

**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS
ESCUELA DE AGRONOMÍA**

**EFFECTO SOBRE LA COPIGMENTACIÓN EN MEZCLAS DE VINOS DE LAS
VARIEDADES CARMÉNÈRE CON PINOT NOIR Y SYRAH CON SAUVIGNON
BLANC.**

ÁLVARO RODRIGO GARRIDO JEREZ

**SANTIAGO-CHILE
2006**

**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS
ESCUELA DE AGRONOMÍA**

**EFFECTO SOBRE LA COPIGMENTACIÓN EN MEZCLAS DE VINOS DE LAS
VARIEDADES CARMÉNÈRE CON PINOT NOIR Y SYRAH CON SAUVIGNON
BLANC.**

**EFFECT OVER THE COPIGMENTATION IN WINE BLENDS OF CARMÉNÈRE
WITH PINOT NOIR AND SHIRAZ WITH SAUVIGNON BLANC.**

ÁLVARO RODRIGO GARRIDO JEREZ

**SANTIAGO-CHILE
2006**

AGRADECIMIENTOS

Si pudiera nombrar a todas las personas a las cuales tengo que agradecer, tendría que escribir una nueva memoria de agradecimientos, pero trataré de ser lo más ecuánime y que nadie quede fuera.

A Paula por su infinito amor, entendimiento y apoyo en todo momento desde que estamos juntos y a mi hijo Pascal que me da la fuerza para seguir luchando en ésta vida.

A mi familia, empezando por mi Madre, que sin duda es un artífice de este trabajo y por su cariño y amor incondicional; a mi Padre, que con su vida ermitaña me acompaña, a mis hermanos, Pao, Eve, Pato, que se preocupan y ocupan de su hermano menor.

A mi tía Zoila y al tío Vicho, que me han dado su afecto y me han cobijado desde niño, a mis primos Vicho y Majo, que son unos pasteles.

Al tío Toño, que siempre esta para dar un gran empujón al que se lo pida.

A mi suegra, la cual me levanto cuando comencé a flaquear en esta tarea, al Leo y Nico, que sin duda me han transmitido un gran cariño.

A todos lo que hicieron posible éste trabajo; Álvaro Peña, más que profesor guía, es un amigo, Laly, que siempre me de buen humor me recibió en su laboratorio, al personal del Departamento de Agroindustria y Enología, y a los académicos que me formaron como profesional.

Al profesor Fernando Zamora de España, que desinteresadamente me envió material y me ordeno en varios temas de este trabajo.

A mis amigos, compañeros de locuras, a los cuales nombraré no por orden de importancia, Mito, Pana, Che, kiko, Lucho, Jorge, Mario, Benja, Tiby, Lolo, Rossa, Miguel, Gabriel, Chelo, David, Ale, Jano, Sole, etc...sí alguno quedo fuera de la lista, mis infinitas disculpas.

**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS
ESCUELA DE AGRONOMÍA**

**EFFECTO SOBRE LA COPIGMENTACIÓN EN MEZCLAS DE VINOS DE LAS
VARIETADES CARMÉNÈRE CON PINOT NOIR Y SYRAH CON SAUVIGNON
BLANC.**

Memoria para optar al Título
Profesional de Ingeniero Agrónomo
Mención: Enología y Vitivinicultura

ÁLVARO RODRIGO GARRIDO JEREZ

	Calificaciones
Profesor Guía	
Álvaro Peña N. Dr. Ingeniero Agrónomo - Enólogo	7.0
Profesores Evaluadores	
Eduardo Loyola M. Dr. Ingeniero Agrónomo – Enólogo	6.7
Maria Luisa Tapia F. Magister Ingeniero Agrónomo	6.0

SANTIAGO-CHILE
2006

INDICE

RESUMEN	1
Palabras claves	1
ABSTRAC	2
Keywords	2
INTRODUCCION	3
Hipótesis	4
Objetivo	4
MATERIALES Y METODO	5
Lugar de estudio	5
Materiales	5
Método	6
Procedimiento	6
Determinaciones analíticas	7
Análisis básicos	7
Análisis de polifenoles	7
Análisis por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC).	7
Análisis de Copigmentación	8
Determinación de coordenadas cromáticas y espacio CIEL*a*b*	9

Diseño experimental y análisis estadístico	10
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	11
Análisis básicos correspondientes a ambos ensayos	11
pH	11
Acidez total	12
Anhídrido sulfuroso libre y total	13
Análisis de la composición fenólica correspondientes a los ensayos 1 y 2	16
Antocianos totales	16
Fenoles totales	18
Análisis de copigmentación, intensidad colorante y matiz	19
Copigmentación	19
Intensidad colorante	23
Matiz	24
Coordenadas cromáticas CIEL*a*b*	25
Coordenadas esféricas	28
Análisis pormenorizado de compuestos fenólicos de bajo peso molecular	31
Compuestos fenólicos no flavonoides: ácidos benzoicos	32
Compuestos fenólicos no flavonoides: ácidos cinámicos	33
Compuestos fenólicos flavonoides: flavanoles	35
Compuestos fenólicos flavonoides: flavonoles	38
Análisis del perfil antocianico de las mezclas de vinos	40

CONCLUSIONES 46

BIBLIOGRAFIA 47

RESUMEN

El presente estudio tuvo por objetivo establecer el efecto sobre el color del vino tinto dado por el fenómeno de copigmentación, basándose en que las mezclas de vinos contribuyen a dicho fenómeno y por ende a la estabilidad del color.

Para alcanzar dicho objetivo, se determinaron y compararon distintos parámetros físicos y químicos de mezclas de vinos de la vendimia 2005 provenientes del valle del Maipo. En términos concretos, se realizaron dos ensayos independientes entre sí. El ensayo 1 consistió en estudiar el fenómeno de copigmentación en una mezcla de vinos de las variedades Syrah con Sauvignon blanc y el ensayo 2, en una mezcla de vinos de las variedades Carménère con Pinot noir, ambos en distintos porcentajes.

Las mezclas de vinos fueron sometidas a análisis básicos, donde se midió acidez total, pH y anhídrido sulfuroso libre y total. Los análisis específicos fueron fenoles totales, antocianos totales, intensidad colorante, matiz, copigmentación (contribución porcentual al color) y coordenadas cromáticas, todos los cuales se midieron a través de espectrofotometría.

Para la determinación de compuestos fenólicos de bajo peso molecular y perfil antociánico se utilizó cromatografía líquida de alta eficacia, acoplada a un detector de fotodiodos alineados (HPLC-DAD).

Con respecto a los resultados obtenidos, se pudo apreciar que el efecto sobre el color producto de la copigmentación para el ensayo 1, en los tratamientos en los cuales la adición de la variedad Sauvignon blanc fue de un 6, 8 y 10% al vino Syrah, fue en promedio de un 10%. En el ensayo 2, en los tratamientos donde la variedad Carménère corresponde a un 50, 60 y 70 % del total de la mezcla con Pinot noir, el aporte sobre el color fue de un 18%, lo que afecta de manera positiva la intensidad y estabilidad de la materia colorante.

Los análisis de compuestos fenólicos de bajo peso molecular, mostraron diferencias significativas en algunos tratamientos de ambos ensayos, donde la rutina actuó como principal copigmento en este estudio.

Finalmente, el perfil antociánico demostró que el mayor compuesto responsable del color en los vinos tintos es la malvidina y sus derivados.

Palabras claves

Mezclas de vinos
Copigmentación
Espectrofotometría
HPLC- DAD

ABSTRACT

The following study had as objective to evaluate the effects in color of red wine considering the copigmentation phenomenon based in the fact that the blends of different wines contributes to the copigmentation of the anthocyanins and because of these, to the stabilization of color.

To achieve this objective, it was determined and compared different analytic parameters of the different blends of the vintage of 2005 from the Maipo valley. According to accomplish the proposed objectives two trials were designed. The first one was conformed by blends from Syrah and Sauvignon blanc cultivars, and the second from Carménère and Pinot noir, both of them with different proportions.

The different blends were submitted to the basic analysis of wine, considering total acidity, pH, and sulphurous total and free anhydride. Also were measured total phenols and anthocyanins, color intensity, color hue, copigmentation (percentual contribution to color) and chromatic coordinates, all of them measured by spectrophotometric tests.

The determination of phenolic compounds of low molecular weight and anthocyanic profile measurements were carried out by high performance liquid chromatography coupled to a photodiodes array detector (HPLC-DAD).

The results obtained show the effects in the color by the copigmentation phenomenon in trial 1, specifically in treatments where the addition of Sauvignon blanc was in order of 6, 8 and 10 % to the Syrah wine were the effects was an average of 10 %. In trial 2, where the Carménère wine was 50, 60 and 70 % of the blend with Pinot noir wine the contribution over the color was an 18%, which affects in a good way to the intensity and stability of colouring compounds.

The analysis of low molecular weight phenolic compounds indicate significant differences in some of the treatments of both trials, where rutin was the main copigment in this study.

Finally the anthocyanic profile indicates that the compound with more importance in red wines is malvidin and all its derivatives.

Keywords

Blend wines
Copigmentation
Spectrophotometric
HPLC-DAD

INTRODUCCIÓN

El color del vino tinto, depende principalmente de su concentración de antocianos. Sin embargo, otros factores como el pH, la concentración de anhídrido sulfuroso libre, y la presencia de otros compuestos fenólicos ejercen también una gran influencia (Glories, 1984, citado por Zamora 2003a).

Los compuestos primarios responsables del color rojo son los antocianos, metabolitos secundarios de las plantas que se almacenan en el hollejo (epidermis) de las uvas tintas durante su maduración en forma de glucósidos. Estos compuestos, en el caso de *Vitis vinifera*, son malvidina, petunidina, delfinidina, peonidina, cianidina, estando todos glucosilados. De ellos, la malvidina –3– glucósido es la que se encuentra en mayor proporción en las uvas, por lo que es la principal responsable del color del vino tinto (Cacho, 2003).

En una disolución hidroalcohólica como el vino los antocianos se encuentran en diversas formas y su equilibrio depende del pH. A pH muy bajos sólo los cationes flavilio poseen color rojo, por lo que al pH del vino (3,2-4,0) la mayoría de los antocianos se encuentran en formas incoloras o débilmente coloreadas. El vino tinto tiene un pH comprendido entre 3 y 4 por lo que, según lo anterior, habría un equilibrio entre las sustancias rojas, las incoloras y las azules. Cuanto más ácido sea el vino tanto más intenso y predominante será el color rojo y cuanto menos, tanto más predominará el color azul. Según esto la mayoría de los vinos tintos deberían ser azules, cosa que, evidentemente no sucede (Cacho, 2003).

Básicamente hay dos fenómenos que modifican las reglas que este equilibrio establece. Por una parte, están las combinaciones entre antocianos y taninos y, por otro lado, el fenómeno de la copigmentación. Ambos fenómenos modifican la intensidad, la tonalidad y la estabilidad del color del vino (Zamora, 2003a).

La copigmentación es un equilibrio que implica la asociación preferencial y no covalente de las formas coloreadas de los antocianos con un grupo de componentes, fenólicos o no, que se denominan copigmentos, para formar complejos de apilamiento vertical o tipo “sándwich”. Su unión se mantiene por enlaces de baja energía, de tipo Van der Waals, y su estabilidad se debe a la presencia de la glucosa del antociano y a su disposición espacial hacia el exterior, que hace que forme una barrera capaz de formar enlaces de puente de hidrógeno que impiden que las moléculas de agua del medio alcancen al antociano, lo hidraten y lo decoloren. De esta forma se explica la estabilidad del color en los vinos tintos jóvenes y su coloración púrpura (Cacho, 2003).

Como copigmentos pueden actuar sustancias muy distintas, tales como polisacáridos, ácidos orgánicos, aminoácidos, ácidos fenólicos y sobre todo flavanoles. Su único requisito es que deben poseer o adoptar una configuración plana para poder asociarse con los antocianos. Los copigmentos que están en el mosto, tienen poco efecto en la formación de

las complejos, mientras los que se encuentran en los hollejos (epidermis) de las uvas determinan el impacto de la copigmentación (Boulton, 2001).

Este fenómeno de interacción molecular es bastante frecuente entre polifenoles que poseen bastante sensibilidad, no sólo a la naturaleza y concentración de pigmento y copigmento, sino también a la temperatura, pH y la composición del medio en el que tiene lugar. En el vino tinto ha comenzado a prestarse mayor atención a este proceso, como fenómeno que podría contribuir a explicar la coloración en vinos tintos jóvenes y plantearse como una posible etapa que facilitaría posteriores procesos de condensación, responsables del cambio de color que se produce en los tintos envejecidos (Rivas *et al.*, 2003).

Según Zamora (2003a), la copigmentación también podría explicar una práctica habitual en zonas vitivinícolas de amplia tradición consistente en añadir algo de uva blanca a la uva tinta. Tal es así en ciertas zonas de Italia donde se suele añadir una pequeña proporción de vino Trebiano o de Malvasia al Sangiovese, o en Hermitage donde el Viognier (variedad blanca) acompaña al Syrah en muchas cubas, o en la misma Rioja, donde se solía vinificar conjuntamente el Tempranillo con algo de Viura. Los elaboradores que aún realizan esta curiosa práctica sostienen que el vino adquiere un mejor color y probablemente sea cierto. A pesar de que la uva blanca no aporta antocianos, sí que puede aportar algunos copigmentos que refuercen el color del vino tinto y compensen sobradamente el ligero efecto de dilución que su empleo implica.

Considerando todo lo anteriormente expuesto, este estudio tuvo por objetivo establecer el aporte al color del vino tinto dado por la copigmentación. Debido a la escasa información que existe en la literatura y la enorme relevancia que ha tomado este fenómeno, las interrogantes son variadas y poder establecer cual es la contribución real por copigmentación al color del vino, es de real importancia.

Hipótesis

La mezcla de vinos de las variedades en estudio contribuye a la copigmentación de los antocianos y por ende a la estabilidad del color.

Objetivo

Establecer el efecto al color, por copigmentación en mezcla de vinos de los cultivares Syrah con Sauvignon blanc, y Pinot noir con Carménère.

MATERIALES Y MÉTODO

Lugar del estudio

Los análisis básicos y específicos se realizaron en el Laboratorios de Cromatografía y en el laboratorio Oscar Garrido L. del Departamento de Agroindustria y Enología de la Facultad de Ciencias Agronómicas de la Universidad de Chile.

Materiales

El estudio se realizó con vinos aportados por la Viña Santa Inés de Martino de la vendimia 2005, del Valle del Maipo, de los cultivares, Syrah, Pinot noir y Carménère y vino del cultivar Sauvignon blanc aportado por Viña Santa Carolina, del Valle del Maipo. Ambas Viñas ubicadas en la región Metropolitana.

Las mediciones de compuestos fenólicos se realizaron con un espectrofotómetro Unicam Helios Gamma 9423 1000 E.

El equipo utilizado para la medición de compuestos fenólicos de bajo peso molecular correspondió a un Cromatógrafo de líquidos Merk Hitachi, modelo L-4200 UV-VIS Detector, L-600 Intelligent Pump y L-5052 Column Thermostat; la columna fue una Novapack C₁₈, de 300 mm de longitud y 4 µm de diámetro interno; para la separación de los diferentes compuestos fenólicos en el equipo, se utilizaron las siguientes fases móviles:

- Solvente A: 98% agua calidad HPLC, 2% ácido Acético.
- Solvente B: 78% agua calidad HPLC, 20 % Acetonitrilo, 2% ácido Acético.
- Solvente C: 100% Acetonitrilo.

Para la cuantificación de los compuestos de bajo peso molecular se empleó el método del estándar externo. Las concentraciones se determinaron mediante rectas de calibrado, calculadas para las diferentes sustancias patrones disponibles en el mercado (SIGMA, USA), empleando las mismas condiciones descritas para las muestras. Las rectas de calibrado utilizadas se obtuvieron a 280 nm para los compuestos de bajo peso molecular (Sepúlveda, 2001).

Para la cuantificación de los antocianos se utilizó el mismo equipo cromatógrafo Merk antes descrito, la recta de calibrado se calculó con clorhidrato de malvidina extra synthese (Lyon, Francia), con el fin de obtener la concentración de los compuestos identificados.

Método

Procedimiento.

Ensayo n° 1: Se mezclaron los vinos de las variedades Syrah y Sauvignon blanc en distintas proporciones, presentados en el Cuadro 1, poniéndolas en botellas de vidrio de 750 mL, las cuales fueron taponadas con tapón de corcho.

Cuadro 1. Contribución porcentual de las variedades a la mezcla de vinos

Tratamiento	Contribución porcentual de las variedades	
	Syrah	Sauvignon blanc
1	100	0
2	98	2
3	96	4
4	94	6
5	92	8
6	90	10

Ensayo n° 2: Se mezclaron los vinos de las variedades Carménère y Pinot noir en distintas proporciones, presentados en el Cuadro 2, poniéndolas en botellas de vidrio de 750 mL, las cuales fueron taponadas con tapón de corcho.

Cuadro 2. Contribución porcentual de las variedades a la mezcla de vinos

Tratamiento	Contribución porcentual de las variedades	
	Carménère	Pinot noir
1	100	0
2	90	10
3	80	20
4	70	30
5	60	40
6	50	50
7	40	60
8	30	70
9	20	80
10	10	90
11	0	100

Ambos ensayos una vez montados, se procedieron a guardar en una bodega durante un periodo de 3 semanas, siendo la condición de temperatura 18° C y una humedad relativa de 30%. Dada la importancia del anhídrido sulfuroso en la dinámica de los procesos de copigmentación, los vinos base antes de su mezcla fueron en ambos ensayos ajustados a 25 ppm. de SO₂ libre, siendo esta concentración un estándar que permite la evolución del vino sin que sufra problemas de oxidación y asepsia. El objetivo de este periodo fue promover bajo condiciones naturales el desarrollo de las reacciones químicas que dan como resultado el fenómeno de la copigmentación.

Determinaciones analíticas

Se realizaron las siguientes determinaciones a todas las muestras.

Análisis básicos

- Acidez total (titulación) y pH (potenciometría) (recopilados por Bordea y Scarpa, 1998).
- Anhídrido sulfuroso libre y total (titulación) (recopilados por Bordea y Scarpa, 1998).

Análisis de polifenoles

Los siguientes análisis se realizaron en un espectrofotómetro Unicam Helios Gamma 9423 1000 E.

- Fenoles totales: mediante análisis a D.O. 280 nm (García-Barceló, 1990).
- Antocianos totales: por decoloración de bisulfito (García-Barceló, 1990).
- Intensidad colorante: mediante análisis a D.O. 420 nm+520 nm+620 nm (Glories, 1978).
- Matiz: mediante análisis a D.O: 420 nm/ 520nm (Glories, 1978).

Análisis por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC).

Para cada una de las muestras se determinaron las concentraciones de compuestos fenólicos de bajo peso molecular mediante el análisis de individualización por cromatografía líquida de alta eficacia acoplada a un detector de fotodiodos alineados (HPLC-DAD). Los compuestos fenólicos posteriormente fueron identificados mediante la comparación de su espectro de absorción y tiempo de retención respectivo con su estándar (Sepúlveda, 2003).

Para conocer el efecto de las mezclas sobre la composición antociánica de las mismas, se realizó un análisis por Cromatografía líquida de alta eficacia (D.O. 520nm) según el método de González-San José (1989) modificado, de cada una de las mezclas de vino.

Análisis de Copigmentación

A través del método diseñado por Boulton, el cuál se aprecia en la Figura 1, se determinó el porcentaje del color de las mezclas de vino debido a la copigmentación. Este método se basa en que para que la copigmentación se produzca es necesaria una concentración mínima de antocianos en el medio (50 mg L^{-1}). Por esta razón, se diluyó el vino con una solución buffer de idéntico pH al del vino y con esto se logró eliminar el efecto hipercrómico que la copigmentación genera.

Preparación de la solución buffer: se diluyeron 24 mL de etanol puro en 176 mL de agua destilada a la que además se agregaron 0,5 g de bitartrato de potasio. Se ajustó el pH de la solución al pH del vino agregando HCl o NaOH, dependiendo de la situación (Bruchfeld, 1997).

Luego se comparó el color del vino y el del vino diluido, debidamente corregido en función de la dilución aplicada, con lo cual se obtuvo por diferencia el color debido a la copigmentación (Boulton, 1996).

Las mediciones de absorbancia, se hicieron a D.O. 520 nm., una vez efectuadas éstas, los datos obtenidos fueron introducidos en la fórmula y de esta forma se conoció en porcentaje de color que es atribuido al fenómeno de la copigmentación.

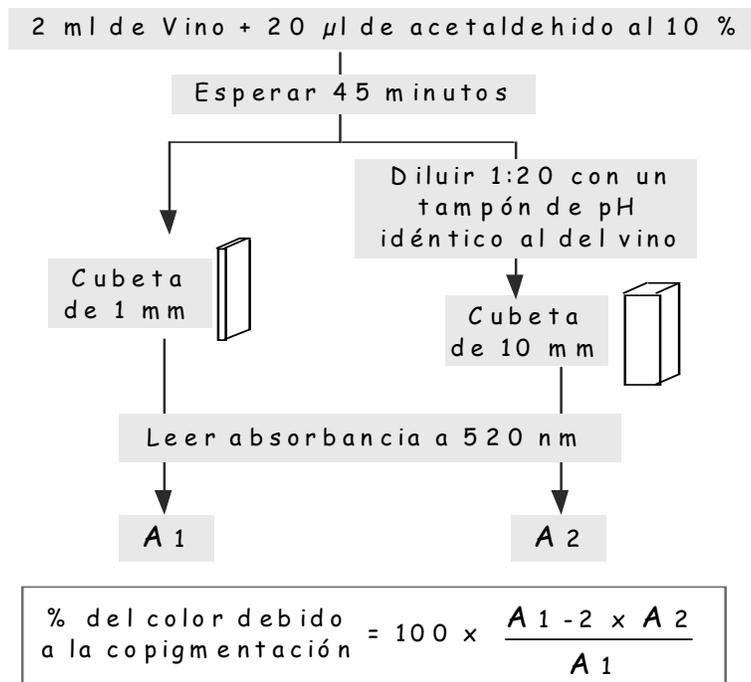


Figura 1. Cálculo del porcentaje del color que es atribuido al fenómeno de copigmentación (Zamora, 2003b).

Determinación de coordenadas cromáticas y espacio CIEL*a*b*

Las coordenadas cromáticas se basan en las curvas espectrales de sensibilidad del ojo normal para tres estímulos luminosos convencionales denominados X, Y, Z. Estos valores triestímulos representan los tres colores base (X: rojo virtual, Y: verde virtual y Z: azul virtual) con los que se puede reproducir, mediante su combinación, la totalidad de los colores existentes (Zamora, 2003a).

El cálculo simple de estos valores triestímulo se obtuvo tras la lectura de la transmitancia a 450, 520, 570 y 630 nm. en una cubeta de 1 mm. de paso óptico (Zamora, 2003a), medidos en el espectrofotómetro Unicam Helios Gamma 9423 1000 E.

Coordenadas del triestímulo:

$$\begin{aligned} X &= 19,717T_{450} + 1,884T_{520} + 42,539T_{570} + 32,474T_{630} - 1,841 \\ Y &= 7,950T_{450} + 34,764T_{520} + 42,736T_{570} + 15,759T_{630} - 1,180 \\ Z &= 103,518T_{450} + 4,190T_{520} + 0,251T_{570} - 1,831T_{630} + 0,818 \end{aligned}$$

Basándose en las coordenadas del triestímulo, luego se determinaron las coordenadas del espacio CIELAB mediante tres ejes que representan las graduaciones entre colores opuestos, donde L^* va desde el blanco al negro, a^* desde el verde al rojo y b^* desde el amarillo al azul, las cuales se presentan a continuación (Zamora, 2003a).

$$\begin{aligned} L^* &= 116 (Y/100)^{1/3} - 16 \\ a^* &= 500 [(X/94,825)^{1/3} - (Y/100)^{1/3}] \\ b^* &= 200 [(Y/100)^{1/3} - (Z/107,383)^{1/3}] \end{aligned}$$

Para simplificar más la expresión del color, las coordenadas a^* y b^* del espacio CIELAB se transformaron en las coordenadas esféricas H^* y C^* de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} H^* &= \arctg (b^*/a^*) \\ C^* &= (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \\ S^* &= C^*/L^* \end{aligned}$$

Así, el color del vino se definió, dentro del espacio CIELAB, por las tres coordenadas denominadas L^* : Claridad, H^* : Tono, C^* : Croma y además S^* : Saturación (Zamora, 2003a).

Diseño experimental y análisis estadístico

El diseño experimental fue completamente al azar, constituyendo dos ensayos, uno de 6 tratamientos correspondientes cada uno a un porcentaje diferente de mezcla de vinos entre las 2 variedades Syrah y Sauvignon blanc y el otro con 11 tratamientos correspondientes cada uno a un porcentaje de mezcla de vinos de las variedades Carménère y Pinot noir, ambos con 3 repeticiones por tratamiento. La unidad experimental fue una botella de vino de 750 mL. para cada ensayo.

A los datos obtenidos en cada medición se les comparó mediante un análisis estadístico de varianza al 95% de confianza (ANDEVA) y al encontrarse diferencias significativas se utilizó la prueba de rango múltiple de Duncan con un 5% de significancia. Este análisis estadístico se llevó a cabo con los softwares SPSS 11.5 y STATGRAPHICS PLUS 5.1 ambos para Windows.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis básicos correspondientes a ambos ensayos

pH

El pH, representa la fuerza con la cual se manifiestan los ácidos en una solución. El pH influye en forma directa en el color del vino tinto, ya que los antocianos presentan un equilibrio entre formas químicas diferentes en función del pH, lo que condiciona, enormemente su color. A pH muy ácido, la forma mayoritaria es catión flavilio o forma A^+ , que presenta una coloración roja. Cuando el pH del medio aumenta, la forma A^+ se transforma en la base quinona o forma AO de color violáceo y en la forma AOH o carbinol que es incolora. La Figura 2 ilustra este fenómeno (Zamora, 2003a).

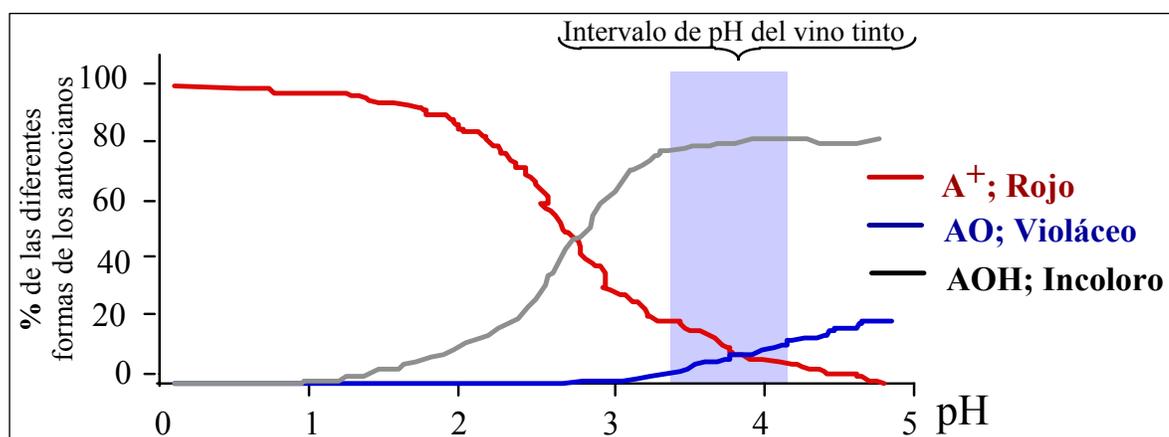


Figura 2. Influencia teórica del pH sobre el color del vino (Zamora, 2003a).

De hecho, el pH de la mayoría de los vinos tintos está comprendido entre 3,5 y 4,1, condiciones en las que, teóricamente, tan solo el 20-30 % de los antocianos contribuyen al color (Zamora, 2003a).

Cuadro 3. Acidez total y pH de las mezclas de vinos de cada tratamiento del ensayo 1.

Tratamiento	Acidez Total (g H ₂ SO ₄ L ⁻¹)	DS	pH	DS
1	4,033 a	0,115	3,582 a	0,015
2	4,200 a	0,100	3,579 a	0,006
3	4,100 a	0,100	3,583 a	0,015
4	4,133 a	0,153	3,577 a	0,006
5	4,167 a	0,058	3,569 a	0,012
6	4,200 a	0,100	3,563 a	0,012

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

DS: desviación estándar.

El hecho de que el pH sufra menos variaciones que la acidez total tiene su origen en que el pH se caracteriza por presentar una curva logarítmica, a diferencia de la curva de la acidez total que es lineal, por lo que se afecta más lentamente por modificaciones del medio (Zoecklein *et al.*, 2001).

De acuerdo a los resultados obtenidos para el ensayo 1 (Cuadro 3), se observó que no hay diferencias significativas en ninguno de los tratamientos para los análisis de pH, lo cual se debe a que los vinos aportados por las viñas son vinos terminados y corregidos en acidez, por lo cual se esperaba que no existieran diferencias entre los tratamientos. Además los pH de los tratamientos se encuentran todos en los ordenes establecidos teóricamente para los vinos tintos. Cabe destacar que el pH del vino Sauvignon blanc era 3,41 el cual es más bajo que el vino Syrah, el que se encuentra en el orden de 3,57. De lo anterior es posible corroborar el efecto tampón del vino con una mínima modificación del valor de pH.

En el ensayo 2 (Cuadro 4), tampoco hubo diferencias significativas para el análisis de pH, debido a la corrección de acidez efectuada en las viñas de origen al igual que en el ensayo 1.

Acidez total

Según Zoecklein *et al.*, (2001), la de acidez total del vino es importante desde el punto de vista del sabor e indirectamente por sus efectos sobre el pH, color, estabilidad y la vida media del producto.

La acidez total representa la cantidad total de los ácidos libres, que es la suma de la acidez fija y la acidez volátil (Flanzy, 2000).

Cuadro 4. Acidez total y pH de las mezclas de vinos de cada tratamiento del ensayo 2.

Tratamiento	Acidez Total (g H ₂ SO ₄ L ⁻¹)	DS	pH	DS
1	4,100 a	0,100	3,527 a	0,012
2	4,000 a	0,100	3,530 a	0,079
3	3,956 a	0,115	3,503 a	0,006
4	3,933 a	0,058	3,443 a	0,015
5	4,067 a	0,115	3,530 a	0,044
6	3,900 a	0,200	3,533 a	0,046
7	4,133 a	0,153	3,560 a	0,075
8	4,033 a	0,153	3,603 a	0,064
9	4,067 a	0,153	3,537 a	0,081
10	4,123 a	0,234	3,547 a	0,100
11	4,200 a	0,100	3,535 a	0,061

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

DS: desviación estándar

Como se observa en el Cuadro 3, los resultados obtenidos para el ensayo 1 mostraron que no existen diferencias significativas entre las mezclas de vino de cada tratamiento, lo que se debe a la baja cantidad mezclada de la variedad blanca, llegando esta al máximo de un 10 % en el tratamiento 6, lo cual se suma a lo anteriormente expuesto sobre la corrección de acidez efectuada a los vinos antes de mezclar en las viñas de origen.

La acidez total del vino Sauvignon blanc fue de 4,55 g H₂SO₄ L⁻¹ y del vino Syrah igual a 4,03 g H₂SO₄ L⁻¹. De tal forma, a pesar de existir una diferencia entre los dos vinos que fueron mezclados, esta no se representa en las mezclas.

En el ensayo 2, tal como se aprecia en el Cuadro 4, tampoco existieron diferencias significativas para la acidez total, ya que ambos vinos mezclados poseen una acidez similar. A lo anterior, se suma la corrección efectuada en las viñas de origen.

Anhídrido sulfuroso libre y total

Los vinos de ambos ensayos fueron sulfitados en las viñas de origen una vez terminada la fermentación. El objetivo de esta sulfitación fue dejar un contenido de 25 a 30 ppm de SO₂ libre (anhídrido sulfuroso), como se puede observar en el Cuadro 5 y 6, para el ensayo 1 y 2, respectivamente.

La adición de anhídrido sulfuroso sobre el vino tiene por objeto producir un efecto antioxidante químico y como inhibidor de la actividad microbiana (Zoecklein *et al.*, 2001).

El papel antioxidante del SO₂ en el vino radica en su competencia con el oxígeno por los grupos químicos susceptibles, inhibiendo algunas reacciones de oxidación causadas por el oxígeno molecular. A modo de ejemplo, los pigmentos de antocianina poseen una gran afinidad por el bisulfito formando entre otros la especie incolora 4- bisulfito de antocianina (Zoecklein *et al.*, 2001).

Cuadro 5. Anhídrido sulfuroso libre y total de las mezclas de vinos de cada tratamiento del ensayo 1.

Tratamiento	SO ₂ libre ppm	DS	SO ₂ total Ppm	DS
1	28,343 a	1,528	94,323 a	1,528
2	27,676 a	1,528	94,756 a	0,577
3	29,634 a	3,215	95,453 a	1,001
4	27,334 a	1,528	95,636 a	1,155
5	28,343 a	0,577	95,345 a	1,155
6	27,564 a	1,528	94,678 a	1,528

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

DS: desviación estándar.

En el Cuadro 5, se muestran las mediciones efectuadas de SO₂ libre y total para el ensayo 1, donde no se encontraron diferencias significativas debido a que los vinos una vez terminados fueron sulfitados a una medida estándar como se comentó anteriormente.

Cuadro 6. Anhídrido sulfuroso libre y total de las mezclas de vinos de cada tratamiento del ensayo 2.

Tratamiento	SO ₂ libre ppm	DS	SO ₂ total Ppm	DS
1	25,633 a	2,082	95,132 a	1,121
2	25,333 a	1,528	93,542 a	1,320
3	26,370 a	0,548	94,963 a	1,002
4	26,320 a	0,110	95,018 a	2,933
5	26,643 a	0,105	94,190 a	3,234
6	26,963 a	0,123	95,370 a	3,342
7	27,286 a	0,234	94,550 a	3,234
8	26,607 a	0,564	95,738 a	4,342
9	27,930 a	0,134	95,903 a	4,543
10	26,250 a	0,324	95,080 a	1,343
11	27,570 a	0,452	94,260 a	1,342

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

DS: desviación estándar.

En el Cuadro 6 se aprecia que las concentraciones de anhídrido sulfuroso libre y total del ensayo 2 no mostraron diferencias significativas, dado que los vinos fueron sulfitados en las viñas de origen.

Las uniones de anhídrido sulfuroso con antocianos libres forman un complejo incoloro. El poder decolorante del SO_2 es amortiguado por la presencia de otros compuestos como el acetaldehído, ácido pirúvico, ácido α -cetoglútarico, todos formando combinaciones con el anhídrido sulfuroso. Por este motivo, la presencia de compuestos como éstos en el vino son un factor determinante en el color de los antocianos (Singlenton, 1988)

Análisis de la composición fenólica correspondientes a los ensayos 1 y 2

Antocianos totales

Generalmente se asume que los antocianos presentan una coloración roja, ya que ésta es la principal componente del color del vino tinto. No obstante, y como se observa en la Figura 3, los antocianos pueden presentar una gama mucho más extensa de colores que va desde el amarillo hasta el violeta (Zamora, 2003a).

En el Cuadro 7, se observan los resultados obtenidos para 2 parámetros del ensayo 1, antocianos totales y fenoles totales. En el caso de antocianos totales, existen diferencias significativas entre los tratamientos, siendo el tratamiento 1 el que contiene el mayor promedio de concentración de antocianos. Esta situación era esperable, debido a que este tratamiento corresponde a la variedad Syrah sin adiciones de vino Sauvignon blanc, el cual no contiene antocianos. Por el contrario, el tratamiento 6 es el que presenta el menor contenido de antocianos debido a que éste posee la mayor cantidad de vino blanco (Sauvignon blanc) en la mezcla.

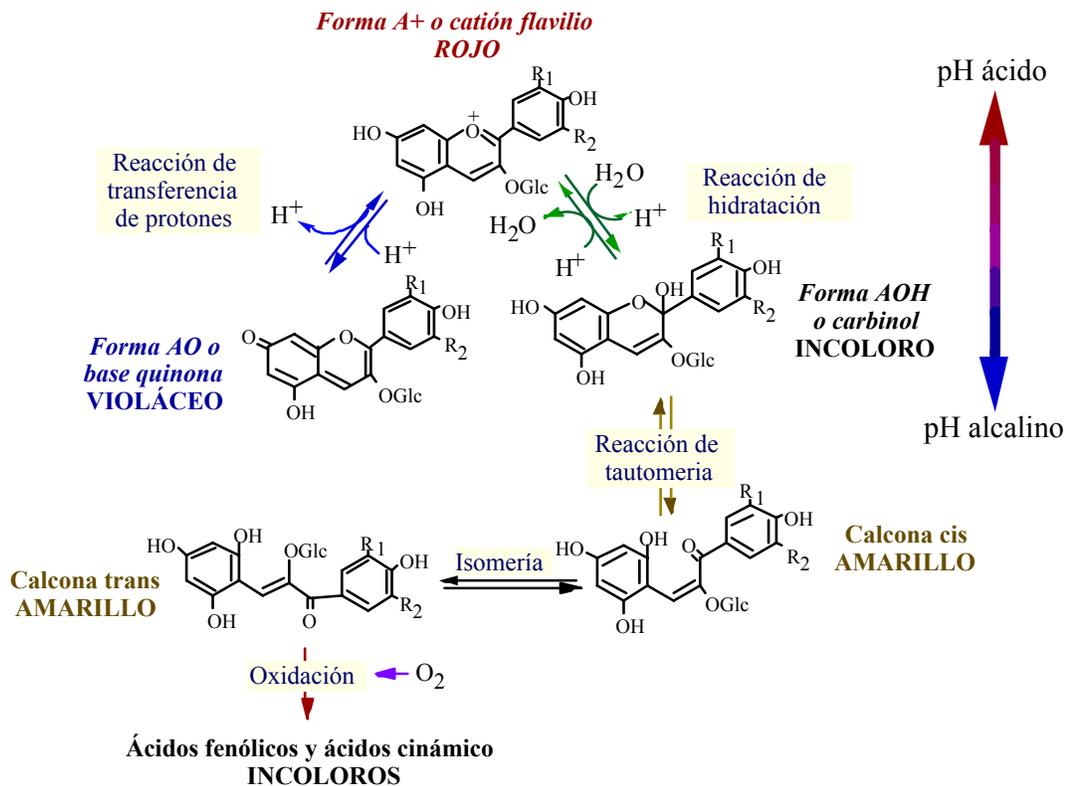


Figura 3. Equilibrio de los antocianos en función del pH (Zamora, 2003a).

Cabe mencionar que las concentraciones medidas contrastan con las cantidades obtenidas por Shultz (2002) para la misma variedad (Syrah), con un máximo de 633 mg. malvidina L⁻¹. Esta diferencia se explica debido a que el vino estudiado presenta procesamientos de clarificación y filtración al momento de ser analizadas las muestras.

Cuadro 7. Antocianos totales y fenoles totales de mezclas de vinos de cada tratamiento del ensayo 1.

Tratamiento	Antocianos totales mg. eq. mv-3-g L ⁻¹	DS	Fenoles totales mg. EAG L ⁻¹	DS
1	326,682 d	1,998	1,6536 b	0,229
2	308,516 cd	15,506	1,6388 a	0,283
3	302,755 bc	16,503	1,6484 a	0,529
4	281,701 ab	15,506	1,5891 a	0,294
5	288,333 abc	6,607	1,6187 a	0,510
6	271,033 a	6,992	1,5017 a	0,426

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

DS: desviación estándar.

mg. eq. mv-3-g L⁻¹: miligramos equivalentes de malvidina-3- glucósido.

g eq. ac. gálico L⁻¹: miligramos equivalentes de ácido gálico.

En el Cuadro 8, se aprecian los promedios obtenidos para antocianos totales del ensayo 2, donde se observaron diferencias significativas entre los distintos tratamientos. Lo anterior era esperado, debido a que los vinos mezclados, de las variedades Carménère y Pinot noir, presentan distinta composición y concentración de este parámetro. De esta manera, el tratamiento 1, que es 100% Carménère, presenta el mayor contenido de antocianos totales, contenido que disminuye hacia el tratamiento 11, el cual es 100% Pinot noir.

El vino Carménère en su composición antociánica presenta todas las combinaciones de antocianos posibles para la especie *Vitis vinifera*, en la cual se encuentran los 5 antocianos: cianidina, peonidina, petunidina, delphinidina, malvidina. Esta última es la que se encuentra en mayor cantidad en los vinos, por lo cual las concentraciones de antocianos van expresadas en mg. de malvidina por litro. Estos antocianos son monoglucósidos, los cuales tienen la glucosa incorporada en posición 3 del anillo y no además en posición 5 como en otras especies del género *Vitis*, como por ejemplo *Vitis rupestris* (Zamora, 2003a).

En *Vitis vinifera*, la glucosa se puede encontrar además esterificada en la posición 6 con diferentes ácidos, principalmente acético, *p*-cumárico y cafeíco. En cambio, la variedad Pinot noir no presenta toda la composición antociánica que posee el Carménère u otro cultivar del género *Vitis*. Esto, debido a que sus antocianos no se encuentran esterificados por los ácidos antes nombrados, lo que disminuye la cantidad de antocianos en esta

variedad y que trae consigo una disminución de la cantidad de pigmentos, por lo tanto, del color del vino tinto (Zoecklein *et al.*, 2001).

Lo anterior permite a la industria vitivinícola poder registrar fraudes en vinos de la variedad Pinot noir, debido que al estudiar el perfil antocianico de éste se pueden notar adiciones de otras variedades dada su particular composición (Peña, 1999).

Fenoles totales

Según Ribéreau-Gayon *et al.*, (1998), la síntesis de los compuestos fenólicos es una consecuencia colateral de la formación y acumulación de azúcares en la baya de uva. A partir de las hexosas y por el ciclo de las pentosas-fosfato, se forma eritrosa-4-fosfato como compuesto intermedio, del cual por la vía del ácido shiquímico se forman los ácidos benzoicos y cinámicos, terminando en la formación de otros polifenoles (flavonoles, antocianos, flavanoles o taninos, etc.) (Hidalgo, 2003).

Singlenton *et al.*, (1980), mencionan que el contenido total de los compuestos fenólicos en el vino es menor al que hay en las bayas, sólo consiguiéndose una extracción máxima de un 60 % del total de estos. Por otra parte, Riberau-Gayon *et al.*, (1998), agrega que los compuestos fenólicos sufren transformaciones durante la vinificación, sobre todo en vinos tintos. Estas transformaciones estarían dadas por procesos de oxidación, condensación, polimerización o precipitación, por lo tanto el resultado final de un vino es impredecible a partir de la composición química de la materia prima.

Según Zoecklein *et al.*, (2001), los fenoles son responsables del color de los vinos tintos, de su astringencia y su amargor; agrega además, el protocolo de elaboración de vinos afectará en forma significativa la composición fenólica del vino, como por ejemplo mayores temperaturas, aumentarían el grado de rupturas y extracción de las bayas y, por lo tanto, determinaría el contenido final de fenoles en el vino.

Al analizar los resultados presentados en el Cuadro 7, sobre el ensayo 1, se aprecia que existen diferencias significativas entre el tratamiento 1 y los demás tratamientos. El tratamiento 1 contiene la mayor concentración de fenoles totales frente a los demás, los cuales presentan concentraciones similares de fenoles totales.

Que las concentraciones de fenoles totales no varíen en gran magnitud entre los distintos tratamientos se explica debido a que la adición de vino Sauvignon blanc a la mezcla fue de pequeños porcentajes, llegando a un máximo de 10% en el tratamiento 6, lo que no modificó de manera significativa las concentraciones en este parámetro.

Cuadro 8. Antocianos totales y fenoles totales de mezclas de vinos de cada tratamiento del ensayo 2.

Tratamiento	Antocianos totales mg. eq. mv-3-g L ⁻¹	DS	Fenoles totales mg. EAG L ⁻¹	DS
1	575,801 j	16,283	2,3819 h	0,313
2	505,448 i	8,221	2,2430 g	0,332
3	524,766 i	26,156	2,2230 fg	0,341
4	462,198 h	17,818	2,1138 ef	0,550
5	422,408 g	9,489	2,0431 de	0,363
6	370,508 f	8,534	1,9217 cd	0,941
7	337,350 e	27,313	1,8894 bc	0,332
8	303,326 d	4,267	1,7829 b	0,924
9	261,518 c	15,482	1,8091 bc	1,684
10	219,998 b	8,037	1,6327 a	0,397
11	179,920 a	14,756	1,6039 a	0,287

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

DS: desviación estándar.

mg. eq. mv-3-g L⁻¹: miligramos equivalentes de malvidina-3- glucósido.

g eq. ac. gálico L⁻¹: miligramos equivalentes de ácido gálico.

En el ensayo 2, como se puede observar en el Cuadro 8, existen diferencias significativas entre los distintos tratamientos para el análisis de fenoles totales, donde el tratamiento 1 posee la mayor cantidad de fenoles totales, lo cual se debe al mayor contenido de antocianos de la variedad Carménère con respecto al cultivar Pinot noir, de casi un 320% comparando los tratamientos 1 y 11. Las concentraciones de fenoles totales disminuyen notablemente hacia el tratamiento 11, el cual corresponde sólo a la variedad Pinot noir.

Análisis de copigmentación, intensidad colorante y matiz

Copigmentación

La copigmentación, como se observa en la Figura 4, es un equilibrio que implica la asociación preferencial y no covalente, de las formas coloreadas de los antocianos con un grupo de componentes, fenólicos o no, que se denominan copigmentos, para formar complejos de apilamiento vertical tipo sándwich, unión que se mantiene por enlaces de baja energía, de tipo Van der Waals (Cacho, 2003).

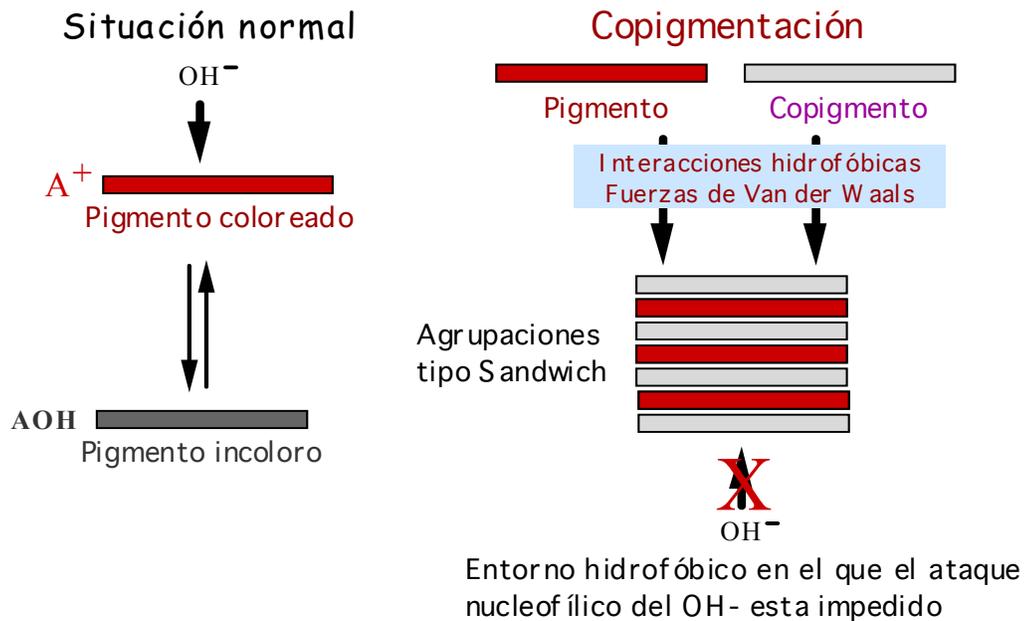


Figura 4. Mecanismo de la copigmentación (Zamora, 2003a).

La estabilidad del fenómeno de la copigmentación se debe a la presencia de la glucosa del antociano y a su disposición espacial hacia el exterior, que hace que forme una barrera capaz de formar enlaces de puente de hidrógeno que impiden que las moléculas de agua del medio alcancen al antociano, lo hidraten y lo decoloren. De esta forma, se explica la estabilidad del color en los vinos tintos jóvenes y su coloración púrpura (Cacho, 2003).

Cuadro 9. Copigmentación, intensidad colorante y matiz de mezclas de vinos de cada tratamiento del ensayo 1.

Tratamiento	Copigmentación %	DS	Intensidad colorante	DS	Matiz	DS
1	2,301 a	0,228	15,146 a	0,155	0,765 d	0,010
2	3,162 b	0,140	15,253 a	0,038	0,645 a	0,004
3	2,933 b	0,051	16,420 b	0,046	0,661 b	0,003
4	10,012 d	0,165	17,476 c	0,031	0,655 b	0,002
5	9,893 d	0,106	18,077 d	0,021	0,662 b	0,004
6	8,929 c	0,020	16,540 b	0,040	0,704 c	0,006

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).
DS: desviación estándar

Al analizar los porcentajes obtenidos de color atribuido al complejo de copigmentación para el ensayo 1 (Cuadro 9), se observó que existen diferencias significativas entre los tratamientos. Al respecto, se puede notar que en los tratamientos 4, 5 y 6 el aporte al color por este efecto es del orden del 10% y en los tratamientos 1, 2 y 3 es del orden de un 2,5%. Por lo tanto, se infiere que mezclas de vinos del cultivar Syrah con Sauvignon blanc, con aportes de este último de un 6, 8 o 10%, afectan la copigmentación en forma positiva. De esta manera, este fenómeno estabilizaría la materia colorante del vino.

Cuadro 10. Copigmentación, intensidad colorante y matiz de mezclas de vinos de cada tratamiento del ensayo 2.

Tratamiento	Copigmentación %	DS	Intensidad colorante	DS	Matiz	DS
1	7,218 c	0,404	15,960 e	0,070	0,562 b	0,005
2	8,139 d	0,061	17,227 g	0,093	0,573 c	0,002
3	10,482 e	0,061	17,793 h	0,057	0,558 a	0,001
4	11,318 f	0,065	15,427 c	0,055	0,577 d	0,003
5	11,908 g	0,071	15,817 d	0,067	0,591 e	0,001
6	17,740 h	0,097	16,177 f	0,055	0,592 e	0,001
7	18,138 i	0,063	17,183 g	0,070	0,599 f	0,001
8	18,468 j	0,020	15,487 c	0,156	0,611 g	0,001
9	4,714 a	0,048	15,403 c	0,064	0,633 h	0,001
10	5,497 b	0,061	14,053 b	0,059	0,642 i	0,001
11	4,709 a	0,045	12,937 a	0,061	0,665 j	0,002

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

DS: desviación estándar

Según Levengood (1996), los factores que afectan el proceso de la copigmentación son variados. Estos son la naturaleza de los pigmentos y de los copigmentos, la concentración de los mismos, pH, efecto de solventes, efecto del SO_2 , factores vitícolas y enológicos y por último el proceso de la copigmetación durante la fermentación alcohólica y envejecimiento. El pH, como se comentó anteriormente, juega un papel fundamental, ya que en disoluciones muy ácidas de antocianos predomina la forma flavilio y, de este modo, la presencia de un copigmento no origina cambios perceptibles de color ya que la disolución esta muy coloreada por si misma. Por esta razón, los efectos de la copigmentación no son fácilmente observables en disoluciones ácidas como sí en soluciones neutras, donde en ausencia de copigmento predominan las formas incoloras (Brouillard y Dangles, 1994).

Como se puede ver en la Figura 5, la presencia del copigmento puede ejercer un efecto hiperocrómico (A) cuando genera una mayor intensidad del color de la que se debería esperar. Este es sin lugar a dudas el principal efecto de la copigmentación, pero no el único,

ya que también se puede modificar la tonalidad del color, o se pueden notar efectos hipsocrómicos (B) o batocrómicos (C), dependiendo del desplazamiento hacia longitudes de onda menores o mayores respectivamente (Zamora, 2003a).

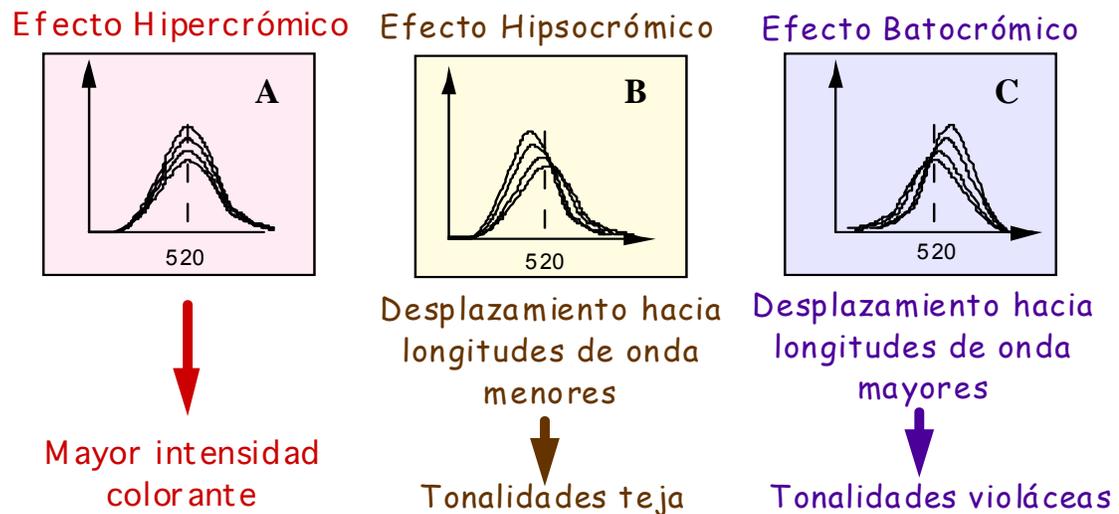


Figura 5. Efecto de la copigmentación sobre el color del vino (Zamora, 2003a).

En el Cuadro 10, se advierten los resultados obtenidos para el ensayo 2, en base a los siguientes parámetros: aporte al color por el fenómeno de la copigmentación, intensidad colorante y matiz. Al analizar los promedios obtenidos para porcentaje de copigmentación, se observó que existen diferencias significativas entre los tratamientos, siendo los tratamientos 6, 7 y 8 los que presentan el mayor porcentaje de copigmentación.

Los tratamientos que presentan el menor porcentaje de copigmentación son el 9,10 y 11, donde en la mezcla predomina la variedad Pinot noir, la cual presenta un menor contenido de antocianos totales.

Según Somers y Pocock (1990), la concentración de antocianos y de copigmentos afecta de manera directa el fenómeno de la copigmentación. Esta situación se observó de manera concreta en los resultados obtenidos en el ensayo 2, donde los tratamientos con mayores aportes al color por este fenómeno son los que poseen una alta concentración en la mezcla de la variedad Carménère, la cual posee una mayor cantidad de compuestos fenólicos que Pinot noir.

Al observar los aportes al color por este fenómeno, cabe destacar que la estabilidad de la materia colorante en el tiempo, que trae consigo la copigmentación, se vería aumentada en los tratamientos 6,7 y 8.

Intensidad colorante.

La intensidad colorante para un vino corresponde a la suma de las absorbancias a 420nm, 520nm, y 620nm (Bordeu y Scarpa, 1998).

En el Cuadro 9, para el ensayo 1, se observó que la intensidad colorante es mayor en los tratamientos 4 y 5 seguido de los tratamientos 3 y 6. Al correlacionar estos datos con los obtenidos por porcentaje de color debido a la copigmentación y concentración de antocianos totales, se apreció que a pesar que los tratamientos 1 y 2 poseen la mayor concentración de antocianos, la intensidad colorante es menor que en los otros tratamientos donde el contenido de antocianos es mayor. Por lo tanto, el efecto de la copigmentación afectaría de manera positiva el color aumentando la intensidad de éste, y además cabe destacar que este factor (copigmentación) influye de manera efectiva la estabilidad de la materia.

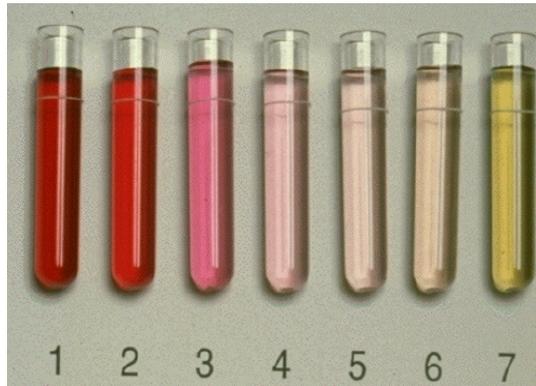
En el ensayo 2 (Cuadro 10), se apreció que hay diferencias significativas entre los tratamientos, donde el tratamiento 3 seguido del 2 y 7, presentaron los mayores promedios de intensidad colorante. De esta manera, en estos casos, estaría ocurriendo un efecto hiperacrómico, el cual es producto del fenómeno de la copigmentación.

En base a lo anterior, se puede comentar que la materia colorante se estabilizaría de mayor forma en los tratamientos con mayor aporte al color por el fenómeno de la copigmentación, pero no necesariamente este es más visible, ya que en los tratamientos donde la intensidad colorante aumenta, no presenta el mayor porcentaje de copigmentación, salvo en el tratamiento 7, donde estos 2 índices se correlacionan de forma positiva.

En la Figura 6, se ilustra mejor el efecto real de la copigmentación sobre el color del vino. En ella se muestra la influencia del pH sobre una solución de un antociano (monoglucósido de malvidina) en presencia y ausencia de un copigmento (cafeína).

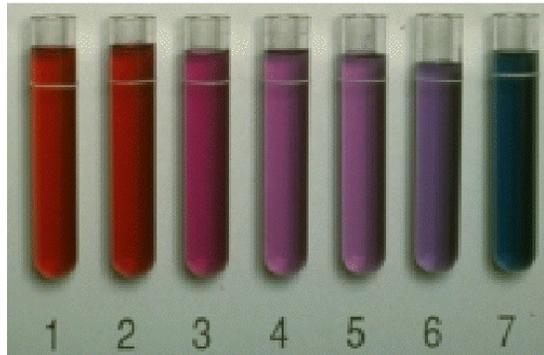
Como se puede ver en ausencia del copigmento, la influencia del pH es muy drástica. A pH=3, la intensidad del color es tan sólo una pequeña proporción de la que se observa a pH=1 y a pH=4 apenas resta color alguno. Por el contrario, cuando el copigmento esta presente, la influencia del pH sobre la intensidad del color se ve amortiguada y además se observa un claro efecto batocrómico que confiere a la solución una tonalidad violácea (Zamora, 2003b).

A. Sin copigmento



pH

B. Con copigmento



pH

Figura 6: Influencia de la presencia de un copigmento (cafeína) sobre el color de la malvidina-3-glucósido (Zamora 2003b).

Matiz

Según Obreque (2003), el matiz relaciona las componentes amarilla y roja del color del vino tinto, el cuál es indirectamente proporcional a la intensidad colorante. Se observó en el ensayo 1, (Cuadro 9) que entre los tratamientos 3, 4 y 5 no existen diferencias siendo estos lo que poseen el matiz de menor proporción, lo que quiere decir que la componente roja es mayor que en los otros tratamientos.

En el ensayo 2, como se aprecia en el Cuadro 10, el matiz es mayor en los tratamientos donde el cultivar que predomina en las mezclas de vinos de cada tratamiento es Pinot noir, por lo tanto se infiere que esta variedad posee más compuestos con tonalidades amarillas para este caso.

Coordenadas cromáticas CIEL*a*b*

El método CIEL*a*b* es usado para caracterizar vinos blancos, rosados y tintos, siendo además el mejor sistema que se adapta a la apreciación de los catadores (Ortega *et al.*, 1995).

En el Cuadro 11 se presentan los promedios para relacionar el color de los vinos con los parámetros CIEL*a*b* (Ortega *et al.*, 1995). Esta secuencia de color, sirve para explicar el proceso de evolución del vino con el transcurso del tiempo. Así, se observa que los vinos jóvenes se agrupan principalmente en las tonalidades que manifiestan los rojos más violetas de la escala, los rojos púrpuras y rojos granates, quedando por el contrario situados los vinos más envejecidos, reservas, en los grupos de color localizados en el otro extremo de la escala, demostrando así, en ellos, la componente amarilla que les caracteriza (Iñiguez, 2000).

Cuadro 11. Relación entre promedios de parámetros CIEL*a*b* y tipos de color en vinos tintos.

Color	L*	a*	b*
Rojo violáceo	8	30	15
Rojo púrpura	19	50	34
Rojo granate	34	50	34
Rojo cereza	29	54	43
Rojo rubí	42	54	43
Rojo teja	43	50	48
Rojo castaño	37	51	53
Marrón	más de 40	más de 51	más de 62

Fuente. (Ortega, *et al.*, 1995).

El parámetro L*, el cuál representa la luminosidad, va del blanco perfecto con un valor de 100, al negro con un valor de 0. Se aprecia que existen diferencias significativas para este parámetro L* (Cuadro 12), donde el tratamiento 5 posee el menor valor y los tratamientos 1 y 2, los que presentan el mayor valor para L*.

De acuerdo a lo observado en el Cuadro 12 y comparando con los estándares conocidos que se encuentran en el Cuadro 11, según el parámetro L*, todos los tratamientos deberían estar en la categoría de marrón. Cabe destacar, que este parámetro es un indicador de la luminosidad y no cromático.

Cuadro 12. Coordenadas cromáticas CIEL*a*b* de mezclas de vinos de cada tratamiento del ensayo 1.

Tratamiento	L*	DS	a*	DS	b*	DS
1	49,460 e	0,236	41,793 c	0,188	14,670 e	0,382
2	49,373 e	0,106	40,296 b	0,380	14,426 e	0,221
3	46,383 d	0,146	38,326 a	0,210	12,046 d	0,178
4	43,153 b	0,605	42,636 d	0,496	7,013 a	0,644
5	42,563 a	0,057	45,026 f	0,214	10,936 c	0,214
6	44,686 c	0,168	43,460 e	0,252	9,963 b	0,243

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

DS: desviación estándar

El parámetro a*, el cuál va del rojo (+) al verde (-), presenta diferencias significativas para los distintos tratamientos del ensayo 1. Se observó que el tratamiento 3 es el que posee la menor cantidad de rojo y el tratamiento 5 el que contiene la mayor cantidad.

El índice b*, que va del color amarillo (+) al azul (-), presenta diferencias significativas, siendo el tratamiento 4 el que contiene la menor concentración de amarillo y los tratamientos 1 y 2 los que poseen la mayor cantidad de color amarillo.

Con respecto a los índices a* y b*, estos son parámetros cromáticos y por tanto podrían definir de mejor manera el color de los vinos. Al comparar los índices a* y b* dados por Ortega *et al.*, (1995), con los resultados obtenidos, los vinos analizados se encuentran dentro de los promedios de rojo violáceo, lo que indica que es un vino joven.

Cuadro 13. Coordenadas cromáticas CIEL*a*b* de mezclas de vinos de cada tratamiento del ensayo 2.

Tratamiento	L*	DS	a*	DS	b*	DS
1	43,016 e	0,074	44,418 e	0,974	16,744 e	0,298
2	38,564 b	0,233	46,501 f	0,555	14,114 d	0,273
3	33,527 a	0,382	39,131 cd	0,416	5,554 a	0,610
4	39,387 c	0,123	48,580 g	0,355	8,100 b	0,314
5	38,474 b	0,384	33,461 a	0,739	5,739 a	0,683
6	39,620 c	0,182	39,863 cd	0,543	9,069 c	0,135
7	41,581 d	0,082	43,319 e	0,454	17,057 e	0,152
8	45,564 f	0,287	40,364 d	1,132	17,420 e	0,523
9	46,683 g	0,037	40,088 d	0,974	19,123 f	0,064
10	50,849 h	0,277	38,669 c	0,237	22,629 g	0,405
11	54,355 i	0,257	35,972 b	0,686	23,545 h	0,252

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

DS: desviación estándar

En el Cuadro 13, se muestran los promedios obtenidos en el ensayo 2, donde L*, luminosidad, presenta diferencias significativas entre los tratamientos, donde los tratamientos que poseen mayor cantidad de Pinot noir, presentan los mayores valores de este parámetro y según la escala dada por Ortega *et al.*, (1995), las mezclas de vinos se encuentran más cercanas a marrón, exceptuando el tratamiento 3, que se acerca más a rojo granate.

Con respecto al parámetro a*, el cual indica la cantidad de rojo, muestra diferencias significativas entre las mezclas de vinos de los distintos tratamientos. Sin embargo, no se observó una relación con respecto a las variedades en estudio, ya que por el origen de las mezclas, se esperaba que los tratamientos que con mayor porcentaje de vino Carménère, presentaran mayor cantidad de rojo debido a su mayor concentración de antocianos totales, situación que no ocurrió debido probablemente a un efecto hipsocrómico producto del fenómeno de la copigmentación, lo cual podría estar relacionado con la naturaleza de los copigmentos.

El índice b*, que representa el contenido de amarillo en los vinos, y a la vez es un indicador del paso del tiempo, ya que en vinos más envejecidos b* tiende a subir hasta valores similares a los de a* (Iñiguez, 2000), se observó que los tratamientos con mayores contenidos de amarillo, son los que poseen un mayor porcentaje de vino Pinot noir, encontrándose en la categoría de vino joven rojo púrpura.

Al comparar los valores obtenidos en el ensayo 2 con los promedios que relacionan los colores del vino tinto con los parámetros CIEL*a*b*, se puede decir que frente al factor luminosidad L* los vinos deben clasificarse en marrón, pero al comparar los índices cromáticos a* y b*, los tratamientos están clasificados como vinos rojos violáceos.

Los estudios de color en vinos sobre la base de CIEL*a*b*, son aún insipientes y la OIV, a partir de las últimas resoluciones de Junio de 2006, ha designado este método como oficial para determinar las propiedades cromáticas de los vinos (Pérez-Magariño y González-San José, 2002).

Coordenadas esféricas

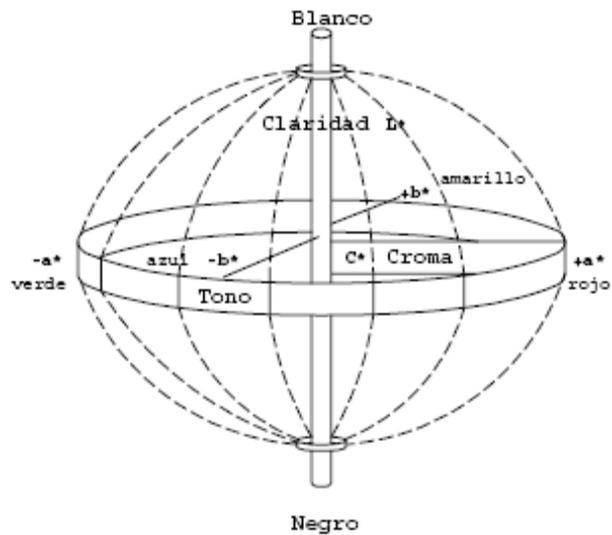


Figura 7. Diagrama del sólido de color en el sistema CIEL*a*b* (Fernández *et al.*, 1997).

La Figura 7, ilustra de forma gráfica cómo es el sistema de coordenadas CIEL*a*b*, siendo este el sistema a implementar para determinar el color de los vinos según la OIV. Este método espectrofotométrico tiene como objeto determinar las características cromáticas de un vino a través de las coordenadas colorimétricas o de cromaticidad. Este método reemplaza el método que figura actualmente en el compendio de los métodos internacionales de análisis (Pérez-Magariño y González-San José, 2002).

Cuadro 14. Relación entre parámetros CIEL*a*b* y tipos de color en vinos.

Color	H*	S*
Rojo Violáceo	13-30	> 3,0
Rojo púrpura	30-36	> 2,4
Rojo granate	30-35	< 2,4
Rojo cereza	34-40	> 2,0
Rojo rubí	35-40	< 2,0
Rojo teja	40-45	> 1,0
Rojo castaño	44-50	> 1,5
Rojo marrón	> 50	> 2,0

Fuente. (Ortega *et al.*, 1995).

En el Cuadro 14 se presentan los promedios estandarizados dados por Ortega *et al.*, (1995), para relacionar el color de los vinos con las cifras obtenidas de los cálculos para determinar las coordenadas cromáticas.

Estos valores clasifican los vinos según colores que determinan la antigüedad o paso del tiempo de los mismos, la cual va de vinos jóvenes de rojos violáceos a marrones para un vino ya defectuoso por el paso del tiempo u oxidado.

El parámetro H*, ángulo que indica la tonalidad, esta condicionado por los valores de a* y b*, por lo tanto para vinos jóvenes el valor de H* se encuentra en torno a los 20 y 30°, debido a un mayor valor de a* con respecto a b*. Con el paso del tiempo, los valores de H* tienden a aumentar hasta los 45°, debido a que los valores de a* comienzan a disminuir, y los valores de b* aumentan llegando a ser muy similares a a* (Iñiguez, 2000).

Por otra parte, el parámetro S* es un indicador de saturación o pureza, el cual esta relacionado con la intensidad del color de los vinos (Fernández *et al.*, 1997).

Cuadro 15. Coordenadas esféricas del espacio CIEL*a*b* de mezclas de vinos de cada tratamiento del ensayo 1.

Tratamiento	H*	DS	S*	DS
1	19,352 d	0,516	0,896 a	0,147
2	19,709 d	0,311	0,867 a	0,374
3	17,456 c	0,148	0,866 a	0,251
4	11,350 a	0,944	1,001 a	0,388
5	13,659 b	0,204	1,089 ab	0,250
6	12,918 b	0,365	0,998 a	0,213

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente (p<0.05).

DS: desviación estándar

Al analizar los valores obtenidos para H* y S*, en el ensayo 1 (Cuadro 15), se observó que existen diferencias significativas. Para el parámetro H*, los tratamientos 1 y 2 son los que poseen el mayor promedio entre los tratamientos, independiente de esto todos los tratamientos se clasifican según el Cuadro 14 en rojos violáceos. Sin embargo, al contrastar el índice S* con los datos obtenidos no existe relación con el color de los vinos, lo que se debe al alto valor de L* (luminosidad) obtenido en las mediciones lo cual indica que son vinos de poca intensidad colorante.

Cuadro 16. Coordenadas esféricas del espacio CIEL*a*b* de mezclas de vinos de cada tratamiento del ensayo 2.

Tratamiento	H*	DS	S*	DS
1	20,671 e	0,600	1,104 ab	0,889
2	16,894 d	0,376	1,260 b	0,530
3	10,084 a	0,910	1,179 b	0,386
4	11,472 b	0,416	1,250 b	0,310
5	11,745 b	1,267	0,883 a	0,676
6	12,826 c	0,352	1,032 ab	0,499
7	21,504 e	0,130	1,120 ab	0,467
8	23,370 f	1,199	0,965 a	0,839
9	25,522 g	0,595	0,951 a	0,860
10	30,351 h	0,545	0,881 a	0,197
11	33,228 i	0,786	0,791 a	0,433

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

DS: desviación estándar

Con respecto al ensayo 2, se observa en el Cuadro 16 que con respecto a los parámetros H* y S* existen diferencias significativas, siendo los tratamientos 10 y 11 los que tienen el mayor promedio de H* entre los tratamientos. Eso sí, la mayoría de los tratamientos están en la categoría de vinos rojos violáceos exceptuando los tratamientos 3, 4, 5 y 6, los cuales no clasifican es ninguna de éstas para este índice.

Al igual que en el ensayo 1 con respecto a S*, ninguna de las mezclas de vinos clasifica en los promedios dados por Ortega *et al.*, (1995), debido al alto valor obtenido de luminosidad L*.

Análisis pormenorizado de compuestos fenólicos de bajo peso molecular

Para el análisis en forma individual de algunos compuestos fenólicos de los vinos, se realizó una cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) de los extractos de cada uno de ellos. Los compuestos fenólicos estudiados fueron identificados mediante la comparación de su espectro y tiempos de retención con su respectivo estándar.

A continuación se presenta un cromatograma tipo, obtenido por cromatografía líquida de alta eficacia acoplada a un detector de fotodiodos alineados (HPLC-DAD), en mezclas de vinos del ensayo 1, la Figura 6, representa el tratamiento 3 de dicho ensayo.

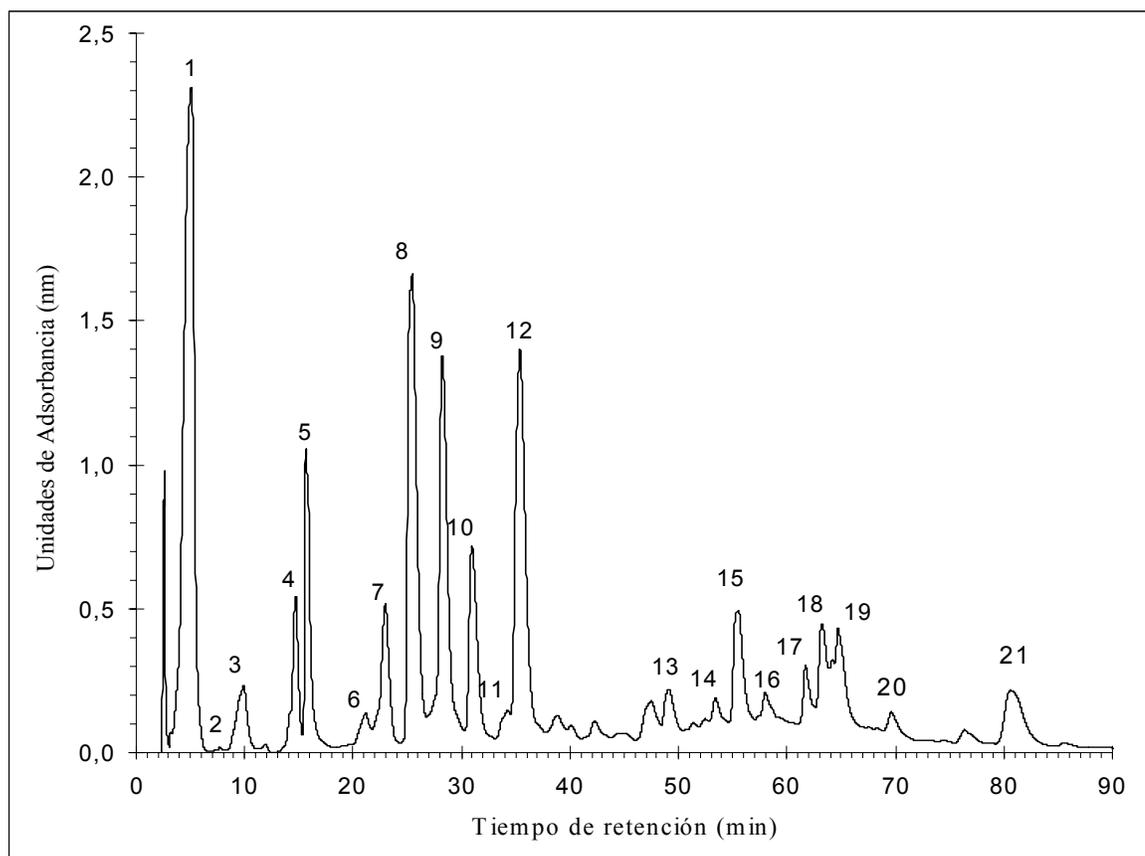


Figura 6. Cromatograma de compuestos fenólicos de bajo peso molecular (280 nm) de mezclas de vinos del ensayo 1. 1: ácido gálico; 2: ácido protocatéquico; 3: ácido vainillínico; 4: galato de procianidina; 5: tirosol; 6: procianidina B3; 7: (+)-catequina; 8: ácido cafeico; 9: ácido siríngico; 10: galato de procianidina; 11: (-)-epicatequina; 12: ácido *p*-cumárico; 13: rutina; 14: miricetina-3-*O*-glucurónido; 15: miricetina-3-*O*-glucósido; 16: isoramnetina-3-*O*-glucósido; 17: resveratrol; 18: quercetina-*O*-glucósido; 19: kaempferol-3-*O*-glucósido; 20: *trans*-resveratrol; 21: quercetina.

En el presente estudio sólo se discutieron los resultados que tienen relación directa con los objetivos sobre la base de los compuestos fenólicos identificados.

Compuestos no flavonoides: ácidos benzoicos

Dentro de los ácidos benzoicos se pueden encontrar los ácidos gálico, protocatéquico, vainillínico y siríngico.

El ácido gálico se encuentra en semillas y aporta amargor a los vinos (Peña Neira, 2002). Las concentraciones mayores de ácido gálico pueden indicar diferentes tipos de vinificaciones, como ejemplo maceraciones post fermentativas lo que provoca mayor extracción de las semillas (Singlenton., 1988)

El ácido siríngico sólo se presenta en variedades tintas, ya que éste se encuentra en los hollejos (epidermis) de las uvas (Peña, 1998).

Cuadro 17. Concentraciones promedios en mg L⁻¹ y desviaciones estándar de los ácidos benzoicos cuantificados en los tratamientos del ensayo 1.

Tratamiento	Ácido gálico	DS	Ácido vainillínico	DS	Ácido protocatéquico	DS	Ácido siríngico	DS
1	18,62 a	11,29	4,14 a	4,99	1,65 a	0,55	3,16 a	1,03
2	20,25 a	4,92	1,26 a	0,35	1,44 a	0,72	11,14 a	84,09
3	26,03 b	2,00	0,52 a	0,56	1,51 a	1,29	2,86 a	0,72
4	25,13 b	2,03	0,38 a	0,02	1,69 a	0,41	2,38 a	0,67
5	24,20 b	2,58	0,46 a	0,16	1,70 a	0,09	2,77 a	0,26
6	24,51 b	1,69	0,57 a	0,20	1,71 a	0,29	3,09 a	1,66

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente (p<0.05).
DS: desviación estándar

En el Cuadro 17, se aprecian las concentraciones obtenidas para los distintos tratamientos del ensayo 1, donde sólo se presentaron diferencias significativas para el ácido gálico. Lo anterior no guarda relación con las variedades mezcladas, dado que los tratamientos que poseen mayor cantidad de este ácido corresponden a las que contienen mayor porcentaje de vino Sauvignon blanc el cual en su categoría de vino blanco, concentra menor cantidad de estos ácidos al ser vinificado sin las partes sólidas.

Sin embargo, el menor contenido en los tratamientos 1 y 2 de este ácido tendría relación con el fenómeno de la copigmentación, dado que estudios realizados por Broulliard *et al.*, (1991), muestran al ácido gálico como copigmento de malvidina -3,5 - diglucósido, por lo cual, este pasaría a estar asociado con antocianos dejando de encontrarse en forma libre.

En el Cuadro 18, se presentan los promedios de ácidos benzoicos obtenidos en el ensayo 2, donde no se observaron diferencias significativas entre las mezclas de los distintos tratamientos. Cabe destacar que el ácido gálico junto al ácido siríngico son los que se presentan en mayor concentración en los vinos estudiados.

Cuadro 18. Concentraciones promedios en mg L⁻¹ y desviaciones estándar de los ácidos benzoicos cuantificados en los tratamientos del ensayo 2.

Tratamiento	Ácido gálico	DS	Ácido vainillínico	DS	Ácido protocatéquico	DS	Ácido siríngico	DS
1	16,46 a	2,23	0,10 a	0,08	2,42 a	0,49	3,38 a	0,77
2	13,19 a	7,70	0,63 a	0,23	2,45 a	0,60	3,43 a	0,90
3	17,34 a	2,67	0,64 a	0,30	2,49 a	0,34	3,49 a	0,97
4	16,80 a	2,50	0,65 a	0,01	2,55 a	1,32	3,56 a	0,80
5	11,59 a	10,41	0,64 a	0,34	2,48 a	2,34	3,48 a	1,00
6	14,10 a	5,08	0,59 a	0,21	2,72 a	1,20	3,34 a	0,91
7	16,31 a	3,69	0,67 a	0,34	2,63 a	0,45	3,66 a	0,81
8	15,32 a	4,43	0,65 a	0,09	2,55 a	1,45	3,56 a	0,80
9	14,36 a	6,89	0,58 a	0,11	2,30 a	3,30	3,67 a	0,83
10	15,81 a	3,58	0,63 a	0,23	2,47 a	1,34	3,45 a	0,95
11	16,92 a	2,47	0,65 a	0,12	2,55 a	1,54	3,55 a	0,77

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

DS: desviación estándar

Compuestos fenólicos no flavonoideos: ácidos cinámicos

Dentro del grupo de ácidos cinámico se analizaron el ácido caféico, el cual en parte es producto de la hidrólisis del ácido caftárico (Frankel *et al.*, 1995), por lo tanto la concentración de éste depende de la exposición al sol de las uvas (Price *et al.*, 1994). Además de estar implicado en los procesos de pardeamiento y oxidación, participa en la acilación de sustitutos glucosídicos de antocianos.

El ácido *p*-cumárico *trans* es uno de los principales compuestos no flavonoideos de la uva, el cual se puede transformar en quinona por acción de la lacasa con el resultado del oscurecimiento de la fruta (Zoecklein *et al.*, 2001).

Cuadro 19. Concentraciones promedios en mg L⁻¹ y desviaciones estándar de los ácidos cinámicos cuantificados en los tratamientos del ensayo 1.

Tratamiento	Ácido cafeico		DS	Ácido <i>p</i> -cumárico <i>trans</i>		DS
1	18,60	a	1,27	23,83	b	4,40
2	16,60	a	2,95	21,72	ab	4,30
3	17,02	a	3,83	20,71	a	1,74
4	19,48	a	7,00	20,67	a	2,74
5	17,26	a	1,94	19,35	a	0,69
6	18,87	a	2,59	20,43	a	2,46

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

DS: desviación estándar

Al observar los resultados obtenidos para el ensayo 1, en el Cuadro 19, no se obtuvieron diferencias significativas para el ácido caféico. Sí se obtuvieron en el caso de ácido *p*-cumárico *trans*, donde el tratamiento 1 es el que obtuvo la mayor concentración de dicho compuesto.

Cabe destacar que los ácidos cinámicos son reconocidos en innumerables estudios como copigmentos, dada su naturaleza y conformación espacial plana (Zamora, 2003b).

El estudio efectuado por Bruchfeld (1997), el cual se basó en adiciones de copigmentos como ácido caféico y clorogénico, en dosis de 300mg L⁻¹ a vinos de la variedad Pinot noir, tuvo como resultado que el porcentaje del color que es debido a la copigmentación es del orden de un 50%, en el caso del presente estudio, la concentración promedio de ácido caféico es de un 18 mg L⁻¹ y el porcentaje promedio del color que es debido a la copigmentación es 6,5%.

Cuadro 20. Concentraciones promedios en mg L⁻¹ y desviaciones estándar de los ácidos cinámicos cuantificados en los tratamientos del ensayo 2.

Tratamiento	Ácido caféico		DS	Ácido <i>p</i> - cumárico <i>trans</i>		DS
1	17,38	a	4,49	11,33	a	0,40
2	17,64	a	6,10	9,73	a	0,43
3	17,93	a	6,72	10,64	a	1,47
4	18,37	a	4,91	10,89	a	0,38
5	17,86	a	7,07	11,60	a	1,49
6	17,17	a	6,29	10,19	a	0,45
7	18,88	a	4,93	11,20	a	0,38
8	18,36	a	4,89	9,89	a	2,38
9	18,93	a	5,13	11,23	a	0,39
10	17,75	a	6,58	10,53	a	0,47
11	18,30	a	4,61	10,85	a	0,36

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).
DS: desviación estándar

En el ensayo 2 (Cuadro 20), no se observaron diferencias significativas para ninguno de los 2 ácidos estudiados. Cabe mencionar que el tratamiento 12 corresponde sólo a la variedad Pinot noir, por lo que al comparar con el estudio de Bruchfeld (1997), para la variedad, en este caso el porcentaje de color que es debido a la copigmentación es de un 4% con 18,30 mg L⁻¹ de ácido caféico.

Compuestos fenólicos flavonoideos: flavanoles

La (+) catequina y (-) epicatequina, son la base de la estructura de los taninos condensados del vino, los cuales aportan cuerpo, astringencia y amargor (Peña-Neira, 2002).

Estos se encuentran principalmente en semillas, en los vinos tintos son de vital importancia, ya que al unirse a los antocianos aportan a la estabilización del color, por lo que vinos con altas concentraciones de estos compuestos podrían tener una mejor evolución de su coloración una vez embotellados (Flanzy, 2000).

Cuadro 21. Concentraciones promedios en mg L⁻¹ y desviaciones estándar flavanoles y derivados cuantificados en los tratamientos del ensayo 1

Tratamiento	(+) Cat.	DS	(-) Epi.	DS	Pro. B3	DS	Gal. de pro. 1	DS	Gal. de pro. 2	DS
1	14,41	a 3,25	2,52	a 0,53	0,27	a 0,23	2,14	a 0,77	1,78	a 0,67
2	15,97	a 1,57	2,02	a 0,18	0,63	a 0,63	2,22	a 0,92	1,94	a 1,17
3	15,17	a 0,91	2,09	a 0,46	1,36	ab 1,07	2,17	a 0,08	1,63	a 1,11
4	9,75	a 7,32	9,92	a 13,45	1,24	ab 0,93	2,54	b 0,53	2,20	a 0,55
5	14,74	a 0,26	2,35	a 0,24	2,08	bc 0,39	2,36	ab 0,85	1,95	a 0,83
6	15,74	a 0,98	2,22	a 0,10	2,71	c 0,10	2,31	ab 0,40	1,83	a 1,73

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

(+) Cat: (+) catequina, (-) Epi: (-) epicatequina, Pro. B3: procianidina B3, Gal. de pro 1 y 2: galato de procianidina

DS: desviación estándar

En el Cuadro 21, en el ensayo 1, se obtuvieron diferencias significativas en la procianidina B3 y en galato de procianidina 1, donde los tratamientos con mayor aporte de la variedad blanca son los que poseen la mayor concentración de estos compuestos. Lo anterior se puede deber a que estos compuestos se unieron con antocianos en los tratamientos 1 y 2, ya que en vinos blancos la concentración de compuestos flavanoles es menor, por lo cual, la mayor concentración de estos compuestos en los otros tratamientos debiera responder a que estos se encuentran en forma libre y no asociados.

Asen *et al.*, (1972), estudiaron el proceso de copigmentación de cianidina -3,5 – diglucósido, con flavanoles, donde éstos actúan asociándose a antocianos y aumentando el porcentaje de color que es debido a este fenómeno, llegando a un 80% de aporte al color.

Ritche y Waterhouse (1999), encontraron en promedio de (+) catequina para vinos tintos un promedio de 26, 95 mg L⁻¹, por lo tanto los valores obtenidos se encuentran por debajo de la media.

Para (-) epicatequina, los valores promedio encontrados por los mismos autores van desde 14,51 mg L⁻¹ a 48,3 mg L⁻¹ para vinos comerciales. En el presente estudio los resultados se encontraron dentro de estos promedios.

En el ensayo 2 (Cuadro 22), se obtuvieron diferencias significativas en (+) catequina, (-) epicatequina y galato de procianidina 1 y 2, lo cual se debe a las características de cada variedad involucrada en la mezcla y a la diferente vinificación que se realiza para cada una de ellas.

Los tratamientos con mayor porcentaje en la mezcla de la variedad Pinot noir son los que presentaron en general mayor concentración de flavanoles, lo que se debe al constante

pisoneo del mosto durante el proceso de vinificación, lo que conlleva a una mayor extracción de flavanoles, compuestos que se ubican en su mayor parte en la semilla de las uvas.

Cuadro 22. Concentraciones promedios en mg L⁻¹ y desviaciones estándar flavanoles y derivados cuantificados en los tratamientos del ensayo 2

Tratamiento	(+) Cat.	DS	(-) Epi.	DS	Pro. B3	DS	Gal. de pro. 1	DS	Gal. de pro. 2	DS
1	18,16	a 2,74	16,06	a 6,14	1,57	a 0,16	1,10	a 0,12	0,91	a 0,31
2	18,45	a 4,01	16,30	a 7,58	1,60	a 0,23	1,01	a 0,14	0,75	a 0,29
3	18,75	a 4,35	15,49	a 7,73	1,63	a 0,26	1,03	a 0,15	0,94	a 0,38
4	19,22	a 3,42	16,96	a 6,29	1,67	a 0,20	1,06	a 0,11	1,12	a 0,38
5	18,68	a 4,55	16,25	a 7,34	1,62	a 0,26	1,03	a 0,16	0,96	a 0,40
6	19,96	a 4,09	16,73	a 7,05	1,56	a 0,24	1,07	a 0,16	0,98	a 0,39
7	21,16	ab 3,46	17,44	a 6,34	1,71	a 0,19	1,77	b 0,19	1,11	a 0,37
8	23,05	b 3,41	16,96	a 6,27	1,67	a 0,20	2,14	b 0,23	1,14	a 0,38
9	23,76	b 3,56	20,28	b 6,57	1,72	a 0,20	2,76	c 0,30	1,19	a 0,41
10	22,28	b 4,27	19,82	b 8,12	1,61	a 0,25	3,33	d 0,49	1,29	ab 0,52
11	22,97	b 3,27	20,42	b 5,96	1,66	a 0,19	4,58	e 0,46	1,62	b 0,53

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

(+) Cat: (+) catequina, (-) Epi: (-) epicatequina, Pro. B3: procianidina B3, Gal. de pro 1 y 2: galato de procianidina

DS: desviación estándar

Al comparar las concentraciones obtenidas con las de Ritchey *et al.*, (1999), se observó que, tanto para (+) catequina y (-) epicatequina, los valores obtenidos se encuentran dentro de los promedios mencionados por dichos autores.

Bruchfeld (1997), estudió el porcentaje de color que es debido a la copigmentación con adiciones de (+) catequina en 300 mg L⁻¹ sobre un vino Pinot noir, obteniendo como resultado que el porcentaje de color que es debido a este fenómeno bajo estas condiciones fueron de un 68,4%.

En el presente estudio, se obtuvo en los tratamientos 7 y 8 un 18,3% de color que es debido a la copigmentación con concentraciones de 22 mg L⁻¹ de (+) catequina en forma natural y no con cantidades adicionadas de dicho compuesto.

Brouillard *et al.*, (1991), en estudios de este fenómeno, encontró que el porcentaje de color puede fluctuar de 14 a 68% con adiciones de (+) catequina, (-) epicatequina, donde la principal asociación entre antocianos y estos compuestos fue para la malvidina -3,5-diglucósido. La fluctuación de dicho porcentaje se debió a que se analizó este fenómeno a distintos pH, los cuales iban de 1,65 a 8, 00, donde los mayores porcentajes de color por

este fenómeno se obtuvieron a los pH más bajos, dada la directa relación de éstos, como fue descrito anteriormente.

Compuestos fenólicos flavonoideos: flavonoles

La quercetina y glicósidos de flavanol, están presentes en los hollejos (epidermis) de las bayas y aportan con la componente amarilla de los vinos y a su vez tienen poder antioxidante benéfico para la salud (Peña-Neira, 2002). El contenido de flavonoles depende directamente de la exposición al sol de las bayas (Price *et al.*, 1995)

La quercetina -3-*O*- glucósido es el flavonol de mayor presencia en las bayas, radicando su importancia en el aporte al color del vino, ya sea como copigmento o como aporte al matiz al ser parte de la coloración amarilla (Hidalgo, 2003)

Se aprecia en el Cuadro 23 (ensayo 1), que sólo se obtuvieron diferencias significativas en rutina, donde los tratamientos 4 y 5 son los que poseen la menor concentración de dicho compuesto. Esto se relaciona en forma directa con el porcentaje de color que es debido a la copigmentación, ya que estos tratamientos son los que poseen el mayor aporte al color por dicho fenómeno, lo que indica que rutina, estaría actuando como copigmento al no encontrarse en mayor cantidad de forma libre.

Cuadro 23. Concentraciones promedios en mg L⁻¹ y desviaciones estándar de compuestos flavonoles en los tratamientos del ensayo 1

Tratamiento	Rutina	DS	Quercetina- <i>O</i> - glucósido	DS	Quercetina	DS
1	4,25 c	0,27	3,13 a	0,30	2,84 a	1,50
2	2,54 ab	0,31	2,38 a	1,12	2,79 a	0,60
3	3,37 b	0,66	2,75 a	0,30	2,79 a	0,19
4	1,44 a	1,89	9,85 a	12,78	1,64 a	0,53
5	1,49 a	0,13	2,55 a	0,40	2,83 a	0,10
6	3,44 b	1,16	2,98 a	0,12	2,91 a	0,17

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente (p<0.05).

DS: desviación estándar

Los estudios realizados por Baranac *et al.* (1996), describen que la asociación de malvidina- 3,5- diglucósido con quercetina aportan al color un 80% por este fenómeno a pH 3,2.

Cuadro 24. Concentraciones promedios en mg L⁻¹ y desviaciones estándar de compuestos flavonoles en los tratamientos del ensayo 1

Tratamiento	Rutina	DS	Quercetina- <i>o</i> -glucósido	DS	Quercetina	DS
1	3,95 a	0,76	2,82 a	0,38	2,25 a	0,51
2	4,01 ab	0,90	2,86 a	0,44	2,29 a	0,59
3	4,08 ab	0,97	2,91 a	0,49	2,33 a	0,63
4	4,17 b	0,80	2,97 a	0,37	2,19 a	0,53
5	4,07 ab	1,00	2,89 a	0,51	2,32 a	0,65
6	3,61 a	0,91	2,78 a	0,46	2,23 a	0,59
7	3,89 a	0,81	3,06 a	0,37	2,44 a	0,54
8	3,57 a	0,80	2,97 a	0,37	2,38 a	0,53
9	4,30 b	0,83	3,07 a	0,39	2,45 a	0,55
10	4,04 ab	0,95	2,88 a	0,48	2,31 a	0,62
11	4,15 b	0,77	2,96 a	0,35	2,37 a	0,52

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

DS: desviación estándar

Se aprecia en el Cuadro 24, que sólo hubo diferencias significativas entre los tratamientos en el caso de rutina, donde los tratamientos 1, 6, 7 y 8 son los que poseen el menor contenido de rutina. Al igual que en el ensayo 1, esto coincide con los mayores porcentajes de color que son debidos a la copigmentación.

Bruchfeld (1997), adicionó rutina en 300 mg L⁻¹ a vino Pinot noir y obtuvo como resultado que el porcentaje de color que es debido a la copigmentación fue de un 47,5 %.

Es sabido que quercetina actúa como copigmento, pero en el presente estudio, no se obtuvo diferencias estadísticamente significativas que permitieran establecer si este compuesto afectaba las características cromáticas de las mezclas de vinos, tanto para el ensayo 1 y 2.

Análisis del perfil antocianico de las mezclas de vinos

Las antocianidinas del género *Vitis* son cianidina, peonidina, petunidina, delphinidina y malvidina, siendo su coloración dependiente de su estructura y del pH del medio. Parece definitivamente establecido que estas agluconas no se encuentran en estado libre en la naturaleza, sino unidas a azúcares, formando antocianos (Glories, 1984).

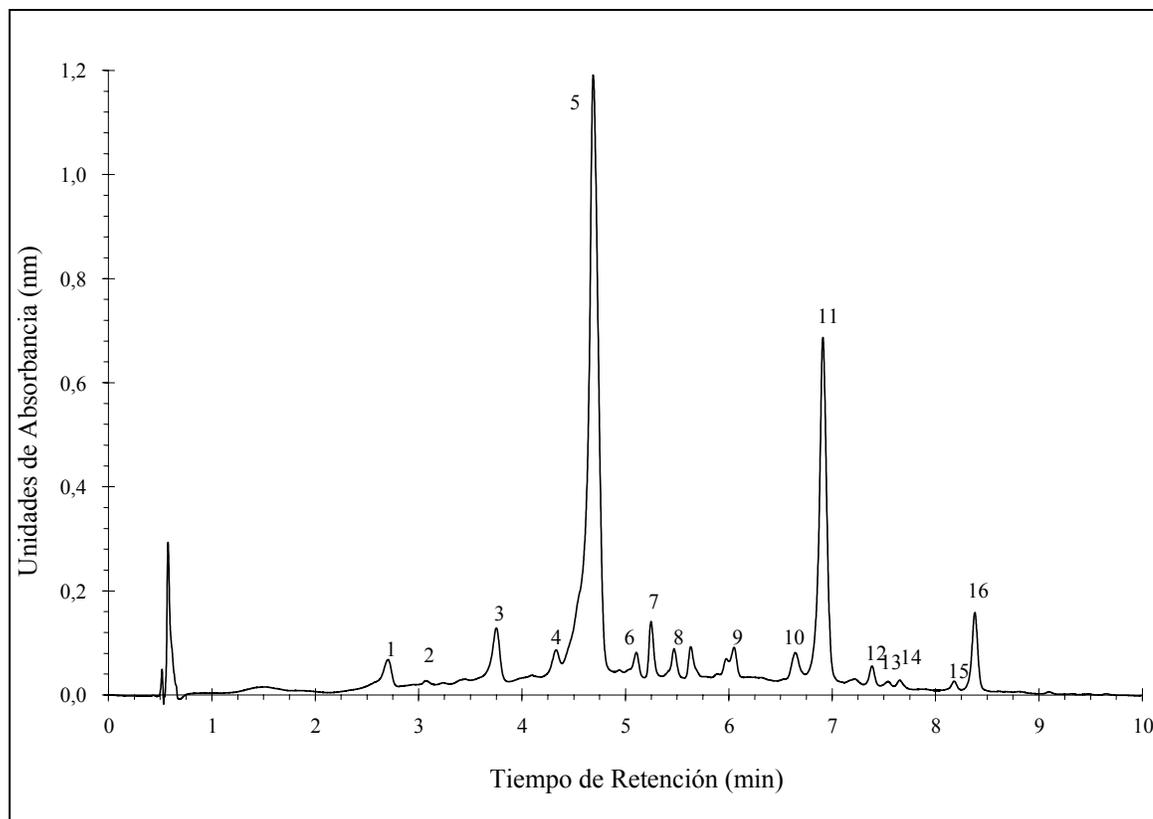


Figura 7. Cromatograma tipo de antocianos presentes en vinos (520 nm). 1:delphinidina-3-glucósido; 2: cianidina-3-glucósido; 3: petunidina-3-glucósido; 4: peonidina-3-glucósido; 5: malvidina-3-glucósido; 6: delphinidina-3-acetilglucósido; 7: cianidina-3-acetilglucósido; 8: vitisina A; 9: petunidina-3-acetilglucósido; 10: peonidina-3-acetilglucósido; 11: malvidina-3-acetilglucósido; 12: delphinidina-3-*p*-cumarilglucósido; 13: cianidina-3-*p*-cumarilglucósido; 14: petunidina-3-*p*-cumarilglucósido; 15: peonidina-3-*p*-cumarilglucósido; 16: malvidina-3-*p*-cumarilglucósido.

La Figura 7 muestra un cromatograma tipo de un extracto de mezcla de vinos del ensayo 2, la cual corresponde al tratamiento 2, donde se pueden apreciar los compuestos identificados.

A continuación se analizarán los resultados obtenidos que tienen relación con los objetivos del presente estudio.

Cuadro 25. Concentraciones promedios en mg L⁻¹ de antocianinas monoglucosiladas en los tratamientos del ensayo 1.

Tratamiento	DG	DS	CG	DS	PtG	DS	PnG	DS	MG	DS
1	4,40 b	1,11	1,75 a	0,89	2,66 a	1,10	2,45 a	0,16	165,68 a	5,25
2	3,85 b	0,90	2,32 b	1,93	5,78 c	0,96	2,31 a	0,16	162,50 a	6,96
3	4,02 b	0,87	2,81 b	1,92	5,75 c	1,01	2,26 a	0,17	162,75 a	8,43
4	3,89 b	0,99	2,53 b	1,90	5,71 c	0,97	2,27 a	0,18	164,35 a	7,59
5	1,76 a	1,20	2,12 b	1,74	5,21 c	0,44	2,20 a	0,22	174,18 ab	6,36
6	2,06 a	1,23	1,95 ab	1,47	4,40 b	0,52	2,10 a	0,23	178,85 b	5,85

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente (p<0.05).

DG: delfinidina -3- glucósido, CG: cianidina -3- glucósido, PtG: petudina -3- glucósido, PnG: peonidina -3- glucósido, MG: malvidina -3- glucósido.

DS: desviación estándar

Cuadro 26. Concentraciones promedios en mg L⁻¹ de antocianinas aciladas en los tratamientos del ensayo 1.

Tratamiento	VA	DS	CAC	DS	PtAc	DS	PnAc	DS	Mac	DS
1	1,23 a	0,22	1,11 a	0,75	1,91 b	1,30	0,84 a	0,60	18,23 b	1,68
2	1,05 a	0,21	1,01 a	0,77	1,82 b	1,29	0,82 a	0,40	16,87 b	2,05
3	1,17 a	0,22	0,98 a	0,82	1,05 a	1,30	0,64 a	0,04	16,96 ab	2,56
4	0,98 a	0,24	0,89 a	0,74	1,88 b	1,31	0,83 a	0,68	16,39 b	1,66
5	0,78 a	0,26	0,82 a	0,69	1,62 b	1,33	0,71 a	1,06	13,19 a	2,13
6	1,01 a	0,28	0,85 a	0,63	1,52 b	1,35	0,63 a	0,48	11,09 a	1,82

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente (p<0.05).

VA: vitisina A, CAC: cianidiana -3-acetilglucósido, PtAc: petunidina -3-acetilglucósido, PnAc: peonidina -3-acetilglucósido, MAC: malvidina -3-acetilglucósido.

DS: desviación estándar

Cuadro 27. Concentraciones promedios en mg L⁻¹ de antocianinas cumariladas en los tratamientos del ensayo 1.

Tratamiento	DC	DS	CC	DS	PtC	DS	PnC	DS	MC	DS
1	0,18	a 0,09	0,20	a 0,09	0,24	a 0,16	0,16	a 0,13	2,24	a 1,66
2	0,23	a 0,08	0,19	a 0,08	0,25	a 0,15	0,16	a 0,12	2,31	a 1,53
3	0,16	a 0,08	0,20	a 0,08	0,26	a 0,09	0,17	a 0,07	2,47	a 1,54
4	0,20	a 0,07	0,21	a 0,07	0,28	a 0,16	0,18	a 0,13	2,23	a 1,49
5	ND		0,23	a 0,07	0,28	a 0,14	0,22	a 0,11	2,06	a 1,20
6	ND		0,25	a 0,07	0,28	a 0,13	0,23	a 0,12	1,89	a 1,01

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

DC: delfinidina 3-*p*-cumarilglucósido, CC: cianidina 3-*p*-cumarilglucósido, PtC: petunidina 3-*p*-cumarilglucósido, PnC: peonidina 3-*p*-cumarilglucósido, MC: malvidina 3-*p*-cumarilglucósido.

DS: desviación estándar

ND: no detectada

Cuadro 28. Sumatoria de antocianinas en mg L⁻¹ del ensayo 1.

Tratamiento	Monoglucosilados	Aciladas	<i>p</i> -cumarilados	Total antocianinas
1	176,94	23,40	3,02	203,36
2	176,76	21,60	3,14	201,50
3	177,59	20,80	3,26	201,65
4	178,75	20,97	3,10	202,82
5	185,47	17,12	2,79	205,38
6	189,36	15,10	2,65	207,11

En los Cuadros 25, 26 y 27 se observan los resultados obtenidos para el ensayo 1 en cuanto a las antocianinas identificadas. Se apreció que en las antocianinas monoglucosiladas existen diferencias significativas, salvo en el caso de peonidina -3- glucósido, para las aciladas las diferencias se encontraron en petunidina -3-acetilglucósido y malvidina -3-acetilglucósido y en las cumariladas no se presentaron diferencias.

Cabe destacar que al aumentar el porcentaje de la variedad Sauvignon blanc sobre el 8 %, aumenta la forma libre de la malvidina-3- glucósido y, por sobre un 2 % la forma libre petunidina -3- glucósido.

Se observó que existe algún tipo de relación entre la copigmentación y la disminución en alguno de los compuestos identificados, ya que los tratamientos con mayor porcentaje de copigmentación de este ensayo son el 4, 5 y 6, donde se presentan las menores concentraciones de delfinidina -3- glucósido (tratamiento 5 y 6), lo que indicaría que este compuesto se estaría asociando a copigmentos.

La malvidina -3- glucósido, la antocianina más importante presente en los vinos, disminuye en forma libre hasta alcanzar valores de 6% de la variedad Sauvignon blanc, aumentando su forma libre no copigmentada con valores de 8 y 10 % de Sauvignon blanc en la mezcla.

En base a los totales de antocianinas identificadas (Cuadro 28), se puede decir que se presentan en mayor concentración las monoglucosiladas, seguida de las aciladas y por último las cumariladas, como era de esperar.

Dentro de las categorías de antocianinas identificadas, las que se concentran en mayor forma es malvidina -3- glucósido, seguida de su forma acilada y cumarilada.

Cuadro 29. Concentraciones promedios en mg L⁻¹ de antocianinas monoglucosiladas en los tratamientos del ensayo 2.

Tratamiento	DG	DS	CG	DS	PtG	DS	PnG	DS	MG	DS
1	6,25 c	1,10	3,14 a	1,95	4,38 a	0,74	4,04 c	1,04	190,65 c	34,23
2	6,35 c	1,24	2,89 a	1,98	4,95 a	0,65	3,57 bc	0,91	193,94 c	53,31
3	6,63 c	1,49	3,52 a	2,07	5,95 a	0,65	3,13 b	0,95	164,09 cb	21,34
4	4,77 b	1,26	3,12 a	1,49	5,04 a	0,54	2,80 b	0,68	156,62 b	23,89
5	2,90 a	0,89	2,98 a	0,91	3,57 a	0,29	1,51 ab	0,41	139,32 b	13,35
6	3,40 ab	0,66	2,78 a	1,06	2,64 a	0,25	1,26 ab	0,49	131,35 ab	78,23
7	5,40 b	1,18	3,01 a	1,69	4,73 a	0,20	0,88 a	0,77	128,19 a	2,34
8	2,21 a	1,00	3,21 a	0,69	3,99 a	0,18	0,54 a	0,29	131,48 a	21,12
9	3,12 a	0,83	2,78 a	0,98	3,30 a	1,23	0,60 a	0,43	130,20 a	26,85
10	2,98 a	0,58	2,67 a	0,93	2,30 a	0,98	0,45 a	0,14	129,99 a	13,14
11	3,32 a	0,75	3,21 a	1,41	2,99 a	0,21	0,54 a	0,64	132,54 a	13,35

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente (p<0.05).

DG: delfinidina -3- glucósido, CG: cianidina -3- glucósido, PtG: petudina -3- glucósido, PnG: peonidina-3- glucósido, MG: malvidina -3- glucósido.

DS: desviación estándar

Cuadro 30. Concentraciones promedios en mg L⁻¹ de antocianinas aciladas en los tratamientos del ensayo 2.

Tratamiento	VA	DS	CAC	DS	PtAc	DS	PnAc	DS	Mac	DS
1	1,23 a	0,44	0,67 bc	0,13	3,15 c	0,47	1,39 b	0,22	30,07 c	9,23
2	1,45 a	0,39	0,59 b	0,13	2,82 c	0,45	1,27 ab	0,20	26,11 bc	8,95
3	1,19 a	0,37	0,59 b	0,07	1,45 ab	0,28	0,89 ab	0,18	23,45 b	8,55
4	1,67 a	0,42	0,49 b	0,11	2,32 bc	0,40	1,02 ab	0,21	20,20 b	6,88
5	1,32 a	0,41	0,26 a	0,06	1,11 a	0,23	0,49 a	0,21	15,32 a	3,53
6	1,42 a	0,34	0,23 a	0,06	0,91 a	0,21	0,38 a	0,17	12,76 a	2,83
7	1,13 a	0,30	0,18 a	0,05	0,57 a	0,17	0,26 a	0,15	14,23 a	2,18
8	ND		ND	0,09	1,00 a	0,23	ND		13,32 a	
9	ND		ND		0,78	0,56	ND		ND	
10	ND		ND		ND		ND		ND	
11	ND		ND		ND		ND		ND	

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

VA: vitisina A, CAC: cianidina -3-acetilglucósido, PtAc: petunidina -3-acetilglucósido, PnAc: peonidina -3-acetilglucósido, MAC: malvidina -3-acetilglucósido.

DS: desviación estándar

ND: no detectada

Cuadro 31. Concentraciones promedios en mg L⁻¹ de antocianinas cumariladas en los tratamientos del ensayo 2.

Tratamiento	DC	DS	CC	DS	PtC	DS	PnC	DS	MC	DS
1	0,87 a	0,41	0,33 b	0,08	0,40 c	0,13	0,26 b	0,22	3,69 b	0,67
2	0,78 a	0,40	0,3 b	0,07	0,39 c	0,13	0,25 b	0,20	3,58 b	0,59
3	0,73 a	0,38	0,28 ab	0,07	0,22 ab	0,12	0,24 b	0,20	3,42 b	0,59
4	0,84 a	0,31	0,26 ab	0,08	0,34 b	0,11	0,22 b	0,16	2,75 ab	0,49
5	0,82 a	0,16	0,16 a	0,07	0,19 a	0,08	0,15 a	0,09	1,41 aa	0,26
6	0,67 a	0,13	0,15 a	0,06	0,17 a	0,07	0,14 a	0,08	1,13 a	0,23
7	0,59 a	0,10	0,23 ab	0,05	0,14 a	0,07	0,13 a	0,06	0,87 a	0,18
8	ND		ND		ND		ND		ND	
9	ND		ND		ND		ND		ND	
10	ND		ND		ND		ND		ND	
11	ND		ND		ND		ND		ND	

Promedios seguidos de igual letra en las columnas no difieren estadísticamente ($p < 0.05$).

DC: delphinidina -3-*p*-cumarilglucósido, CC: cianidina -3-*p*-cumarilglucósido, PtC: petunidina -3-*p*-cumarilglucósido, PnC: peonidina -3-*p*-cumarilglucósido, MC: malvidina -3-*p*-cumarilglucósido

DS: desviación estándar

ND: no detectada

En los Cuadros 29, 30 y 31 se observan los resultados obtenidos para el ensayo 2 en cuanto a las antocianinas identificadas. Se apreció que en el caso de las antocianinas monoglucosiladas existen diferencias significativas para delfinidina -3- glucósido, peonidina -3- glucósido y malvidina -3- glucósido, donde los tratamientos que concentran la menor cantidad de estos compuestos corresponden al 8, 9, 10 y 11, los cuales corresponden en mayor porcentaje a la variedad Pinot noir, la cual se caracteriza por el menor contenido de antocianos.

En base a las antocianinas aciladas y cumariladas, en los tratamientos con mayor contenido de la variedad Pinot noir no fueron detectadas, dado que esta variedad no contiene este tipo de antocianinas. Lo anterior, debido a que sus antocianos no se encuentran esterificados (Zoecklein *et al.*, 2001). Esta situación se observó desde el tratamiento 8 al 11, donde el porcentaje de Pinot noir en la mezclas de vinos va de un 70 a 100%.

No se pudo observar una relación entre la copigmentación y las concentraciones de antocianinas, ya que los tratamientos que poseen mayor porcentaje de copigmentación corresponden al 6, 7 y 8, y en base a las concentraciones de antocianinas, la característica que se observa, es un decrecimiento en cuanto aumenta la cantidad de Pinot noir en la mezcla. Por lo tanto, no se logra dilucidar si esta disminución en la concentración de antocianinas responde al fenómeno de la copigmentación o a la característica varietal de este vino ocupado.

Cuadro 32. Sumatoria de antocianinas en mg L⁻¹ del ensayo 2.

Tratamiento	Monoglucosilado	Acilado	<i>p</i> -cumarilado	Total antocianinas
1	208,46	36,51	5,55	250,52
2	211,70	32,24	5,30	249,24
3	183,32	27,57	4,89	215,78
4	172,35	25,70	4,41	202,46
5	150,28	18,50	2,73	171,51
6	141,43	15,70	2,26	159,39
7	142,21	16,37	1,96	160,54
8	141,43	14,48	0,00	155,91
9	140,00	0,78	0,00	140,78
10	138,39	0,00	0,00	138,39
11	143,78	0,00	0,00	143,78

El Cuadro 32 muestra la sumatoria de las antocianinas identificadas del ensayo 2. Al igual que en el ensayo 1, la mayor cantidad de estas son las monoglucosiladas, seguida de las aciladas y cumariladas. Dentro de estos grupos la malvidina -3-glucósido y sus derivadas aciladas y cumariladas son la de mayor concentración.

CONCLUSIONES

La composición fenólica es característica de las variedades utilizadas en las mezclas, tanto del ensayo 1 y 2.

La mezcla de vino Syrah con Sauvignon blanc en porcentajes de 6, 8 y 10 y la mezcla de vino Carménère con Pinot noir, en porcentajes de 50, 60 y 70 de este último, aumenta de manera positiva la copigmentación. Por lo tanto, estabiliza la materia colorante lo que es muy útil al momento de pensar en vinos con mayor potencial de guarda.

No necesariamente existe una relación entre la disminución de pigmentos antocianicos, de compuestos no flavonoides (ácidos benzoicos y cinamicos) y flavonoides (flavanoles y flavonoles) y el aumento del porcentaje de copigmentación.

Finalmente, se puede decir que las mezclas de vinos estudiadas pueden lograr mayor estabilidad de la materia colorante a través del fenómeno de la copigmentación, lo que no quiere decir que aumente la intensidad del color, ya que el efecto no necesariamente será de tipo hiperocrómico, sino que puede resultar ser de tipo hipso o batocrómico.

BIBLIOGRAFIA

- Asen, S. R. Steward, K. Norris. 1972. Copigmentation of anthocyanins in plant tissues and its effect on color. *Phytochemistry* 11: 1139-1145p.
- Baranac, J. N. Petranovic J. Dimitric-Markovic. 1996. Spectrophotometric study of anthocyan copigmentation reactions. *J. Agric. Food Chem.* 45: 1701-1703p.
- Bordeu, E., J. Scarpa. 1998. *Análisis Químico del Vino*. Ediciones PUC. Chile. 203 p.
- Boulton, R. 2001. The Copigmentation of Anthocyanins and Its Role in the Color of Red Wine: A Critical Review. *Am. J. Enol. Vitic.*, 52, 67-87.
- Boulton, R.B. 1996. Methods for the assessment of copigmentation in red wines. 47th Annual Meeting of the American Society for Enology and Viticulture, Reno.
- Brouillard, R. M. Wigand, O. Dangles, A. Cheminat, A. 1991. pH and solvent effects on the copigmentation of malvidin with polyphenols, purine and pyrimidine derivates. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*: 1235-1241p.
- Brouillard, R. O. Dangles, 1994. Anthocyanins molecular interactions: the first step in the formation of new pigments during wine aging. *Food Chemistry*, 51, 365-371p.
- Bruchfeld, S. 1997. Efecto de la adición de copigmentos rutina, ácido clorogénico, ácido cafeíco y catequina sobre el color y complejos de copigmentación formados en vinos y mostos *Pinot noir*. Memoria Ingeniero Agrónomo. Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Agronomía e Ingeniería Forestal. Santiago, Chile. 44p.
- Cacho, J. 2003. El vino y su composición y nuestros sentidos. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza (España). 47p.
- Fernández, J. J. Carcelén, A. Martínez, 1997. Características cromáticas de vinos rosados y tintos de la cosecha de 1996 en la región de Murcia. 11p *In*: III Congreso Nacional de Enólogos. Murcia, España, Marzo 1997.
- Flanzy, C. 2000. *Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos*. AMV. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid, España. 783 p.
- Frankel, E. N. Waterhouse, P. Teissedre. 1995. Principal phenolic phytochemical in selected California wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low-density lipoproteins. *J Agric. Food Chem.* 43: 880-894p.

- García- Barceló, J. 1990. Técnicas analíticas para vinos. Ediciones FAB. Barcelona, España. 1713 p.
- Glories, Y. 1978. Reserches sur la matière colorantes des vins rouges. Thèse doctoral d'état, Univesité de Bordeaux II. 364 p.
- Glories, Y. 1984. La colear des vins rouges. L'ère partie les equilibres des anthocyanes et des tanins. Conn. Vigne Vin 18. 217p.
- González-San José, M. 1989. Comportamiento de compuestos del metabolismo secundario en la maduración de la uva de *Vitis vinifera*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. 240 p.
- Hidalgo, T., J. 2003. Tratado de Enología. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid, España. 1423p.
- Iñiguez, M. 2000. Color y envejecimiento en vinos tintos de Rioja. ACE revista de Enología, (N° 2 Julio). Disponible en: http://www.acenologia.com/ciencia51_2.htm. Leído el 25 de Julio de 2006.
- Levengood, J. 1996. A Survey of Copigmentation in Cabernet sauvignon. Thesis Dept. of Food Science, University of California at Davis. Estados Unidos. 46 p.
- Obreque, E. 2003. Efecto de la microoxigenación sobre las características de un vino Cabernet sauvignon. Memoria Ingeniero Agrónomo. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agronómicas. Santiago, Chile. 84p.
- Ortega, A., M. Garcia, J. Hidalgo, P. Tienda, P. Navarro, J. Serrano. 1995. Contribución al estudio del color de los vinos españoles. Vitivinicultura 1993: 11-12, 1994: 3-6 España.
- Peña, A. 1998. "Contribución al conocimiento del origen de problemas sensoriales en vinos. Su relación con la composición fenólica y la presencia de compuestos organoclorados". Tesis Dr. Ing. Agr. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España. 345p.
- Peña, A. 1999. Los componentes del color de los vinos tintos. pp 49-65 IN: Seminario Internacional de Microbiología y Polifenoles del vino. U. de Chile, Depto. de Agroindustria y Enología. Santiago, Chile. 125 p.
- Peña Neira, A. 2002. La fisiología de la baya y su relación con la calidad del vino. Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile. Santiago, Chile. 39-43p.
- Pérez-Magariño, S., González-San José, M., 2002. Prediction of red and rose wine CIELab parameters from absorbance measurements. Journal of Science of food and Agriculture. V. 82, n. 11, 1319-1324p.

Price, F. P. Breen, M. Valladao, B. Watson. 1995. Cluster Sun Exposure and Quercetin in Pinot noir Grapes and Wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, 46: 187 - 194.

Riberau-Gayon, P., Y. Glories, A. Maujeau y D. Dubordieu. 1998. *Traité d' Oenologie. Chimie du Vin, Stabilisation et Traitements*. Editorial Dunod. Paris, Francia. 214-224p.

Ritchey, J., A. Waterhouse, 1999. A standard red wine: Monomeric phenolic analysis of commercial *Cabernet Sauvignon* wines. *American Journal of Enology and Viticulture*. 50(1): 91-100p.

Rivas, J., C. Santos Buelga y O. Lock, 2003. Química y Estabilidad. pp. 26-59. In: Muñoz, O (Ed). *Antocianos y Betalainas, colorantes naturales de aplicación industrial CYTED*. Editorial Salesianos, Santiago, Chile. 236p.

Sepúlveda, A. 2001. Caracterización polifenólica de mezcla de vinos de las variedades Cabernet sauvignon y País. Memoria Ingeniero Agrónomo. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agronómicas. Santiago, Chile. 17p.

Sepúlveda, C. 2003. Caracterización de la composición fenólica de las bayas del cv. Cabernet sauvignon provenientes de dos zonas en los valles del Maipo y Cachapoal. Memoria Ingeniero Agrónomo. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agronómicas. Santiago, Chile. 80p.

Shultz, M. 2002. Evaluación de las características de uvas y vinos de las variedades Cabernet franc y Syrah para la zona de Alto Jahuel. Memoria Ingeniero Agrónomo. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agronómicas. Santiago, Chile. 68 p.

Singlenton, V. J. Zaya y E. Trousdale, 1980. White Table Quality and Polyphenol Composition as Affected Must Sulfur Dioxide Content and Pomace Contact Time. *Am J. Enol. And Vitic.* 21 (1): 14-20p.

Singlenton, V., 1988. *Wine Analysis*. Edition Linskens. Berlin, Alemania. 217p.

Somers, T., K., Pocock, 1990. Evolution of Red Wines: III. Promotion of the Maturation Phase. *Vitis*. 29: 109-121p.

Zamora, F. 2003a. *Elaboración y crianza del vino tinto: Aspectos científicos y prácticos*. AMV. Ediciones, Madrid, España. 224p.

Zamora, F. 2003b. La copigmentación; un factor determinante del color del vino tinto. Unidad de Enología del Centro de Referencia en Tecnología (CeRTA). Departamento de Bioquímica y Biotecnología. Facultad de Enología de Tarragona, Universidad *Rovira i Virgili* (España). 8p.

Zoecklein, B., K. Fugelsang, B. Gump y F. Nury, 2001. Análisis y producción de vino. Editorial Acribia, S.A., Zaragoza, España. 613p.