toda la evolución. Sin embargo, hay diferencias notables en cuanto a la proporción de derivados acilados y al predominio del agente acilante (cumárico o acético).

En cuanto a los resultados de los análisis de los vinos, la variedad Cabernet Sauvignon produce vinos que alcanzan un grado alcohólico más elevado que Tempranillo. Los compuestos fenólicos y los antocianos se presentan en concentraciones más elevadas en Cabernet. Los rendimientos de cosecha indican mayores volúmenes en Tempranillo, variedad de racimo más grande que Cabernet Sauvignon. Si se considera el contenido en compuestos fenólicos alcanzado en Cabernet Sauvignon y se compara con resultados procedentes de otra zona vitícola con características edafoclimáticas distintas se observan diferencias. Debe destacarse el efecto del mesoclima en Tarragona, más lluvioso en verano, que conduce a producciones demasiado elevadas para conseguir una mayor concentración tánica: las condiciones climáticas durante el período estival en Tarragona no permiten alcanzar el contenido máximo en polifenoles.

## **Introducción**

Las condiciones del medio físico son factores determinantes del rendimiento de la cosecha y de la calidad de la uva. Entre ellas, las más importantes y en clima mediterráneo son las que determinan el vigor de la planta y el régimen de precipitaciones que influyen en el crecimiento y desarrollo de la planta y la evolución de los compuestos de calidad en la baya durante la maduración de la uva.

En la DO Tarragona abundan los suelos profundos con mediano drenaje y poca limitación en la alimentación hídrica. En relación con el clima, destacan las temperaturas suaves y las escasas precipitaciones estivales, aunque ocasionalmente se registran algunas de consideración poco antes de la vendimia. Estas características mesoclimáticas van a determinar la composición de la uva y su destino en vinificación.

Los compuestos fenólicos en vinos tintos son de vital importancia con relación al color y estructura que les confieren. La síntesis de estos compuestos en la planta se inicia en el envero y se prolonga durante la maduración de la uva hasta la vendimia. El contenido total de antocianos aumenta durante la maduración y su acumulación empieza alrededor de una semana después de la de los azúcares. Su evolución se puede separar en 3 fases: primero presentan un ligero incremento, seguido de un

aumento rápido para finalmente llegar a un periodo de estabilización (Jordao et al., 1998). Su evolución a lo largo del envero y la maduración está influida por la viña, el suelo, las condiciones climáticas y las prácticas de cultivo (Fernández-López et al., 1992). Además, debe resaltarse el papel de la variedad, de la cual depende el contenido total de polifenoles en las uvas maduras al final de la maduración (González-SanJosé et al., 1990).

En el caso de los antocianos, las diversas posibilidades de esterificación del azúcar glicosilante tienen un efecto particularmente determinante sobre la estabilidad de la molécula y su capacidad colorante. La variabilidad engendrada por esta diversidad de estructuras y la coexistencia de estas diferentes moléculas en una misma planta pueden permitir, mediante su análisis cuantitativo y cualitativo, caracterizar diferentes especies de *Vitis* (Hebrero et al., 1989).

Los análisis de antocianos efectuados mediante HPLC permiten observar con precisión los cambios en la distribución de los pigmentos durante la maduración y comparar los comportamientos de diferentes variedades.

Las catequinas y sus formas polimerizadas (proantocianidoles) son parcialmente responsables de las características organolépticas de uvas y vinos como resultado de sus propiedades tánicas, que dependen de la estructura y su grado de polimerización (Freitas et al.; 1998).

## **Materiales y métodos**

El estudio de la evolución de los compuestos fenólicos a lo largo del envero hasta la cosecha se ha realizado en 2 variedades, Cabernet Sauvignon y Tempranillo, cultivadas en la finca experimental Mas dels Frares de la Universitat Rovira i Virgili, correspondiente a la DO Tarragona, durante la campaña del año 98. Las cepas de 7 años se hallan distribuidas en 3 y 4 bloques de repeticiones para Tempranillo y Cabernet Sauvignon, respectivamente. De una muestra de 100 bayas al azar recolectadas durante el envero y la vendimia se seleccionan las bayas enveradas, se separan las pieles, se trituran con nitrógeno líquido y se guardan a -20°C hasta el momento de la extracción.

La extracción de los compuestos fenólicos se efectúa con etanol absoluto acidulado al 1% con ácido fórmico. El extracto se evapora hasta sequedad en rotavapor, y el residuo seco obtenido se redisuelve en una solución de metanol al 50% acidulada al 1% con ácido fórmico. El contenido en compuestos fenólicos totales se obtiene a partir de la lectura del valor de absorbancia a 280 nm. La determinación de antocianos totales se realiza mediante la lectura de absorbancia a 535 nm, utilizando el coeficiente de extinción molar de la malvidina-3-glucósido para expresar los resultados. Para la separación por HPLC de los antocianos individuales se utiliza una columna C18 con control de temperatura a 40°C en un sistema de gradiente de los solventes A (agua: ácido fórmico, 90:10) y B (metanol: agua: ácido fórmico, 45:45:10), y la detección se efectúa mediante la monitorización de la absorbancia a 535 nm. Los picos son identificados según su tiempo de retención. Para el análisis de catequinas y proantocianidoles se aplica el ensayo de la vainillina (Sun et al., 1998).

El vino se caracterizó mediante los análisis químicos estándar (OIV, 1990). Los estudios de color (intensidad y matiz colorante) se realizan a partir de las lecturas de absorbancia a 280, 420, 520 y 620 nm.

## **Resultados y discusión**

El envero tiene lugar en la variedad más precoz, el Tempranillo, el día 6 de Julio, precediendo dos semanas a la variedad Cabernet Sauvignon. Los resultados correspondientes al porcentaje de bayas enveradas, recogidos en la tabla 1, muestran que la duración del período de envero es más breve para la variedad Cabernet Sauvignon, lo que se traducirá en una mayor velocidad de acumulación de compuestos fenólicos durante el envero. En 26 días, más del 90% de las bayas de la variedad Cabernet Sauvignon alcanzan la coloración antociánica, mientras que en Tempranillo son necesarios 40 días.

Tabla 1. Días de muestreo y porcentaje de bayas enveradas.

Tempranillo			Cabernet Sauvignon		
día de muestreo	fecha	porcentaje de envero (%)	día de muestreo	fecha	porcentaje de envero (%)
1	6/7	1	1	20-7	1
11	16/7	20	4	23-7	8
18	23/7	54	11	30-7	45
25	30/7	75	18	6-8	70
32	6/8	81	26	14-8	92
40	14/8	95	59	16-9	100 v
60	3/9	100 v			

v corresponde a la fecha de vendimia

A continuación se recogen las gráficas correspondientes a la evolución del contenido en fenólicos totales, antocianos y catequinas para las dos variedades estudiadas, Tempranillo y Cabernet Sauvignon (figuras 1 y 2). En la evolución de la síntesis de compuestos fenólicos en Tempranillo se observan tres etapas: en el primer período una lenta acumulación, seguida de un importante aumento de la velocidad de síntesis en una segunda fase, y una tercera a partir de la cual cesa el incremento en concentración de polifenoles al final del período de maduración. En Cabernet Sauvignon es rápido en un principio y progresivo a lo largo de envero y maduración, disminuyendo ligeramente la velocidad de acumulación en la etapa cercana a la vendimia. Este comportamiento responde a la síntesis de antocianos como puede observarse en los gráficos antes mencionados. Las catequinas se sintetizan a una mayor velocidad en Cabernet Sauvignon llegando a alcanzar el máximo en el envero. En Tempranillo, en cambio, el aumento es progresivo hasta la etapa cercana a la vendimia, en la que disminuye ligeramente. En las condiciones edafoclimáticas de Tarragona, el contenido final de compuestos fenólicos no difiere entre las dos variedades analizadas, aunque sí se presentan diferencias notables en antocianos a favor de Cabernet Sauvignon, que se traducen en un aumento de color de los vinos.

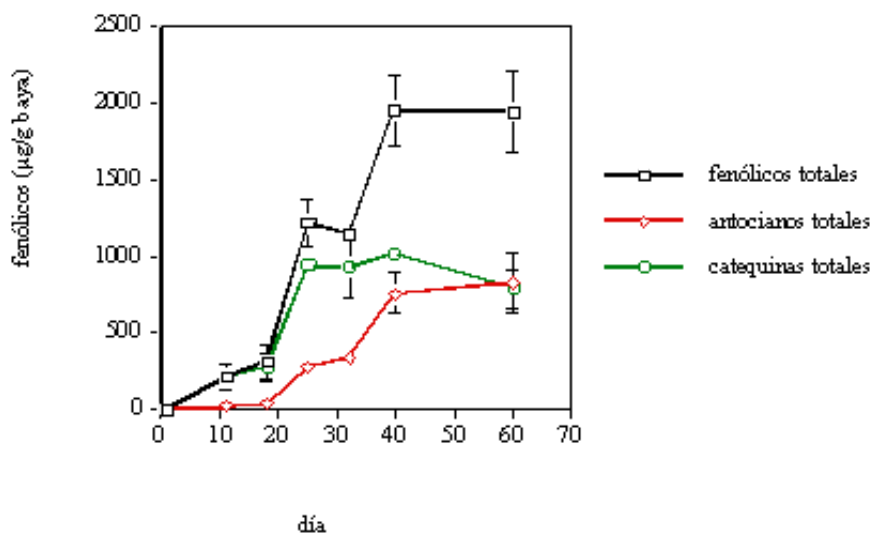
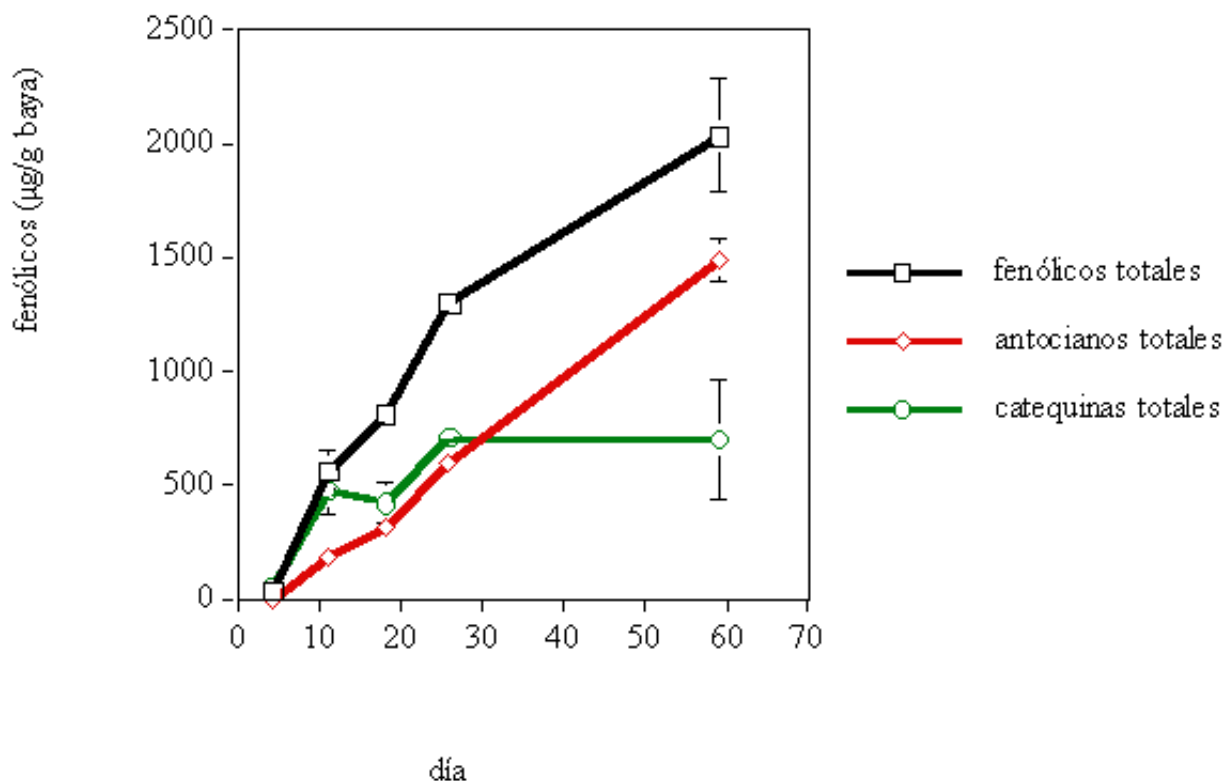
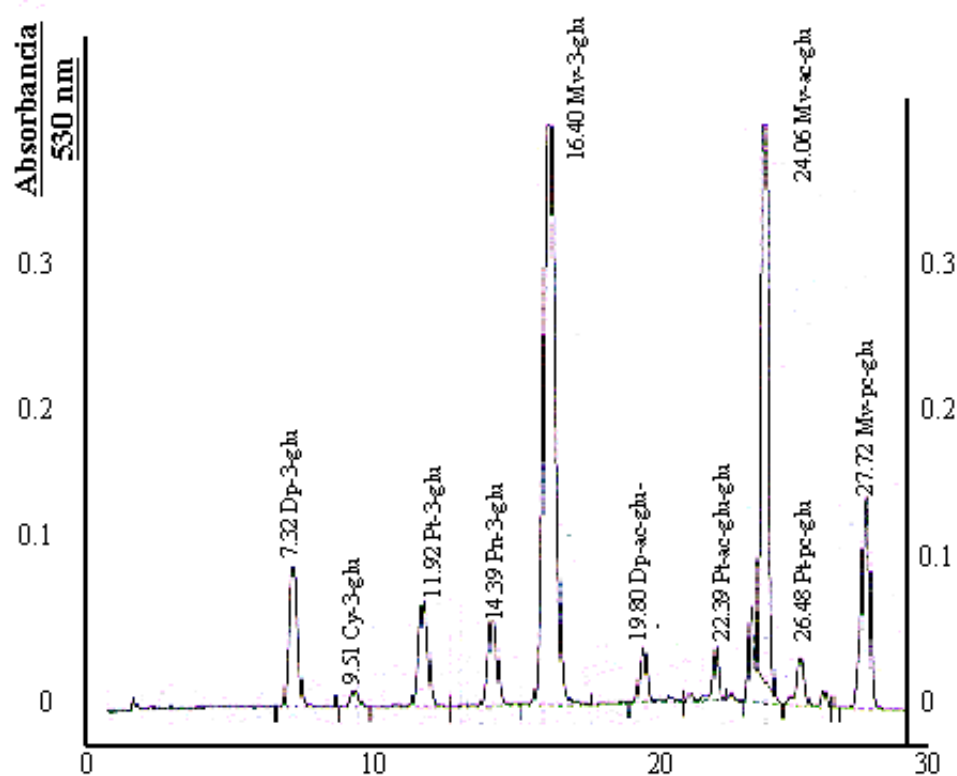
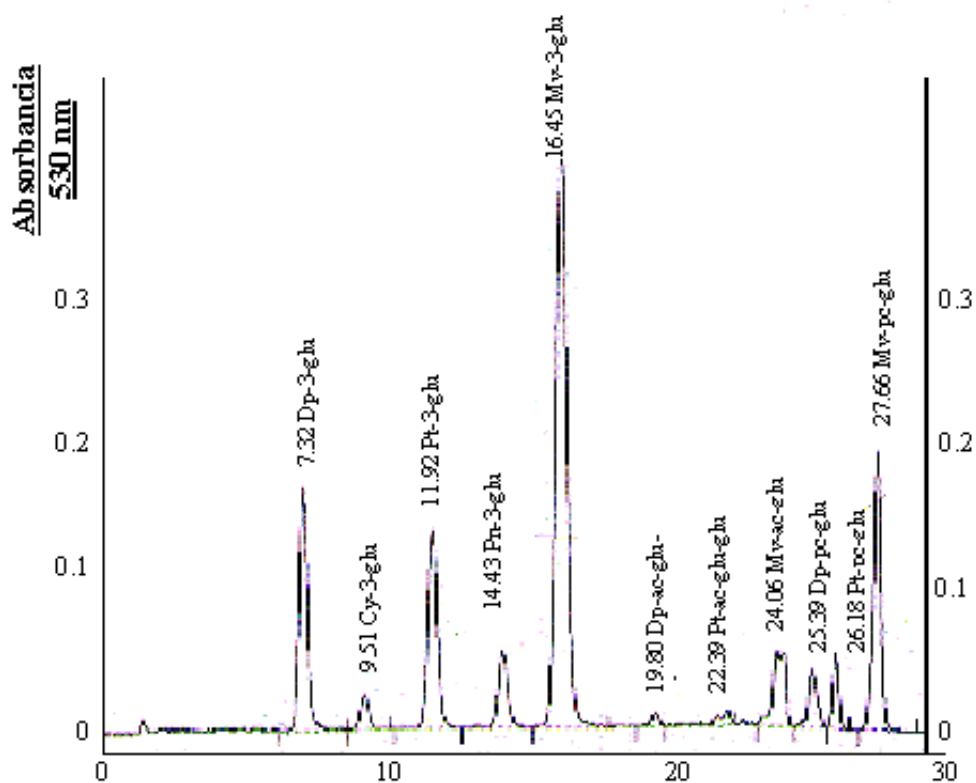


Figura 1. Contenido en compuestos fenólicos totales, antocianos y catequinas. Tempranillo.



**Figura 2.** Contenido en fenólicos totales, antocianos y catequinas. Cabernet Sauvignon.

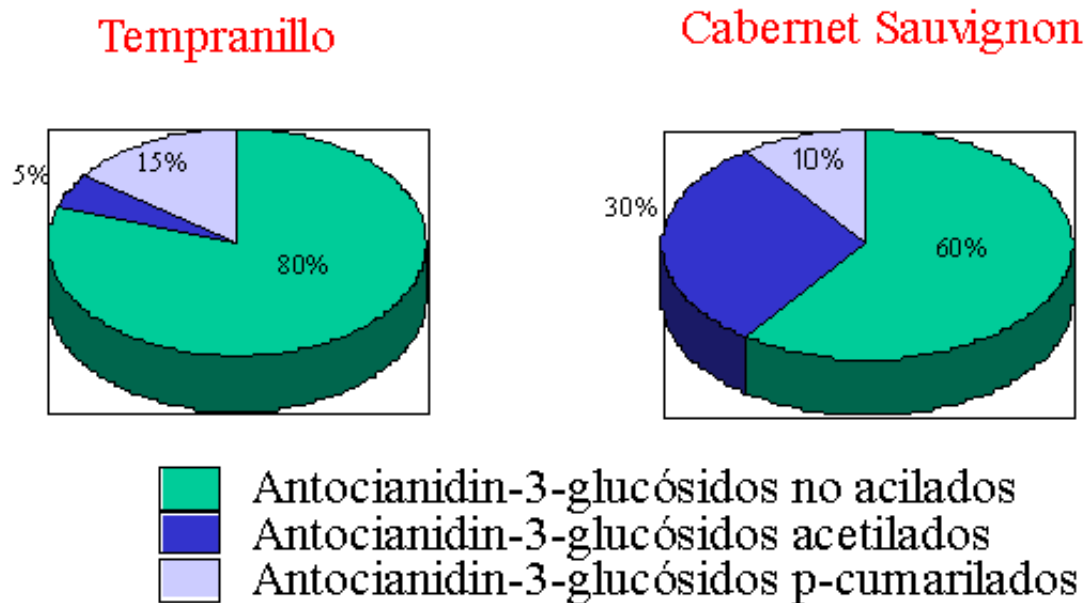
En la figura 3 se presentan los resultados de los cromatogramas obtenidos por HPLC de los antocianos en la piel de la uva. El tiempo de retención está fuertemente influido por la presencia y características del grupo acilante; así, a menores tiempos de retención eluyen los antocianos no acilados, posteriormente los acetilados y finalmente los que presentan el ácido cumárico como agente acilante. En cuanto a la influencia de las antocianidinas en la separación, el tiempo de retención aumenta con el número de grupos metoxi, mientras que disminuye con un mayor número de grupos hidroxilo del anillo aromático no perteneciente al anillo bencénico. Así, el orden que se sigue es: Delfinidina (no metilada, 3 grupos hidroxilo); Cianidina (no metilada, 2 grupos hidroxilo); Petunidina (1 grupo metilo; 2 grupos hidroxilo); Peonidina (1 grupo metilo, 1 grupo hidroxilo) y malvidina (2 grupos metilo).



**Figura 3.** Cromatogramas correspondientes al análisis de antocianos para las variedades Tempranillo (a) y Cabernet Sauvignon (b). Dp = delphinidina; Cy = cianidina; Pt = petunidina; Pn = peonidina; Mv = malvidina; glu = glucósido; ac = acetil; pc = p-cumaril

Ambas variedades presentan como antocianidina mayoritaria la malvidina, como sucede con la mayoría de variedades de vino de mesa. Sin embargo, hay diferencias notables en cuanto a la proporción de derivados acilados y al predominio del agente acilante, como se recoge en la figura 4. Los derivados acilados se hallan en concentraciones relativas más elevadas en Cabernet Sauvignon, y entre ellos presentan una preponderancia de los derivados acetilados, mientras que en Tempranillo,

cuyos niveles de derivados acilados son menores, predominan los derivados con el ácido cumárico como acilante. Esta mayor proporción de derivados acilados en Cabernet Sauvignon puede estar relacionada con una mayor capacidad para el envejecimiento por presentar una mayor estabilidad de la molécula.



**Figura 4.** Proporciones relativas de antocianos no acilados y acilados (derivados acetilados y p-cumarilados) presentes en las pieles de las bayas de las variedades Tempranillo y Cabernet Sauvignon correspondientes a la vendimia.

Los resultados de los análisis de los vinos revelan las diferencias entre las variedades en cuanto el mayor grado alcohólico y compuestos fenólicos ( $A_{280}$  y intensidad colorante) que alcanzan los vinos de Cabernet frente a los de Tempranillo (tabla 2). El mayor peso de los racimos y producción por cepa del Tempranillo explica los resultados de elevados rendimientos de esta variedad.

Al compararse los resultados de los análisis de los vinos de la DO Tarragona con los de otras regiones vitícolas de características edafoclimáticas distintas se observan diferencias importantes. En la comarca del Priorato, por ejemplo, en el año 1998 se obtienen absorbancias a 280 de 72 en Cabernet Sauvignon, prácticamente el doble que en Tarragona. Además, en el grado alcohólico se observan diferencias de 1,7 grados en el mismo sentido. La producción por hectárea en emparrado varía ligeramente, siendo de unos 9800 kg en Priorato mientras que en Tarragona alcanza cerca de 12030 kg.

Con relación al Tempranillo y resultado de diversas experiencias realizadas en Rioja, se encuentran valores más elevados en compuestos fenólicos totales según la absorbancia a 280: entre 39 y 44 en Valdegón y entre 50 - 57 en Alfaro y un grado alcohólico de 12.8 (García Escudero et al., 1991 y 1996). La producción por planta es algo menor en Rioja (3,98 kg/cepa) que en Tarragona (4,4 kg/cepa).

**Tabla 2. Rendimiento de la cosecha y análisis de los vinos de Tempranillo y Cabernet Sauvignon. 1998**

	Tempranillo	Cabernet Sauvignon
Rendimiento (kg/ha)	13024	12030
Grado alcohólico % vol	11,72± 0,23	12,61± 0,14

pH	3,91± 0,02	3,69± 0,07
Acidez total (g/l ác. tartárico)	6,74± 0,01	7,80± 0,25
A <sub>280</sub>	35,87± 1,62	40,28± 3,2
Intensidad Colorante (IC)	6,80± 0,60	12,1± 0,98
Matiz Colorante (T)	79,26± 2,1	72,1± 3,5

## Conclusiones

Los valores en compuestos fenólicos totales de las variedades Tempranillo y Cabernet Sauvignon cultivadas en la DO Tarragona presentan pocas diferencias entre ellas, siendo en cambio notable el mayor contenido en antocianos totales en Cabernet Sauvignon.

El efecto del mesoclima en Tarragona condiciona la maduración y acumulación de azúcares y polifenoles en la uva. La repartición de las lluvias y tipo de suelo, más lluvioso en verano y de mayor fertilidad que en otras situaciones vitícolas, repercute en la acumulación de dichos compuestos, lo que conduce a la obtención de vinos de menor concentración. Frente a los resultados observados, el destino enológico para Tempranillo en esta región sería la producción de vinos tintos jóvenes, aromáticos y ligeros, mientras que en Cabernet Sauvignon, variedad más plástica que Tempranillo y, aún a pesar de no alcanzarse los niveles de compuestos fenólicos y grado del rango propio de la variedad como en otras regiones (Priorato), sería apto para la producción de un tinto de crianza media.

En cuanto a los perfiles de antocianos de las pieles de ambas variedades, la utilización de la metodología de HPLC permite establecer las diferencias en cuanto a la composición y naturaleza de estos antocianos, de forma que revela que en Cabernet Sauvignon hay una mayor proporción de los derivados acilados y que, en cuanto a los agentes de acilación que presentan, en Cabernet Sauvignon predominan los derivados acetilados, mientras que en Tempranillo son preponderantes los derivados del ácido p-cumárico.

## Agradecimientos

El presente trabajo ha sido realizado con el apoyo del Comissionat per a Universitats i Recerca del Departament de Presidència de la Generalitat de Catalunya, mediante una beca predoctoral para la formación del personal investigador (FI/FIAP 2000); y financiado por el proyecto ALI 98-0534 del Plan Nacional CICYT (España).

## Bibliografía

Argillier, J. P. (1989). Interdépendance des facteurs de la qualité: les trois commandements. Ed. Chambre d'Agriculture de l'Hérault. Montpellier Cedex.

Cacho, J; Fernández, P; Ferreira, V.; Castells, J.E. (1992) Evolution of five anthocyanidin-3-

glucosides in the skin of Tempranillo, Moristel and Garnacha grape varieties and influence of climatological variables. *Am. J. Enol. Vitic.*, vol 43, n°3, 244-248

Champagnol (1984) *Elements de physiologie de la vigne et de viticulture generale.*

De Freitas; V.A.P; Glories, Y; Bourgeois, G; Vitry, C. (1998) Characterisation of oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds by liquid secondary ion mass spectrometry. *Phytochemistry*, vol 49, n°5, 1435-1441

Fernández-López, A; Hidalgo, V; Almela, L; López Roca, J.M. (1992) Quantitative changes in anthocyanin pigments of *Vitis vinifera* cv Monastrell during maturation. *J Sci Food Agric*, 58, 153-155

García Escudero, D.; Santamaría, P.; López, R.; Palacios, I Aplicación de dosis moderadas de agua en el proceso de maduración del cv. Tempranillo en Rioja. *Vitivinicultura*, 2, 1: 30-34 (1991)

González-SanJosé; M.L.; Barron; L.J.R.; Díez, C (1990) Evolution of anthocyanins during maturation of tempranillo grape variety (*Vitis vinifera*) using polynomial regression models. *J. Sci. Food Agric*, 51, 337-343

Hebrero; Garcia-Rodriguez; Santos-Buelga; Rivas-Gonzalo (1989). Analysis of anthocyanins by high performance liquid chromatography-diode array spectroscopy in a hybrid grape variety (*Vitis vinifera* X *Vitis berlandieri*41B) *Am. J. Enol. Vitic*, vol 40, n°4

Jordão, A. M; Ricardo da Silva; J.M.; Laureano; O. (1998) Evolution of anthocyanins during grape maturation of two varieties (*Vitis vinifera* L.), Castelão Francês and Toriga Francesa. *Vitis*, 37 (2), 93-94

O.I.V. (1990) *Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts*, OIV, Paris.

Sun; Ricardo da Silva; Spranger (1998) Critical factors of vanillin assay for catechins and proanthocyanidins. *J. Agric. Food Chem.* 1998; 46, 4267-4274