



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS
ESCUELA DE POSTGRADO

**RELACIÓN ENTRE LA CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y
COMPOSICIÓN FENÓLICA EN VINOS TINTOS DEL CV.
CARMÉNÈRE**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN ENOLOGÍA Y
VITIVINICULTURA

SOFÍA VERÓNICA HERNÁNDEZ DOMÍNGUEZ

DIRECTORES DE TESIS

ALVARO IVÁN PEÑA NEIRA
ELÍAS OBREQUE SLIER

PROFESORES CONSEJEROS

EDUARDO LOYOLA MADARIAGA
LORETO PRAT DEL RIO

SANTIAGO DE CHILE
OCTUBRE 2012



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS
ESCUELA DE POSTGRADO

**RELACIÓN ENTRE LA CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y
COMPOSICIÓN FENÓLICA EN VINOS TINTOS DEL CV.
CARMÉNÈRE**

**RELATIONSHIP BETWEEN THE PHENOLIC ANTIOXIDANT
CAPACITY AND COMPOSITION IN RED WINES OF CV.
CARMÉNÈRE**

SOFÍA VERÓNICA HERNÁNDEZ DOMÍNGUEZ

SANTIAGO DE CHILE
2012

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

**RELACIÓN ENTRE LA CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y COMPOSICIÓN
FENÓLICA EN VINOS TINTOS DEL CV. CARMÉNÈRE**

Tesis para optar al Grado de Magister en Enología y Vitivinicultura

SOFÍA VERÓNICA HERNÁNDEZ DOMÍNGUEZ

Calificaciones

Directores de tesis

Sr. Álvaro Peña Neira
Dr. Ingeniero Agrónomo Enólogo

Aprobado

Sr. Elías Obreque Slier
Dr. Ingeniero Agrónomo Enólogo

Aprobado

Profesores consejeros

Sr. Eduardo Loyola Madariaga
Dr. Ingeniero Agrónomo Enólogo

Aprobado

Srta. Loreto Prat Del Rio
M. Sc. Ingeniero Agrónomo

Aprobado

Santiago, Chile
2012

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis sinceros agradecimientos a las personas que hicieron posible la realización de esta Tesis.

A mis profesores guías, Sr. Álvaro Peña y Sr. Elías Obreque, por su exigencia orientación y colaboración, que acompañaron desde un principio la creación de ésta Tesis.

Al Sr. Héctor Morales por la ayuda en la realización de ésta tesis, quien demostró un apoyo total al trabajo investigativo durante largas horas en el laboratorio.

Al Sr. Alejandro Cáceres y Srta. Inés Cea, por su valiosa ayuda en enseñarme las metodologías de capacidad antioxidante.

A los profesores informantes Sr. Eduardo Loyola y Srta. Loreto Prat, por el apoyo entregado durante la realización de ésta Tesis.

A Gonzalo T., por su apoyo incondicional entregado en los momentos más difíciles.

Muchas gracias.

INDICE

RESUMEN	3
Palabras claves	3
ABSTRACT	4
Key words.....	4
LISTA DE ABREVIATURAS	5
INTRODUCCIÓN	7
Hipótesis.....	9
Objetivos	9
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	10
Compuestos fenólicos.....	10
Fenoles Totales	12
Taninos Totales.....	13
Antocianos Totales	14
Capacidad Antioxidante	16
MATERIALES Y MÉTODOS	20
Lugar del estudio	20
Materiales	20
Muestras de vinos.....	20
Equipos	21
Método	22
Procedimiento	22
Variables a medir	23
Diseño experimental y análisis estadístico	25
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
Análisis enológicos realizados.....	26
Fenoles Totales	26
Taninos Totales.....	28
Antocianos Totales	30
Capacidad Antioxidante	31
Coeficiente de Correlación entre metodologías.....	33
Coeficiente de Correlación CA vs. Contenido de fenoles, antocianos y taninos totales..	34
Análisis de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)	36
Antocianos	36
Fenoles de bajo peso molecular.....	38

Familias de Fenoles de bajo peso molecular encontrados en las muestras de vinos del cv. Carménère	39
Ácidos Fenólicos	40
Flavonoles	41
Flavanoles	42
Antocianos	43
Fenoles alcoholes	44
Coefficientes de correlación CA vs. Familias de compuestos fenólicos de bajo peso molecular	45
CONCLUSIONES	48
BIBLIOGRAFÍA CITADA	49
ANEXOS	59

RESUMEN

En este estudio, se evaluó la capacidad antioxidante (CA) de 24 vinos tintos comerciales del cv. Carménère, los cuales fueron analizados mediante tres metodologías: 2,2- Difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH), ferric-reducing antioxidant power (FRAP) y oxygen radical absorbance capacity (ORAC). Los análisis de CA se correlacionaron con el contenido de fenoles totales, antocianos totales y taninos totales. Los fenoles totales fueron analizados por dos métodos (Folin-Ciocalteu y IPT). Los antocianos totales fueron analizados por dos metodologías (decoloración con bisulfito y HPLC-DAD) y taninos totales mediante la reacción de (Bate-Smith y Metil Celulosa). Finalmente la CA se correlacionó con el contenido de 5 fracciones fenólicas (ácidos fenólicos, flavanol-3-oles, antocianos, flavonoles y alcoholes fenólicos) determinadas por HPLC-DAD. Los resultados se analizaron mediante un test estadístico de regresión múltiple para cada uno de los 3 métodos usados para determinar CA en contraste con las diferentes metodologías utilizadas.

El contenido de fenoles totales determinado por la metodología Folin-Ciocalteu obtuvo una baja correlación con la CA analizada por la metodología FRAP, DPPH y ORAC.

Algunas familias fenólicas, como los flavanoles y flavonoles, serían más importantes que otras en los que se refiere a su aporte a la CA total del cv. Carménère.

Palabras claves

ORAC, Espectrofluorímetro, Espectrofotometría, DPPH y Precipitación con Metil Celulosa (PMC).

ABSTRACT

In this study, were evaluated the antioxidant capacity (CA) of 24 commercial red wines of cv. Carmenere, which were analyzed using three methods: 2,2- Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), ferric-reducing antioxidant power (FRAP) and oxygen radical absorbance capacity (ORAC). CA tests were correlated with total phenolic content, total anthocyanins and total tannins. Total phenols were analyzed by two methods (Folin-Ciocalteu and IPT). The total anthocyanins were analyzed by two methods (bisulfite and HPLC-DAD) and total tannins by the reaction of (Bate-Smith and methyl cellulose). Finally, the CA was correlated with phenolic content of 5 fractions (phenolic acids, flavanol-3-ols, anthocyanins, flavonols and phenolalcohols) determined by HPLC-DAD. The results were analyzed using a multiple regression statistical test for each of the 3 methods used to determine CA in contrast to the different methodologies used.

The total phenol content determined by Folin-Ciocalteu method had a low correlation with the CA methodology analyzed by FRAP, DPPH and ORAC.

Some phenolic families, such as flavanols and flavonols, would be more important than others in terms of their contribution to the total AC cv. Carménère.

Key words

ORAC, Spectrofluorimeter, spectrophotometry, DPPH and Methyl cellulose precipitable (MCP)

LISTA DE ABREVIATURAS

CA Capacidad antioxidante

ORAC Oxygen radical absorbance capacity o Capacidad de Absorción de Radicales de Oxígeno

DPPH Radical 2,2-difenil-1-picrilhidracilo

FRAP Análisis del poder reductor férrico/antioxidante

PMC Precipitación con metil celulosa

IPT Índice de polifenoles totales

HPLC Cromatografía de líquidos de alta resolución

HPLC-DAD Cromatografía líquida de alta eficacia acoplada a un detector de fotodiodos alineados

OH Radical hidróxilo

TEAC Actividad antioxidante equivalente a Trolox

EAG Equivalente de ácido gálico

SET Single Electron transfer

HAT Hidrogen atom transfer

TPTZ Tripidil Triazina

Trolox Análogo soluble de vitamina E

DO Denominación de origen

M Muestras

Dp3GI Delfinidina-3-glucósido

Cy3GI Cianidina-3-glucósido

Pt3GI Petunidina-3-glucósido

Po3GI Peonidina-3-glucósido

Mv3GI Malvidina-3-glucósido

Dp3acGI Delfinidina-3-acetil-glucósido

Cy3acGI Cianidina-3-acetil-glucósido

Pt3acGI Petunidina-3-acetil-glucósido

Po3acGI Peonidina-3-acetil-glucósido

Mv3acGI Malvidina-3-acetil-glucósido

DppcGI Delfinidina-*p*-cumaril-glucósido

CypcGI Cianidina-*p*-cumaril-glucósido

PtpcGI Petunidina-*p*-cumaril-glucósido

PopcGI Peonidina-*p*-cumaril-glucósido

MvpcGI Malvidina-*p*-cumaril-glucósido

P Procianidina

Gal Galato

Prod Prodelfinidina

Epi Epicatequina

Q Quercetina

INTRODUCCIÓN

Los compuestos fenólicos revisten una gran importancia en la enología debido al papel que juegan directa o indirectamente sobre las características de los vinos. La diferencia entre los tipos y estilos de vinos se deben, en gran parte a la concentración y composición de los fenoles. Estos compuestos son los responsables del color, astringencia, amargor y aroma de los vinos y según su naturaleza pueden tener interés nutricional y farmacológico (Flanzy, 2003; Zoecklein *et al.*, 2001 y Obreque-Slier *et al.*, 2010).

En las últimas décadas los polifenoles del vino han sido sometidos a numerosas investigaciones debido a su actividad antioxidante, capacidad de neutralización de los radicales libres y otros beneficios para la salud. Muchos de ellos también han sido implicados en la protección contra enfermedades como el cáncer y patologías cardiovasculares, mientras que algunos se ha visto que presentan una protección potencial contra la enfermedad de Alzheimer (Gorinstein *et al.*, 1998 y Nigdikar *et al.*, 1998).

Existe un amplio número de métodos para evaluar capacidad antioxidante (CA) *in vitro*. Sin embargo, todavía no existe un consenso sobre el método más adecuado para evaluar la CA, lo que lleva a una gran disparidad en los resultados publicados y, por tanto, una dificultad de comparar resultados entre sí (Leighton y Urquiaga, 1998; Antolovich *et a.*, 2002 y Frankel y Meyer, 2000)

Tradicionalmente para la determinación de los compuestos fenólicos se utilizan distintos tipos de métodos espectrofotométricos, alguno de los cuales están basados en el aumento de intensidad de color sufrido por disoluciones de ellos cuando el pH cae bruscamente, sobre todo en el caso de las antocianinas (Ribereau-Gayon y Stonestreet, 1965).

Después de los trabajos de Williams *et al.*, (1978) y Wulf y Nagel (1978), la técnica de cromatografía líquida de alta eficacia en fase reversa (HPLC-RP) se convirtió en la técnica

estándar que permite la completa separación de una forma rápida de estos compuestos. Sin embargo, para poder identificarlos son necesarios aislamientos previos.

Diversos estudios han demostrado que existe una alta correlación entre la composición fenólica y la capacidad antioxidante (Sánchez-Moreno *et al.*, 2005, Fernández-Pachón *et al.*, 2004, Frankel *et al.*, 1995 y Ursini *et al.*, 1996). Sin embargo, Rebolo-López (2007), indica que existe un comportamiento contrario.

Pérez-Jiménez y Saura-Calixto (2006), han estudiado distintas variables que se deben tener en cuenta al aplicar los métodos de determinación de capacidad antioxidante, mencionando que las comparaciones entre resultados de capacidad antioxidante sólo se pueden hacer utilizando un mismo método y para muestras obtenidas con los mismos solventes.

A pesar de que Chile se encuentra dentro de los 10 países productores de vinos a nivel mundial, la investigación referente al potencial antioxidante de sus vinos es escasa, y más aún en Carménère, cepa emblemática de nuestro país (Obreque, 2010).

A partir de los antecedentes anteriormente expuestos se propone la siguiente hipótesis y objetivos.

Hipótesis

- La metodología ORAC posee una mayor correlación con la composición fenólica que otras metodologías utilizadas para determinar capacidad antioxidante en vinos tintos.

Objetivos

- Determinar la capacidad antioxidante y composición fenólica de vinos comerciales cv. Carménère por diferentes metodologías.
- Correlacionar la capacidad antioxidante con la composición fenólica de vinos cv. Carménère.

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Compuestos fenólicos

Desde el punto de vista químico, los compuestos fenólicos son caracterizados por un núcleo benzénico que lleva uno o varios grupos hidroxilos y una cadena lateral funcional (Peña-Neira, 2006). De acuerdo a Frankel *et al.*, (1995), la concentración total de compuestos fenólicos en el vino varía entre 1,8 y 4,1 g equivalente de ácido gálico/L (EAG), con un promedio de 2,6 g EAG/L para vino tinto. Se suelen clasificar en dos grandes grupos: no flavonoides y flavonoides.

Los no flavonoides se caracterizan por presentar solo un anillo de 6 carbonos (C6). Los más importantes corresponden a los ácidos fenólicos (benzoico y cinámico) y otros derivados fenólicos como los estilbenos (Zamora, 2003).

Los ácidos hidroxicinámicos se encuentran normalmente bajo la forma de ésteres del ácido tartárico, siendo los más importantes los ácidos cafeico, ferúlico y *p*-cumárico. Entre los ácidos benzoicos de la uva se encuentran principalmente el ácido gálico y el ácido elágico (dímero del ácido gálico) los cuales forman parte de los taninos hidrolizables, que en el vino proceden mayoritariamente del roble (*Quercus sp.*) (Obreque-Slier *et al.*, 2009).

Los estilbenos son otro grupo de compuestos fenólicos no flavonoides cuya función biológica está relacionada con mecanismos de defensa de las bayas de uva contra los ataque fúngicos. Últimamente han cobrado una gran relevancia científica debido a los efectos beneficiosos que el *trans*- resveratrol y otros compuestos fenólicos ejercen sobre la salud humana (Zamora, 2003).

Por otra parte, los flavonoides se caracterizan por presentar dos anillos de 6 carbonos unidos por un heterociclo central de 3 carbonos (C6-C3-C6). En este grupo se distinguen los flavonoles, flavonas, antocianos y flavanoles (Zamora, 2003).

Los flavonoles (quercetina, miricetina y kaemferol y sus glicósidos) presentes en los hollejos, son importantes ya que participan en el color amarillo de los vinos blancos y por sus efectos antioxidantes benéficos para la salud. El contenido total de flavonoles, en vinos tintos varía entre 4,6 y 41,6 mg/L (McDonald *et al.*, 1998). La miricetina y quercetina se encuentran libres o conjugadas, variando la proporción de flavonoles libres entre un 20 a 50% del total (Leighton y Urquiaga, 1998).

El color de las uvas negras se atribuye a las antocianinas que se encuentran en forma de glucósidos. En las variedades de *Vitis vinifera L.*, los pigmentos se encuentran glucosilados en la posición 3 de la molécula de flavanol, mientras que en especies de origen americano (*Vitis californica L.*, *Vitis labrusca L.*, *Vitis aestivalis L.*, etc) se encuentran 3,5-diglucósiladas. Las 5 antocianinas encontradas en uvas tintas son: 3-D-glucósidos de malvidina, delfinidina, peonidina, cianidina y de petunidina, las cuales están unidas o acilados con los ácidos acético, cafeico o *p*-cumárico (Zoecklein *et al.*, 2001).

Los flavanoles están constituidos por las diferentes formas isoméricas de la catequina y sus polímeros. La estructura básica de la catequina presenta 2 carbonos asimétricos por lo que existen 4 isómeros: (+)/(-) catequina y epicatequina. Además el anillo aromático externo puede presentar un tercer grupo OH, dando lugar a las correspondientes (+)/(-) galocatequinas y epigalocatequinas. Por otra parte el grupo OH en posición 3 del heterociclo (C) puede estar galoilado, por lo que también se pueden incluir los 3-galatos de (+)/(-) (galo)catequina y epi(galo)catequina. No obstante, los monómeros de flavanol representan tan solo una pequeña proporción, ya que la mayor parte de flavanoles están en forma de polímeros llamados taninos condensados o proantocianidinas los cuales se forman químicamente por condensación de catequina con uniones directas carbono-carbono entre

las moléculas, generalmente en la posición 4-8 o en 4-6 y no contienen azúcares en su estructura (Peña-Neira, 2006 y Khanbabae y Van Ree, 2001).

Los compuestos fenólicos se relacionan fuertemente con la capacidad antioxidante de un vino. No existe un único compuesto fenólico responsable de la actividad antioxidante del vino, sino que ésta se explica por el conjunto de todos ellos (Fernández-Pachón *et al.*, 2006 y Rice-Evans *et al.*, 1996). Los principales compuestos asociados a la CA son: derivados de ácidos benzoicos, ácidos cinámicos, estilbenos y flavonoides (Flanzy, 2003). Estos compuestos debido a su estructura química, pueden neutralizar radicales libres, a través de la donación del átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo del anillo aromático (Pannala *et al.*, 2001).

Los métodos de análisis de compuestos fenólicos y capacidad antioxidante son variados, algunos de los cuales se detallarán a continuación:

Fenoles Totales

Los fenoles totales se analizan principalmente por el método propuesto por Singleton (1965), el cual utiliza el reactivo de Folin-Ciocalteu, que se reduce al oxidar los fenoles formando una coloración azul, lo cual puede ser medido a una absorbancia de 750 nm. Otro método de análisis de los fenoles totales (IPT) muy utilizado, simple, rápido y fiable corresponde a la medición de la absorbancia de 280 nm (Paronetto, 1979).

Según Donko (1975), la presencia de azúcares (fructosa) interfiere en la determinación propuesta por Singleton, y por ello se recomienda dividir por un factor según la concentración de azúcar presente en el vino. En cambio, en el método propuesto por Paronetto (1979), los polifenoles medidos a una longitud de onda comprendida entre 200 y 350 nm, muestran una absorción inconfundible, con dos máximos típicos en 215 y 275 nm,

y un mínimo alrededor de los 245 nm. La absorbancia de esta segunda banda es relativamente constante para cualquier compuesto fenólico, y por tanto, para cualquier tipo de vino o extracto, sin influencia del pH (García-Barceló, 1990).

Se tiene reportes de una concentración entre 1184,6 a 1223,4 mg EAG/L en el cv. Carménère, por la metodología de Folin-Ciocalteu (Muñoz, 2006).

Avalos *et al.*, (2003), realizaron un estudio donde se analizaron 12 muestras de vinos tintos, 5 vinos rosados y 7 vinos blancos de la región del Nordeste argentino, correlacionándose la actividad antioxidante total utilizando el método DPPH con el contenido en fenoles totales medidos por los métodos mencionados anteriormente. En el caso de los vinos tintos el contenido de fenoles totales de acuerdo al método de Folin-Ciocalteu, estuvo comprendido en el rango de 853 a 1803 mg EAG/L para vinos tintos. Por otra parte los valores de fenoles totales obtenidos por lecturas de la absorbancia a 280 nm fueron de 227 a 406 mg EAG/L, mientras que la actividad antioxidante obtuvo valores de 384 a 778 mg EAG/L en vino tinto.

Taninos Totales

El método tradicional para el análisis de taninos totales fue descrito por Bate-Smith, (1981). Éste se basa en la propiedad que poseen los 3,4-flavanodíoles de liberar los antocianidíoles en medio ácido y en altas temperaturas, por ruptura de las uniones intermonoméricas y así poder medirlas a una absorbancia de 550 nm (Bate-Smith, 1981). La principal ventaja de este método es que es de bajo costo y rápido de realizar. Sin embargo, la falta de especificidad para determinar compuestos particulares es su principal desventaja (Hümmer y Schreier, 2008).

De acuerdo Llaudy *et al.*, (2004), la valoración de taninos condensados en vinos por medio de hidrólisis ácida entrega resultados inexactos por una hidrólisis incompleta. Además en la metodología de Bate-Smith, se producen problemas en los equipos, por volatilización del ácido clorhídrico, lo cual hace cada vez más inapropiado el método.

Otro método recientemente desarrollado consiste en cuantificar los taninos condensados al ser precipitados por metil celulosa (PMC). Este método posee ciertas ventajas ya que su medición es a 280 nm de absorbancia y no se ve alterada por los antocianos u otros compuestos fenólicos presentes en el vino (Mercurio *et al.*, 2007).

Sarneckis *et al.*, (2006), encontraron concentraciones del orden de 0,1 a 3,0 g/L para un total de 121 muestras de vino tinto, utilizando el método PMC.

Muñoz (2006), reporta concentraciones entre 3,2 a 3,2 g equivalente de procianidina/L, en el cv. Carménère utilizando la metodología de Bate-Smith.

Según un estudio realizado por Ketter (2008), donde cuantificó la composición fenólica total y pormenorizada en vinos comerciales Cabernet sauvignon de la vendimia 2002 y 2003, los valores promedio observados para los taninos totales, utilizando el método de Bate-Smith, fueron entre 3,0 a 4,4 g equivalentes de procianidina /L.

Antocianos Totales

El análisis de los antocianos en el vino, mosto o extractos vegetales, puede determinarse por una metodología basada en la variación del color con la reacción con el bisulfito de sodio (García-Barceló, 1990).

El método de la decoloración por bisulfito, es relativamente fácil de realizar, (García-Barceló, 1990).

Un método extensamente usado para la separación de estos compuestos es la cromatografía en papel y la cromatografía en capa fina, pero en estos dos métodos la cuantificación es difícil además de requerir bastante tiempo. Por lo tanto han sido reemplazados por la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Bakker *et al.*, (1986) descubrieron que la HPLC es uno de los mejores métodos para la identificación de estos compuestos en vino.

Después de los trabajos de Williams *et al.*, (1978) y Wulf y Nagel (1978), HPLC en fase reversa se convirtió en la técnica estándar que permite la completa separación de una forma rápida de estos compuestos. Sin embargo, para poder identificarlos son necesarios aislamientos previos. El empleo del detector de fotodiodos alineados (DAD) junto con HPLC permite la rápida y simultánea separación, identificación y cuantificación de los distintos compuestos fenólicos según sus propiedades espectrales y su orden de elución sin necesidad de aislamientos previos. Se trata de una herramienta analítica que permite la separación y cuantificación de la inmensa mayoría de estas especies y por tanto observar su evolución en las diferentes etapas de elaboración de los vinos. DAD registra simultáneamente análisis cromatográficos a distintas longitudes de onda (λ); ésto permite por una parte la cuantificación de cada antocianina para una λ de absorción máxima y por otra, la identificación de alguno de esos compuestos mucho más rápidamente por registro de los cromatogramas y la λ característica de cada uno. Con esta metodología se elimina el uso de metabisulfito de sodio y se evita trabajar con campana de extracción por problemas de olor y toxicidad del metabisulfito de sodio (Bordeu y González, 2004).

A pesar de lo anterior existe escasa información acerca de la aplicación comparativa de estas metodologías en vinos.

Los valores promedios encontrados por Muñoz (2006), en vinos comerciales cv. Carménère de la Vendimia 2005, fueron 860,6 y 901,2 mg equivalente de malvidina 3- glucósido/L

para la metodología de decoloración por bisulfito y para la metodología de HPLC-DAD las concentraciones promedios fueron 392,0 y 463,7 mg equivalente de malvidina 3-glucósido/L.

Por otra parte, en un estudio realizado por Ketter (2008), los valores promedio observados en diferentes vinos tintos para antocianos totales, utilizando el método de decoloración por bisulfito, oscilaron entre los 197,2 y 507,1 mg equivalentes de malvidina 3-glucósido/L.

Capacidad Antioxidante

Se han empleado distintos métodos para evaluar la capacidad antioxidante del vino. Sin embargo no existe un método único y los resultados dependen del procedimiento utilizado para evaluarla (Leighton y Urquiaga, 1998).

Una reciente metodología desarrollada por Prior *et al.*, (2005) es la oxygen radical absorbance capacity (ORAC). Esta se basa en la medición de la fluorescencia de una molécula a la que se le somete a la acción de un generador de radicales libres. A medida que la molécula fluorescente es atacada y dañada por los radicales va perdiendo su fluorescencia. La labor de los antioxidantes es la de proteger la molécula y cuando más CA tiene un vino o alimento más se preservará la capacidad de emitir luz de la molécula en cuestión.

Otra metodología llamada ferric-reducing antioxidant power (FRAP), se basa en la capacidad de los compuestos fenólicos de reducir moléculas de Fe III a Fe II, el cual forma un complejo azul con tripidil triazina (TPTZ) que puede ser monitoreado por absorbancia a 593 nm (Benzie y Strain, 1996).

La metodología del radical 2,2-difenil-1-picrilhidracil (DPPH•), se basa en la reducción del DPPH•, la cual se monitorea por la disminución en la absorbancia a una longitud de onda característica. En su forma de radical libre, el DPPH• absorbe a 515 nm y cuando sufre reducción por un antioxidante, esta absorción desaparece. En consecuencia, la desaparición del DPPH• proporciona un índice para estimar la capacidad del compuesto de prueba para atrapar radicales (Brand-Willams *et al.*, 1995).

Habitualmente las metodologías descritas anteriormente utilizadas para medir CA se expresan en equivalentes de vitamina E, usando TROLOX (análogo soluble de vitamina E) como unidad de expresión (Leighton y Urquiaga, 1998).

Existe una gran cantidad de mecanismos de cómo los antioxidantes alimentarios pueden ejercer su acción, entre aquellos compuestos que reaccionan directamente con los radicales libres, como polifenoles, deteniendo el proceso en cadena de oxidación lipídica. Esta reacción se puede llevar a cabo por dos posibles vías: reacciones de transferencia de un átomo de H (Hydrogen Atom Transfer, HAT) o de transferencia de un electrón (Single Electron Transfer, SET) (Prior y Schaich, 2005). Estos aspectos que se deben tener en cuenta al seleccionar varios métodos de medida de capacidad antioxidante.

El ensayo ORAC se basa en una reacción HAT la cual mide la habilidad de un antioxidante para secuestrar radicales peroxilo por transferencia de un átomo de hidrógeno. Las vías de reacción SET poseen la capacidad secuestradora contra radicales estables, no biológicos y evaluación de la capacidad reductora total. Alguno de los métodos que utilizan este principio son, el método del radical DPPH y el método FRAP (Prior y Schaich, 2005).

Comparativamente los métodos espectrofotométricos (DPPH y FRAP) basados en la absorbancia a 515 y 593 nm respectivamente, pueden presentar interferencias debidas a compuestos coloreados presentes en los alimentos. Este es un factor importante a considerar cuando se analiza la actividad antioxidante del vino tinto. Los métodos fluorimétricos (ORAC) no presentan este problema (Villaño *et al.*, 2004).

La magnitud de la diferencia observada entre los vinos tintos varía en función del método empleado. En el caso del método ORAC, Fernández-Pachon *et al.*, (2004), señalan la presencia de una concentración de 7180 mM en vino tintos, mientras que Pellegrini *et al.*, (2003) usando el método FRAP encontraron 28,7 mM Fe⁺² en tinto. A su vez De Beer *et al.*, (2003) determinaron una concentración de 11,5 mM trolox en tinto utilizando el método DPPH. En un estudio realizado por Zúñiga (2005), se evaluaron diferentes variedades de vinos, entre ellos la variedad Carménère. En este ensayo se observó que ésta variedad presentó la mayor CA en comparación con las variedades Cabernet sauvignon, Merlot, Sauvignon blanc y Chardonnay, con un valor de 0,3 g/mL DPPH y por ende el mayor efecto antioxidante.

Diversos trabajos relacionan la capacidad antioxidante con el contenido de fenoles totales y antocianos (Sánchez-Moreno *et al.*, 2005, Fernández-Pachón *et al.*, 2004, Frankel *et al.*, 1995 y Ursini *et al.*, 1996); ya que cada componente fenólico puede contribuir de forma y proporción diferente.

Distintos autores han determinado que existe una correlación lineal positiva entre el contenido de fenoles totales y el poder reductor. Este hecho ha sido observado en distintos productos vegetales, como extractos de hierbas (Zheng y Wang, 2001) y en té (Benzie y Szeto, 1999). En el caso de los vinos, se ha encontrado una correlación lineal elevada entre los valores de actividad antioxidante e IPT (Fogliano *et al.*, 1999, Frankel *et al.*, 1995 y Sánchez-Moreno *et al.*, 2002).

Un estudio realizado por Rebolo-Lopez (2007), donde estudió la composición polifenólica de vinos tintos gallegos con D.O.: Ribeiro, Valdeorras y Ribeira Sacra. Obtuvo bajas correlaciones entre la capacidad antioxidante utilizando el método ABTS (2,2'-azinobis 3-etilbenzotiazolin 6-ácido sulfónico) y los fenoles totales por medio de la metodología de Folin-Ciocalteu, para la D.O. Ribeira Sacra la correlación encontrada fue de $r = 0,498$ mientras que para la D.O. Ribeiro fue de $r = 0,748$ y para la D.O. Valdeorras fue de $r = 0,751$. Los resultados obtenidos para los vinos de las denominaciones de origen Ribeiro y

Valdeorras concuerdan con los obtenidos por Arnous *et al.*, (2002) que obtuvieron un coeficiente de correlación de 0,7 entre polifenoles totales y la actividad antioxidante, mientras que los vinos pertenecientes a la denominación de origen Ribeira Sacra presentan una correlación entre actividad antioxidante y fenoles totales mucho menor.

Según un estudio realizado por Fernández-Pachón *et al.*, (2004), utilizando diferentes métodos de CA determinaron que la mayor correlación se encontró entre el contenido de fenoles totales y el método ORAC.

Indudablemente, los valores de capacidad antioxidante en vinos difieren según método utilizado, cultivar, ecosistema donde se desarrollaron las bayas y tecnología de producción del vino (Frankel *et al.*, 1995).

Pérez-Jiménez y Saura-Calixto (2006), han estudiado que ciertos compuestos no antioxidantes presentes en alimentos vegetales, como algunos aminoácidos y ácidos urónicos, pueden actuar como interferencias, proporcionando resultados sobreestimados, por lo que su contenido debería ser evaluado antes de aplicar estos métodos, particularmente en el caso del ORAC.

Por esta razón esta investigación propuso relacionar la CA con la respectiva composición fenólica, antociánica y tánica total y la fracción fenólica por diferentes metodologías en vinos tintos cv. Carménère, para conocer las posibles diferencias que existen entre éstos, y así, tanto el enólogo como el investigador relacionado puedan utilizar la información obtenida al momento de realizar un análisis de la componente fenólica o capacidad antioxidante.

MATERIALES Y MÉTODOS

Lugar del estudio

El trabajo experimental y la totalidad de las determinaciones analíticas requeridas para el desarrollo de esta investigación, se realizaron en el Laboratorio de Cromatografía y en el Laboratorio de Química Enológica del Departamento de Agroindustria y Enología de la Facultad de Ciencias Agronómicas de la Universidad de Chile.

Materiales

Muestras de vinos

El estudio se realizó con 24 vinos comerciales cv. Carménère de la vendimia 2009. Las muestras fueron seleccionadas por su alto consumo en Chile y en el rango de precio de 1700 a 3800 pesos. En el Cuadro 1 se presentan datos básicos de los vinos utilizados.

Cuadro 1. Vinos Carménère vendimia 2009 utilizados para los análisis

Nombre comercial	Código	Viña	Valle	Precio (en pesos)
Vineyard Selection	M1	Terra Noble	Colchagua	2290
Estrella de ORO R.	M2	Santa Carolina	Rapel	3490
Casas Patronales R.	M3	Casas Patronales	Maule	2790
Colchagua Estate	M4	Sutil	Colchagua	2190
Tres Estrellas	M5	Santa Carolina	Rapel	1790
Estate Bottled	M6	Porta	Maipo	3290
Misiones de Rengo	M7	Misiones de Rengo	Central	1949
Sunrise	M8	Concha y Toro	Central	1990
Cefiro	M9	Cefiro	Rapel	3199
Gran Tarapacá R.	M10	San Pedro Tarapacá	Maipo	3490
Casillero del Diablo R.	M11	Concha y Toro	Central	3690
Carmen Insigne	M12	Carmen	Rapel	2390
Pionero	M13	Morande	Maipo	2990
Cortton	M14	Errazuriz	Central	2990
Ventisquero R.	M15	Ventisquero	Colchagua	3390
Estate Selection	M16	Aresti	Curico	2390
Estate Bottled	M17	Tamaya	Limary	2990
Misiones de Rengo R.	M18	Misiones de Rengo	Rapel	3590
Don Luis	M19	Causiño Macul	Maipo	3190
(oops)	M20	Undurraga	Central	2990
Sendero de Chile	M21	Concha y Toro	Central	1790
ADOBE R.	M22	Emiliana	Colchagua	3799
Yelcho R. E.	M23	Ventisquero	Colchagua	1990
35 Sur	M24	San Pedro Tarapacá	Central	1890

Equipos

Las mediciones de compuestos fenólicos totales, antocianos totales, taninos totales y capacidad antioxidante por el método de FRAP y DPPH, se realizaron utilizando un espectrofotómetro Pharma Spec UV-1700 series (Kyoto, Japan).

Por otra parte las determinaciones de capacidad antioxidante ORAC se utilizó un espectrofluorímetro Perkin Elmer precisely 2030, multilabel Reader (Turku, Finland).

La medición de la fracción fenólica por la metodología HPLC-DAD, se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC) marca Agilent serie 1200 acoplado a detector de fotodiodos alineados (California, USA).

Método

Procedimiento

Se analizaron 4 muestras de vinos por semana, se realizaron las mediciones de Capacidad antioxidante por ORAC, FRAP y DPPH el primer día, el segundo día fenoles totales por Folin-Ciocalteu y Absorbancia a 280 nm. Al día siguiente Antocianos totales por decoloración por bisulfito, el cuarto día Taninos totales por Bate-Smith y Precipitación por Metil Celulosa y el quinto día fracción fenólica por HPLC-DAD y Antocianos totales por HPLC-DAD (Cuadro 2).

Cuadro 2. Análisis realizados en los vinos tintos cv. Carménère

Mediciones	Análisis
Fenoles totales	Folin-Ciocalteu IPT
Antocianos totales	HPLC-DAD Decoloración con bisulfito
Taninos totales	Bate-Smith MCP
Fracción fenólica	HPLC-DAD
Capacidad antioxidante	DPPH FRAP ORAC

El volumen utilizado cada día fue obtenido introduciendo una aguja por el corcho y succionando mediante una jeringa. Luego de esto el vino fue filtrado en una membrana de 0,45 μm . Este procedimiento fue realizado para evitar descorchar la botella y evitar cambios químicos en la muestra.

Variables a medir

A la totalidad de las muestras analizadas en este estudio se le realizaron las siguientes determinaciones analíticas:

Análisis de polifenoles totales

- Método de Singleton, el cual se basa en la oxidación de los compuestos fenólicos con el reactivo Folin-Ciocalteu, lo que genera una coloración azul medible a 750 nm, la cual es directamente proporcional al contenido de polifenoles (Singleton, 1965).
- Método de Paronetto, donde los núcleos bencénicos, característicos de los compuestos fenólicos de los mostos y vinos absorben fuertemente en el ultravioleta con un máximo a los 280 nm (Paronetto, 1979).

Análisis de antocianos totales

- Método de HPLC, según metodología propuesta por Marx *et al.*, (1997).
- Método por decoloración con bisulfito, según metodología propuesta por García-Barceló, (1990).

Análisis de taninos totales

- Método de Bate-Smith, según metodología propuesta por Bate-Smith, (1981).
- Método MCP, según metodología propuesta por Mercurio *et al.*, (2007).

Análisis de la fracción fenólica

- Para separar las 4 fracciones en los vinos tintos (ácidos fenólicos, flavanol-3-oles, antocianos y flavanoles) se utilizó Cromatografía Líquida de Alta Resolución con detección de fotodiodos HPLC-DAD (Peña-Neira *et al.*, 2007).

Análisis de capacidad antioxidante

- Método FRAP, mediante el uso de Fe^{+3} – Triazina, se basa en la capacidad que presentan los compuestos antioxidantes para donar electrones y reducir el ión férrico a ferroso en medio acuoso ácido (Benzie y Strain, 1996).
- Método DPPH[•], se basa en la reducción del radical DPPH[•] por captación de un átomo de hidrógeno al añadir el antioxidante (Brand-Willams *et al.*, 1995).
- Método ORAC propuesto por Prior *et al.*, (2005), basado en la interacción entre radicales peroxilo-Fluoresceína.

Diseño experimental y análisis estadístico

Para correlacionar la composición fenólica con la CA de los vinos tintos cv. Carménère, se realizó un test estadístico de regresión múltiple para cada método de determinación de la CA. En cada una de las 24 muestras con tres repeticiones. Cada ensayo es interpretado de manera independiente, siendo la variable dependiente el método de CA (DPPH, FRAP y ORAC), y las variables independientes las metodologías de fenoles totales (método de Folin-Ciocalteu y método de IPT), antocianos totales (HPLC-DAD y decoloración con bisulfito), taninos totales (Bate-Smith y PMC) y cada fracción fenólica determinada por HPLC-DAD. La unidad muestral corresponde a los 750 mL de vino contenidos en una botella.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis enológicos realizados

Fenoles Totales

Los fenoles totales fueron analizados por dos metodologías, el índice de polifenoles totales (IPT) midiendo la absorbancia a 280 nm y por el método propuesto por Singleton (1965) usando el reactivo de Folin-Ciocalteu.

Observando los resultados obtenidos en el presente estudio se aprecian diferencias entre las metodologías ensayadas. Generalmente la metodología Folin-Ciocalteu presenta valores superiores a los obtenidos de las muestras analizadas por IPT. El método IPT reportó concentraciones que van dentro de un rango desde 1420,0 a 1727,0 mg EAG/L, siendo 1553,8 mg EAG/L el promedio para los 24 vinos estudiados y para el caso del método de Folin-Ciocalteu, las concentraciones observadas se presentaron entre 1282,0 y 2403,0 mg EAG/L, con un promedio de 1866,5 mg EAG/L (Cuadro 3).

Cuadro 3. Determinación de Fenoles, taninos y antocianos totales

M	Fenoles Totales		Taninos Totales		Antocianos Totales	
	IPT ^a	Folin ^a	PMC ^b	Bate-Smith ^b	Bisulfito ^c	HPLC-DAD ^c
1	1727 ± 19,7	1593 ± 0,6	1,68 ± 0,1	3,12 ± 0,1	410,21 ± 4,9	413,62 ± 8,4
2	1716 ± 1,3	2126 ± 17,9	1,48 ± 0,0	2,62 ± 0,1	440,11 ± 5,5	412,89 ± 10,3
3	1719 ± 7,8	1949 ± 11,9	1,01 ± 0,0	3,01 ± 0,3	412,23 ± 10,9	342,19 ± 11,6
4	1667 ± 5,4	2025 ± 20,3	1,38 ± 0,0	3,06 ± 0,1	263,59 ± 4,1	260,03 ± 9,7
5	1489 ± 3,0	1650 ± 93,3	1,19 ± 0,0	2,85 ± 0,1	366,21 ± 20,7	422,97 ± 8,6
6	1724 ± 11,6	1883 ± 34,6	1,56 ± 0,0	2,68 ± 0,1	549,53 ± 5,2	583,03 ± 13,8
7	1612 ± 14,1	2403 ± 42,1	1,39 ± 0,0	2,57 ± 0,1	466,06 ± 14,5	485,40 ± 12,5
8	1306 ± 1,2	1812 ± 4,7	1,19 ± 0,0	2,35 ± 0,0	455,97 ± 5,7	513,91 ± 5,2
9	1454 ± 1,0	1904 ± 21,2	1,45 ± 0,0	2,45 ± 0,0	460,24 ± 11,2	507,83 ± 12,7
10	1428 ± 3,4	1977 ± 12,0	1,21 ± 0,0	2,71 ± 0,0	416,35 ± 4,1	432,98 ± 11,8
11	1548 ± 2,6	1870 ± 13,5	1,46 ± 0,0	2,68 ± 0,0	428,95 ± 6,8	442,78 ± 9,1
12	1436 ± 12,4	2151 ± 5,3	1,55 ± 0,0	2,85 ± 0,0	348,22 ± 4,5	374,23 ± 8,5
13	1614 ± 22,9	2272 ± 4,7	1,53 ± 0,0	2,89 ± 0,0	376,40 ± 5,5	392,68 ± 6,2
14	1525 ± 1,5	2031 ± 49,6	1,30 ± 0,0	3,06 ± 0,0	327,71 ± 2,8	226,92 ± 5,7
15	1719 ± 0,7	2082 ± 23,9	1,24 ± 0,0	3,54 ± 0,0	469,65 ± 10,5	476,88 ± 3,7
16	1591 ± 4,4	2253 ± 5,9	1,30 ± 0,0	2,98 ± 0,0	285,75 ± 12,0	280,47 ± 2,8
17	1511 ± 3,4	1588 ± 26,6	1,31 ± 0,0	2,05 ± 0,0	504,30 ± 27,4	522,44 ± 3,7
18	1944 ± 18,6	2232 ± 12,6	1,73 ± 0,0	3,08 ± 0,0	446,99 ± 70,1	476,99 ± 1,8
19	1457 ± 31,5	1282 ± 27,8	1,15 ± 0,0	2,38 ± 0,0	384,54 ± 2,2	457,61 ± 1,7
20	1538 ± 13,9	1387 ± 17,5	1,21 ± 0,0	3,23 ± 0,0	271,91 ± 7,1	351,52 ± 9,4
21	1519 ± 16,3	1351 ± 19,7	1,18 ± 0,0	3,32 ± 0,0	441,50 ± 19,7	540,30 ± 4,8
22	1712 ± 16,5	1196 ± 2,9	1,56 ± 0,0	3,55 ± 0,0	386,40 ± 6,4	397,35 ± 2,7
23	1420 ± 3,9	1455 ± 16,1	0,92 ± 0,0	2,45 ± 0,0	381,59 ± 4,8	458,70 ± 5,8
24	1363 ± 9,1	1738 ± 19,7	1,05 ± 0,0	2,60 ± 0,0	389,47 ± 2,7	482,06 ± 6,7

Todos los resultados fueron realizados por triplicado, y los datos son expresados con la desviación estándar (± DE).

^a mg EAG/L

^b g/L de equivalente de procianidina

^c mg/L malvidina 3-glucósido

Muñoz (2006), analizó vinos comerciales cv. Carménère de la Vendimia 2005, mediante el uso de la metodología de Folin-Ciocalteu. Este autor observó concentraciones entre 1184,6 y 1223,4 mg EAG/L, los cuales son ligeramente inferiores a los encontrados en este estudio.

Un estudio realizado por Avalos *et al.*, (2003), en el cual se analizó el contenido de fenoles totales en 12 muestras de vinos tintos argentinos, obtuvo resultados dispares entre ambas metodologías, con valores mayores para el método de Folin-Ciocalteu. Para el estudio antes citado, el método IPT reportó concentraciones que variaron en un rango de fenoles totales de 220,7 a 400,5 mg EAG/L y para el caso del método de Folin-Ciocalteu, las concentraciones observadas se presentaron entre 850,3 y 1800,3 mg EAG/L. Estos resultados al igual que los encontrados en el presente estudio presentan concentraciones más altas de fenoles totales por la metodología de Folin-Ciocalteu. A su vez estos resultados son claramente menores a los encontrados en este estudio.

Las diferencias encontradas entre los resultados obtenidos con ambas metodologías, concuerdan con las reportadas en la literatura. Esta observación sería respaldada debido a que el reactivo de Folin-Ciocalteu reaccionaría no solo con compuestos fenólicos sino que con otros analitos constituyentes del vino, lo que generaría valores más altos. Por su parte, el método IPT entrega un valor menor, debido a que sólo cuantificaría compuestos con 1 o más núcleos bencénicos cuya máxima de absorción es a los 280 nm.

Taninos Totales

Los taninos totales a las 24 muestras de vinos analizadas en el presente estudio fueron medidos por dos metodologías, la primera propuesta por Bate-Smith, (1981) y la segunda por Sarneckis *et al.*, (2006) referida en este trabajo como PMC.

El método de análisis de taninos totales por Bate-Smith está fundamentado en la despolimerización oxidativa por calor, en un medio ácido mineral, de las proantocianidinas y la formación de antocianidinas absorbentes, según su naturaleza, del color rojo entre 500-550 nm: cianidina a 526 nm y delphinidina a 546 nm (Vivas y Nonier, 2003). El parámetro de taninos totales indica en forma global el grado de taninos condensados que se encuentran

en el vino. La habilidad para complejar proteínas define funcionalmente a los taninos (Mateus *et al.*, 2004; Frazier *et al.*, 2009; Lesschaeve y Noble, 2005). La capacidad de los taninos para precipitar agentes no proteicos, ha sido también aprovechada para su determinación. Sarneckis *et al.*, (2006) han optimizado y validado una metodología que permite realizar la cuantificación del contenido de taninos condensados en vinos y uvas mediante la precipitación con el polisacárido metil celulosa (PMC). A pesar de lo anterior, existe escasa información comparativa entre los métodos descritos anteriormente.

El método PMC reporta concentraciones que van dentro de un rango desde 0,9 a 1,7 g/L de equivalente de procianidina, siendo 1,3 g/L el promedio para los 24 vinos estudiados (Cuadro 1) y para el caso del método de Bate-Smith, las concentraciones entregadas se encuentran entre 2,0 y 3,5 g/L de equivalente de procianidina, con un promedio de 2,7 g/L (Cuadro 3). Las metodologías antes mencionadas difieren en el resultado analítico entregado para una misma muestra de vino.

Estos resultados son similares a los expuestos por Narváez (2010), quien comparó tres metodologías de medición de taninos totales en 20 vinos tintos chilenos. Este autor concluyó que los valores de taninos totales mediante la metodología de Bate-Smith superan ampliamente los valores que entrega el método PMC. Así, con el método PMC obtuvo concentraciones que variaron entre 0,4 y 1,7 g/L de equivalente de procianidina, siendo 1,0 g/L el promedio para los 20 vinos estudiados. En el caso del método Bate-Smith, las concentraciones observadas variaron entre 2,7 y 4,1 g/L de equivalente de procianidina, con un promedio de 3,2 g/L.

Narváez (2010) concluye que los taninos con alto grado de polimerización serían insolubles y por lo tanto incapaces de precipitar con PMC, pero podrían participar en la reacción de Bate-Smith, entregando este último método concentraciones mayores. Dicho de otra forma, si se asume un 100% de conversión de los taninos condensados en antocianidinas que posteriormente puede ser cuantificada a 550 nm, la suma total sería mayor que aquellos taninos que precipitan con PMC y por lo tanto esto se traduciría en una

mayor concentración de taninos medidos por este método. En resumen, en la reacción de Bate-Smith se reaccionaría con una mayor diversidad de estructuras y tamaños de la molécula de tanino, no así en el caso del método PMC que al parecer es más selectivo al momento de complejar una molécula tanino y precipitarla. Esto explicaría porque el método Bate-Smith entrega resultados considerablemente mayores que aquellos entregados por los métodos de precipitación.

Antocianos Totales

Los antocianos totales fueron analizados por dos metodologías, el método de decoloración por Bisulfito propuesto por García-Barceló (1990) y por cromatografía líquida de alta eficacia acoplada a un detector de fotodiodos alineados (HPLC-DAD).

Los antocianos se decoloran por acción de algunos productos como el H_2O_2 , el metabisulfito y la hidroxilamina, entre otros, causando cambios en la absorbancia de los pigmentos no polimerizados (no siendo el caso de los taninos que están polimerizados). En el método de decoloración por metabisulfito para que las antocianinas se presenten totalmente coloreadas se baja el pH agregando HCL, y así poder ser cuantificados por la vía colorimétrica a 520 nm usando un control sin metabisulfito y la muestra analizada (Bordeu y Scarpa, 1998).

La metodología de HPLC, cuantifica los antocianos debido a que éstos se distinguen de otros compuestos fenólicos por absorber en un rango de la luz visible (con un máximo de absorción cercano a los 520 nm). Usando un detector espectrofotométrico a una longitud de onda cercana a los 500 nm se puede hacer una detección sencilla y específica para estos compuestos, ya que todos los demás compuestos no son detectados (Hebrero *et al.*, 1989). Esto permite realizar un análisis sencillo ya que se puede evitar complejas etapas de purificación y de concentración previo a análisis por HPLC.

El método de decoloración por bisulfito reportó un contenido total promedio en las muestras analizadas de 405,9 mg/L equivalente de malvidina 3-glucósido. Con un contenido total promedio en las muestras analizadas de 427,3 mg/L malvidina 3-glucósido para el caso del método de HPLC-DAD. El resultado analítico para un mismo vino fue similar al utilizar ambas metodologías (Cuadro 3).

Los valores promedios encontrados por Muñoz (2006) en vinos comerciales del cv. Carménère, para el método de Decoloración por Bisulfito reportó un contenido total promedio en las muestras analizadas de 880,9 mg/L malvidina 3-glucósido y de 427,9 mg/L equivalente malvidina 3-glucósido para la metodología de HPLC-DAD. La tendencia observada en este estudio es contraria a la observada por otros autores. Esta diferencia estaría fundamentada principalmente por lo descrito previamente.

Capacidad Antioxidante

Se utilizaron tres metodologías para medir la capacidad antioxidante (CA) de los vinos cv. Carménère, ORAC, FRAP y DPPH.

El método ORAC permitió determinar concentraciones promedio de 5858,4 $\mu\text{mol ET}/100\text{ g}$ para los 24 vinos cv. Carménère estudiados (Cuadro 4). Según un estudio realizado por Seeram *et al.*, (2008) donde se analizaron 14 vinos cv. Cabernet sauvignon de los Estados Unidos de América por la metodología ORAC, se encontró una concentración promedio de 4523 $\mu\text{mol ET}/100\text{ g}$, valor que se encuentra cercano a los encontrados en este estudio. No obstante lo anterior, los mayores valores observados en los vinos del cv. Carménère podrían deberse a la mayor capacidad antioxidante propia de la variedad.

Cuadro 4. Capacidad antioxidante de los vinos cv. Carménère determinadas por las metodologías ORAC, FRAP y DPPH

M	Capacidad Antioxidante		
	ORAC ^a	FRAP ^b	DPPH ^c
1	5871 ± 101,9	12225 ± 570,1	8,29 ± 1,4
2	5854 ± 8,8	10505 ± 200,3	4,83 ± 0,3
3	5844 ± 18,8	12308 ± 1545,3	6,36 ± 0,1
4	5114 ± 6,3	11858 ± 693,8	8,75 ± 2,3
5	6594 ± 2001,0	9280 ± 129,6	5,10 ± 0,6
6	6709 ± 576,6	11083 ± 631,9	7,25 ± 0,8
7	5884 ± 62,5	14341 ± 58,5	6,54 ± 1,1
8	3647 ± 5,9	12222 ± 560,7	6,93 ± 0,0
9	7321 ± 5,8	12976 ± 315,2	6,44 ± 0,6
10	5850 ± 0,4	12143 ± 127,4	4,99 ± 0,8
11	5852 ± 0,0	12901 ± 90,6	7,03 ± 0,1
12	5850 ± 4,7	12705 ± 208,6	6,11 ± 1,2
13	7316 ± 0,3	14070 ± 91,3	8,64 ± 1,1
14	6221 ± 1420,3	12829 ± 590,7	9,19 ± 1,8
15	6585 ± 3,1	13187 ± 55,9	7,73 ± 7,8
16	4011 ± 1414,9	13747 ± 356,5	7,61 ± 0,4
17	5853 ± 2,2	11325 ± 207,7	5,40 ± 0,8
18	5116 ± 1,7	15235 ± 315,2	6,93 ± 0,5
19	4932 ± 710,5	10258 ± 422,7	6,72 ± 0,6
20	5667 ± 705,9	12821 ± 543,5	6,03 ± 6,2
21	5666 ± 708,8	11419 ± 561,2	6,63 ± 0,6
22	5480 ± 1406,1	13278 ± 1078,3	11,60 ± 0,0
23	6952 ± 1413,8	11124 ± 324,0	7,73 ± 0,6
24	6401 ± 706,3	11091 ± 388,9	4,22 ± 0,0

^a μmol ET/100gr^b μM ET/L^c μM ET/gr (de fenoles) (TEAC).

Para el caso de la metodología FRAP, la concentración promedio encontrada fue de 12289,3 μM ET/L (Cuadro 4). Según Pastor y Manfredi (2006), quienes evaluaron el poder antioxidante total de tres vinos tintos varietales Malbec, de la región de Maipú Argentina, utilizando la metodología FRAP, encontraron una concentración promedio de de 19200 μM ET, valores ligeramente superiores a los encontrados en este estudio.

En la metodología DPPH TEAC la concentración promedio de fenoles fue de 6,9 $\mu\text{M ET/gr}$ (Cuadro 4). Un estudio realizado por Fernández-Pachón *et al.*, (2004), donde compararon la capacidad antioxidante con la composición fenólica en 16 vinos tintos utilizando la metodología DPPH TEAC, se encontró una concentración promedio de 9,4 $\mu\text{M ET/g TEAC}$, valores ligeramente superiores a los encontrados en este estudio.

En conclusión, a la hora de abordar el estudio de la capacidad antioxidante del vino es aconsejable emplear varios métodos, ya que cada uno ofrece información diferente. Hay compuestos antioxidantes que no reaccionan con determinadas especies oxidantes y sí con otras, pudiéndose obtener así valores dispares entre los distintos métodos. Si el objetivo es determinar la capacidad antioxidante de un vino sin incurrir en alto costos, los métodos DPPH y FRAP son buenas elecciones, debido a su facilidad de uso y accesibilidad. En el caso de la metodología ORAC, es más costosa y requiere de un equipo especializado, pero posee la ventaja de medir en condiciones *in vivo* derivadas de una ingesta de vino.

Coefficiente de Correlación entre metodologías

Se observa en el Cuadro 5 que existe un alto coeficiente de correlación entre las metodologías utilizadas para medir antocianos totales la cual fue de $r= 0,848$, siendo una ventaja que dos métodos tan diferentes puedan entregar resultados similares entre sí. En cambio en las demás metodologías de fenoles totales y taninos totales la correlación es muy baja ($r= 0,282$ y $r= 0,212$, respectivamente).

Cuadro 5. Coeficiente de correlación lineal de Pearson de las diferentes metodologías analizadas

(n=24)	Fenoles abs. 280 nm	Fenoles Folin- Ciocalteu	Taninos PMC	Taninos Bate- Smith	Antocianos Bisulfito	Antocianos HPLC- DAD
Fenoles IPT	1					
Fenoles Folin	0,282	1				
Taninos PMC	0,589*	0,329	1			
Taninos Bate-Smith	0,526*	-0,039	0,212	1		
Antocianos Bisulfito	0,146	0,046	0,181	-0,346	1	
Antocianos HPLC- DAD	-0,115	-0,224	0,017	-0,389	0,848*	1

$p \leq 0,05^*$

Coeficiente de Correlación CA vs. Contenido de fenoles, antocianos y taninos totales

Según el Cuadro 6 se puede observar que existe escasa correlación entre los fenoles totales medidos por Folin-Ciocalteu y la capacidad antioxidante medida por FRAP fue de $r = 0,518$. En cambio resultados obtenidos por Paixão *et al.*, (2007), al estudiar 5 muestras de vino tinto presentaron una alta correlación entre los fenoles totales medidos por Folin-Ciocalteu y la capacidad antioxidante analizada por FRAP ($r = 0,926$).

Cuadro 6. Coeficientes de correlación lineal de pearson entre las diferentes metodologías analizadas y la capacidad antioxidante determinadas por ORAC, FRAP y DPPH.

(n=24)	ORAC	FRAP	DPPH
Fenoles IPT	0,016	0,408*	0,360
Fenoles Folin-Ciocalteu	0,029	0,518*	-0,110
Taninos PMC	0,012	0,465*	0,338*
Taninos Bate-Smith	-0,015	0,353	0,518
Antocianos Bisulfito	0,239	-0,055	-0,224
Antocianos HPLC-DAD	0,203	-0,191	-0,352

$p \leq 0,05^*$

Por otra parte al correlacionar la CA con la metodología DPPH TEAC con los fenoles totales medidos por el método IPT su coeficiente de correlación fue de $r= 0,360$, el cual es bajo, y no coincide con los resultados del estudio anteriormente mencionado realizado por Paixão *et al.*, (2007) quienes para las mismas variables observaron una correlación de $r= 0,964$.

Al correlacionar la CA medida por la metodología ORAC con los fenoles totales medidos por el método IPT su coeficiente de correlación fue de $r= 0,016$, el cual es muy bajo, siendo menor a lo observado en el estudio realizado por Fernández-Pachón *et al.*, (2004), que compararon la capacidad antioxidante con la composición fenólica en 16 vinos tintos, encontrando una correlación entre la metodología ORAC y los fenoles totales de $r= 0,752$.

Un estudio realizado por Rebolo-López (2007), quien estudio la composición polifenólica de vinos tintos gallegos con denominación de origen (DO) Ribeiro, Valdeorras y Ribeira Sacra, obtuvo una baja correlación entre la capacidad antioxidante utilizando el método ABTS y los fenoles totales por medio de la metodología de Folin-Ciocalteu, para la DO Ribeira Sacra, la correlación encontrada fue de $r = 0,498$. Estos resultados son similares a los encontrados en este estudio.

Esta baja correlación se debería a que en una mezcla como el vino, la capacidad antioxidante no está dada simplemente por la suma de las capacidades antioxidantes de cada uno de sus componentes, sino que estaría determinada por la interacción entre ellos. Además la moderada correlación existente, podría ser explicada en parte por la gran diversidad de compuestos existentes, con distintas actividades antioxidantes, dentro de cada familia de compuestos fenólicos.

Análisis de Cromatografía Líquida de Alta Resolución (HPLC)

Antocianos

En la Figura 1 se presenta un cromatograma tipo de un perfil antociánico, obtenido por cromatografía líquida de alta resolución, en tanto en el Anexo Cuadro 6 se muestran las concentraciones promedio (mg/L) de antocianos encontradas en los vinos cv. Carménère analizados en este estudio. Los compuestos antociánicos, fueron identificados de acuerdo a su espectro UV y tiempo de retención (min).

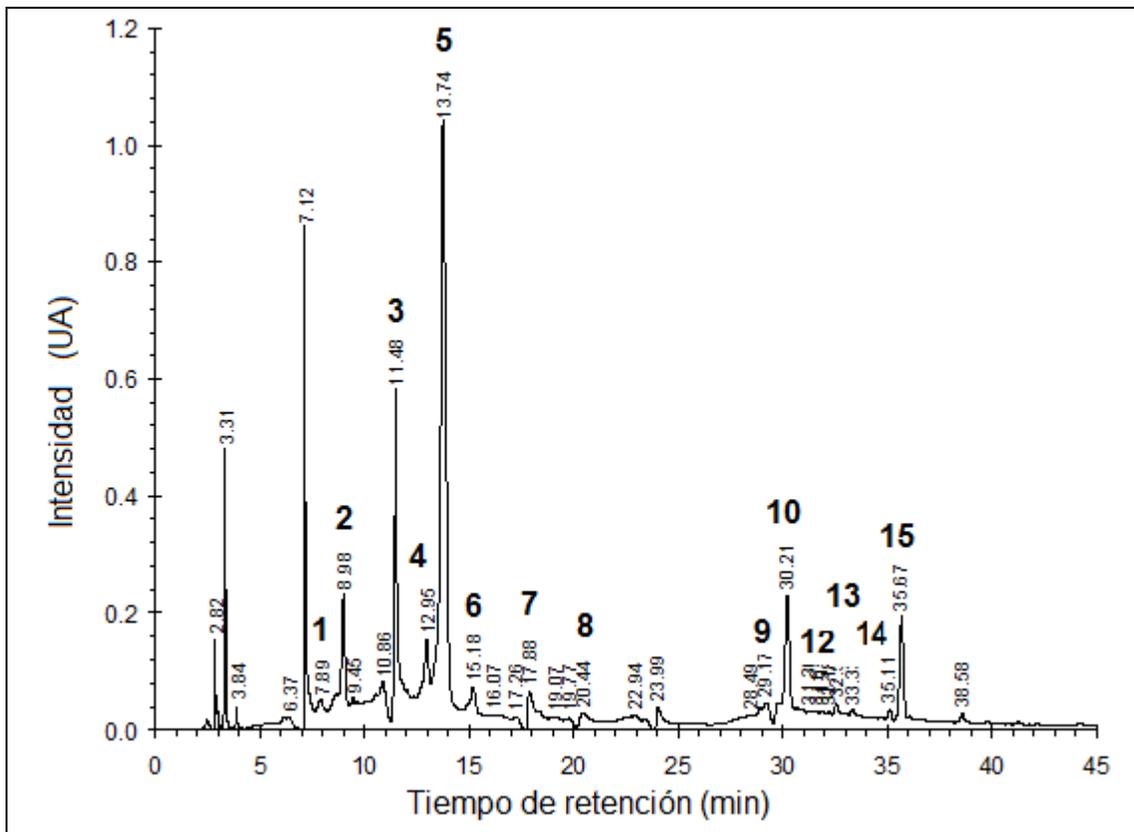


Figura 1. Cromatograma tipo de Antocianinas de un vino cv. Carménère (520 nm)

1. delphinidina-3-glucósido, 2. cianidina-3-glucósido, 3. petunidina-3-glucósido, 4. peonidina-3-glucósido, 5. malvidina-3-glucósido, 6. delphinidina-3-acetil-glucósido, 7. cianidina-3-acetil- glucósido, 8. petunidina-3-acetil-glucósido, 9. peonidina-3-acetil-glucósido, 10. malvidina-3-acetil-glucósido, 11. delphinidina-*p*-cumaril-glucósido, 12. cianidina-*p*-cumaril-glucósido, 13. petunidina-*p*-cumaril-glucósido, 14. peonidina-*p*-cumaril-glucósido, 15. malvidina-*p*-cumaril-glucósido.

Los comentarios de éstos resultados, se encuentran en el enunciado familias de bajo peso molecular a continuación.

Fenoles de bajo peso molecular

Para obtener la identificación de polifenoles de bajo peso molecular en cada uno de los vinos cv. Carménère se utilizó la técnica de Cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) acoplada a un detector de fotodiodos alineados (DAD). En la Figura 2 se presenta un cromatograma tipo para una de las muestras de vino tinto cv. Carménère. En tanto, para analizar los compuestos, estos se agruparon de acuerdo a la clase que pertenecen.

Los compuestos fenólicos de bajo peso molecular, fueron identificados de acuerdo a su espectro UV y tiempo de retención (min). En el Anexo se muestran los espectros UV de los compuestos identificados en la Figura 2.

Las concentraciones promedio y desviaciones estándar de los 39 compuestos fenólicos cuantificados en vinos comerciales cv. Carménère, se presentan en Anexos Cuadros 1, 2, 3, 4 y 5.

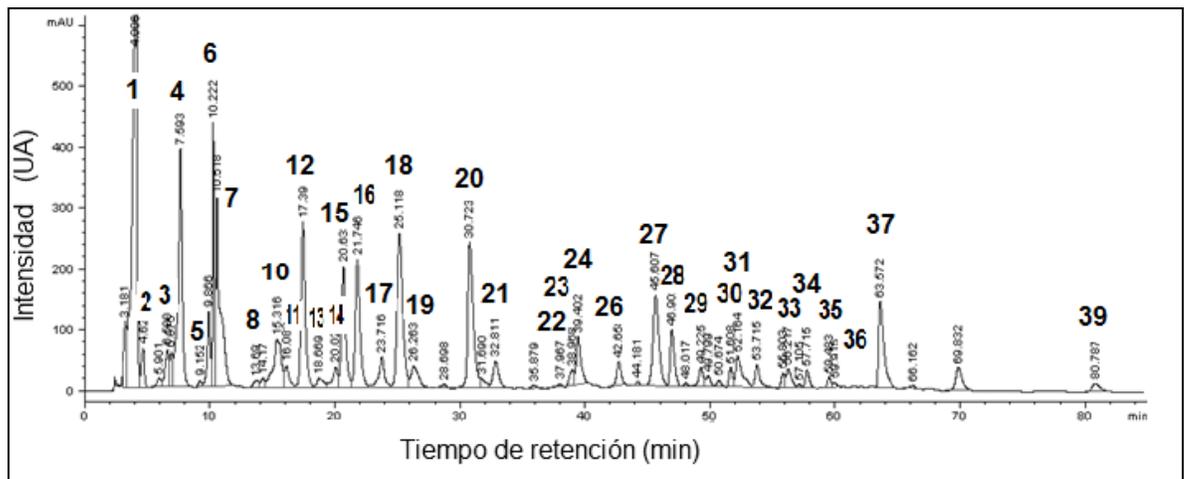


Figura 2. Cromatograma tipo (280 nm) de compuestos fenólicos de bajo peso molecular en un vino cv. Carménère.

1. Ácido gálico, 2. 2,5-Metil-Furfural, 3. Ácido protocatéquico, 4. Ácido caftárico *cis*, 5. Procianidina dímera, 6. Tiroso, 7. Ácido caftárico *trans*, 8. (+)-Catequina, 9. *p*-vainillina, 10. Procianidina, 11. Prodelfinidina, 12. Ácido Cafeico, 13. Prodelfinidina, 14. Ácido cutárico, 15. Etil galato de procianidina, 16. Metil galato de procianidina, 17. Ácido-*O*-cumárico, 18. Ácido-*p*-cumárico, 19. (-)-Epicatequina, 20. Ácido ferúlico. 21. Triptofol, 22. Rutina, 23. Glicósido de *trans*-Resveratrol, 24. Miricetina, 25. Di-OH-flavanol, 26. Astilbina, 27. Miricetina-3-Glucósido, 28. Miricetina-3-galactósido, 29. Miricetina-3-antinósido, 30. *Trans*-Resveratrol, 31. Quercetina-3-glucósido, 32. Kaempferol-3-glucósido, 33. Quercetina-3-galactósido, 34. Quercetina-3-ramnósido, 35. *Cis*-Resveratrol, 36. Glicósido de flavanol, 37. Quercetina, 38. Miricetina, 39. Kaempferol.

Al igual que en los antocianos los comentarios de los fenoles de bajo peso se encuentran a continuación.

Familias de Fenoles de bajo peso molecular encontrados en las muestras de vinos del cv. Carménère

Se agruparán en 5 familias los compuestos fenólicos de bajo peso molecular encontrados en los vinos cv. Carménère analizados, para así facilitar su correlación con la capacidad antioxidante por los tres métodos usados en el presente estudio y conocer cuál es la familia de compuestos fenólicos que aporta de mayor manera a la capacidad antioxidante de los vinos.

Diversos autores agrupan los diferentes compuestos fenólicos de una familia, para facilitar su análisis y comparación (Fanzone *et al.*, 2012 y Flanzy, 2003).

En el Cuadro 7 se observan los promedios de cada familia estudiada.

Cuadro 7. Concentración de compuestos encontrados en cada Familia de compuestos fenólicos

Familia	Concentración mg/L		
	Mínimo	Máximo	Promedio
Ácidos Fenólicos	15,8	39,3	25,6
Flavonoles	12,7	29,2	21,8
Flavanoles	11,9	25,7	17,3
Antocianos	226,9	583,0	427,3
Fenoles Alcoholes	16,9	51,1	31,1

Ácidos Fenólicos

Los ácidos fenólicos se caracterizan por carecer de color al espectro visible, pero pueden oxidarse y dar lugar a pardeamiento del mosto y del vino. Su principal aporte al color del vino lo hacen al formar copigmentos, asociándose a moléculas antociánicas. Los ácidos cafeico y caftárico se encuentran en mayor concentración en las pieles, y en menor concentración en las células de la pulpa. El ácido caftárico está altamente relacionado con el pardeamiento en vinos, al asociarse a la (+)-catequina, especialmente en vinos blancos (Peña-Neira, 2002).

En este estudio los ácidos fenólicos encontrados fueron el ácido cafeico, el ácido caftárico *trans*, el ácido cutárico, el ácido-*o*-cumárico, ácido-*p*-cumárico, el ácido protocatéquico, el ácido caftárico *cis*, ácido gálico y el ácido ferúlico *cis*. La concentración de ácidos fenólicos en este estudio se encuentra entre 19,1 y 38,9 mg/L, con un promedio de 25,6 mg/L (Cuadro 7).

Según Vivas *et al.*, (2003) los ácidos fenólicos se encuentran en los vinos tintos en concentraciones que promedian los 150 mg/L. Según Fanzone *et al.*, (2012) en vinos cv. Malbec argentinos la concentración promedio de estos compuestos fue de 55,25 mg/L. Resultados mayores a los encontrados en éste estudio.

Según un estudio realizado por Muñoz (2006), sobre la composición fenólica de vinos comerciales de la cosecha 2005 del cv. Carménère, las concentraciones de ácidos fenólicos encontrada fue de 30,9 y 31,6 mg/L en los valles de Curicó y Maule respectivamente. Estos resultados son ligeramente mayores a la media encontrada en éste estudio. Se deberían al efecto de diversos factores que influyen en la disponibilidad de los compuestos fenólicos, tales como la variedad vinífera, rendimiento, condiciones edafoclimáticas y técnicas culturales aplicadas al viñedo (González-SanJosé *et al.*, 1990 y Nadal y Arola, 1995).

Flavonoles

Los flavonoles se encuentran en las pieles de las bayas y su importancia radica en su aporte a la componente amarilla en vinos, así como por su alto poder antioxidante, benéfico para la salud (Peña-Neira, 2002).

En este estudio se encontraron los siguientes flavonoles, el glicósido de quercetina, el kaempherol, la miricetina, la rutina, miricetina-3-glucósido, miricetina-3-galactósido, la miricetina-3-antinósido, quercetina-3-glicósido, kaempherol-3-glicósido, la quercetina-3-galactósido, quercetina-3-ramnósido y el glicósido de flavanol.

La concentración promedio de flavonoles en este estudio fue de 21,8 mg/L (Cuadro 7). Según Flanzky (2003), los vinos tintos poseen una concentración de flavonoles cercana a 17,5 mg/L. Por su parte, Muñoz (2006), encontró concentraciones promedio de 42,7 mg/L, mientras que Ketter (2008) encontró valores cercanos a los 33,2 mg/L. Las diferencias

encontradas en este estudio con respecto a otros autores se deberían al efecto de diversos factores que influyen en la disponibilidad de los compuestos fenólicos, y específicamente a aquellos de la familia de los flavonoles.

Flavanoles

Esta categoría incluye a la (+)-catequina, (-)-epicatequina y sus derivados. Estos compuestos son de gran importancia en el análisis sensorial del vino, ya que son la base de la estructura de los taninos condensados, participando sensorialmente en la astringencia, amargor y cuerpo. Se encuentran principalmente en semillas y en menor proporción en hollejos (Peña-Neira, 2002).

Además, contribuyen a la componente amarilla del color y son partícipes de la capacidad de envejecimiento (Zamora, 2003). Son muy reactivos en su unión con los antocianos y generan compuestos rojos, si la unión es directa o compuestos rojo-azulados, si la unión es mediada por el etanal (Zamora, 2003). Este fenómeno da mayor estabilidad al color del vino, considerándose a la (-)-epicatequina como el mejor copigmento flavonoide (Flanzy, 2000).

En este estudio se encontraron los siguientes flavanoles, (+)-catequina, (-)-epicatequina, galato de procianidina, procianidina, procianidina dímera, prodelfidina, prodelfinidina, etil galato de procianidina y metil galato de procianidina fueron considerados en este estudio.

La concentración de flavanoles se encuentra entre 11,9 y 25,7 mg/L, con un promedio de 17,3 mg/L (Cuadro 7).

Muñoz (2006), en su estudio en vinos cv. Carménère, la concentración promedio de flavanoles fue de 26,9 mg/L en el Valle del Maule.

En un estudio realizado por Ketter (2008) en vinos comerciales cv Cabernet sauvignon de las vendimias 2002 y 2003 en el Valle del Maipo, la concentración promedio de flavanoles fue de 21,8 mg/L.

Se observa que los valores de este estudio son levemente menores a los encontrados por Muñoz (2006) y Ketter (2008). Se deberían al efecto antes mencionado acerca de los factores que influyen en la disponibilidad de los compuestos fenólico.

Antocianos

Los antocianos son los responsables del color rojo azulado de la piel de las uvas tintas y naturalmente del color del vino tinto. Los antocianos se localizan en las vacuolas de las células del hollejo (y en las de la pulpa, para las variedades tintoreras). En el hollejo existe un gradiente positivo de concentración desde el exterior hacia el interior; las células más próximas a la pulpa son las más ricas en antocianos. Están formados por una molécula de antocianidina, que está glucosilada en posición 3. Asimismo esta glucosa puede estar acilada (esterificada) en posición 3 por diferentes ácidos principalmente los ácidos acético, *p*-cumárico y caféico. Las moléculas presentes en la uva son malvidina, delphinidina, cianidina, peonidina y petunidina. En el género *Vitis*, el antociano mayoritario es la malvidina monoglucosilada (Zamora, 2003).

La concentración de antocianos se encontró entre 226,9 y 583,0 mg/L, con un promedio de 427,3 mg/L (Cuadro 7).

Ketter (2008), en vinos de la vendimia 2002 y 2003 cv. Cabernet sauvignon en el Valle del Maipo, encontró valores entre 103,7 y 128,1 mg/L de malvidina.

Muñoz (2006), en su estudio realizado en el cv. Carménère en la vendimia 2005, se encontraron concentraciones promedio de 392,0 y 463,7 mg/L de malvidina en los Valles de Maule y Curicó respectivamente.

Para Fanzone *et al.*, (2012) en vinos cv. Malbec argentinos la concentración promedio de estos compuestos fue de 188 y 129 mg/L.

En general, los rangos encontrados en este estudio son similares a los encontrados por Muñoz (2006). Sin embargo, cabe destacar que la concentración de antocianos del cv. Carménère es mayor que la encontrada en el cv. Cabernet sauvignon por Ketter (2008), al igual que la encontrada en el cv. Malbec por Fanzone *et al.*, (2012).

Fenoles alcoholes

Los compuestos encontrados durante este ensayo fueron el tirosol y triptofol.

El tirosol y el triptofol son fenoles alcoholes que se forman durante la fermentación alcohólica y que se sintetizan en función del contenido de los aminoácidos tirosina y triptófano, respectivamente, presente en el mosto (Cheynier *et al.*, 2000).

La concentración promedio de fenoles alcoholes en éste estudio fue de 31,1 mg/L (Cuadro 7), en cambio Muñoz (2006) para vinos comerciales de cv. Carménère encontró una concentración promedio de 2,9 mg/L. En el presente estudio es posible observar que las concentraciones de fenoles alcoholes son mayores a las encontradas por Muñoz (2006).

Según Fanzone *et al.*, (2012) en vinos cv. Malbec argentinos la concentración promedio de estos compuestos fue de 27,4 mg/L. Éstos resultados se acercan a los encontrados en éste estudio.

En general el promedio encontrado en éste estudio es alto, se podría deber a que son vinos jóvenes, sin guarda. Obreque (2003) comenta en su estudio que los fenoles alcoholes tienden a oxidarse en presencia de oxígeno, lo cual ocurre en mayor proporción en vinos que han tenido guarda.

Coeficientes de correlación CA vs. Familias de compuestos fenólicos de bajo peso molecular

En concordancia con el proceso de elaboración de los vinos tintos, la fracción correspondiente a flavanoles y antocianos es la más abundante, los ácidos fenólicos les siguen en orden cuantitativo y los flavonoles presentan la concentración más pequeña (Fernández-Pachón *et al.*, 2004). Varios autores han encontrado correlación lineal elevada entre la concentración de flavanoles y la actividad antioxidante del vino tinto medida por el método FRAP (Arnous *et al.*, 2001) y DPPH (Arnous *et al.*, 2002).

Al correlacionar la CA medida por la metodología ORAC con las 5 familias de compuestos fenólicos de bajo peso molecular, se observó que las familias poseen un bajo coeficiente de correlación, en el caso de los flavanoles y los antocianos, fue de $r= 0,207$ y $r= 0,204$ respectivamente (Cuadro 8).

Cuadro 8. Coeficiente de correlación lineal de pearson, CA vs. Familias de compuestos fenólicos

	ORAC	FRAP	DPPH TEAC
Ácidos Fenoles	0,121	0,322	0,107
Flavonoles	-0,133	0,338	0,489*
Flavanoles	0,207	-0,122	0,236
Antocianos	0,204	-0,191	-0,353
Fenoles alcoholes	-0,214	0,162	0,101

$p \leq 0,05^*$

Las correlaciones encontradas en éste estudio por la metodología ORAC, son diferentes a las determinadas en 16 vinos tintos del estudio realizado por Fernández-Pachón *et al.*, (2004), donde evaluaron la capacidad antioxidante y su relación con la composición fenólica, quienes determinaron que la fracción correspondiente a los flavanoles y los antocianos, son los que aportan de mayor manera a la capacidad antioxidante.

Por otra parte al correlacionar la CA con la metodología FRAP con las 5 familias de compuestos fenólicos de bajo peso molecular, se reportó un coeficiente de correlación corresponde a los flavonoles de $r= 0,338$ seguido por los ácidos fenoles con $r= 0,322$ (Cuadro 8). Según Fernández-Pachón *et al.*, (2004) y Arnous *et al.*, (2001) los ácidos fenólicos presentan una correlación lineal significativa entre su concentración y la actividad antioxidante de los vinos tintos, discrepando con los resultados encontrados por este estudio.

Luego al correlacionar la CA con la metodología DPPH con las 5 familias de compuestos fenólicos de bajo peso molecular, se observó que la familia que posee un moderado coeficiente de correlación corresponde a los flavonoles el cual fue de $r= 0,489$ seguido por los flavanoles con $r= 0,236$ (Cuadro 8). En cambio resultados encontrados por Fernández-Pachón *et al.*, (2004) y Burns *et al.*, (2000) muestran que los flavonoles no presentan una relación significativa con la actividad antioxidante de los vinos no así los flavanoles. Según

un estudio realizado por Echeverry *et al.*, (1999), donde analizaron la relación entre la capacidad antioxidante de vinos tintos Uruguayos y su composición fenólica, observaron que en Tannat los flavanoles son los compuestos de mayor incidencia y su concentración explicaría más de un 50% de la variación en la CA observada. En Cabernet Sauvignon los flavanoles y los taninos condensados son las familias de mayor incidencia sobre la CA y en Merlot se pierde la asociación entre las variables estudiadas, aún cuando ésta presenta una CA y un contenido polifenólico similar a Cabernet Sauvignon.

Finalmente, estudios posteriores deberán profundizar en la naturaleza de las bajas correlaciones entre las metodologías utilizadas para medir capacidad antioxidante y sus familias fenólicas, lo cual podría explicarse por la compleja matriz fenólica de los vinos y específicamente del cv. Carménère.

CONCLUSIONES

De acuerdo a las condiciones experimentales empleadas en este trabajo, es posible concluir que:

- Se rechaza la hipótesis, dado que la capacidad antioxidante ORAC, no presenta una mejor correlación con la composición fenólica, al compararse con otras metodologías para determinar la capacidad antioxidante en vinos cv. Carménère.
- Las metodologías empleadas para cuantificar el contenido de fenoles y taninos totales presentaron valores diferenciales entre ellas. Una tendencia similar fue observada al evaluar las metodologías para estimar la capacidad antioxidante.
- La capacidad antioxidante de los vinos del cv. Carménère no se explicaría por alguna familia específica de compuestos fenólicos.

BIBLIOGRAFÍA CITADA

Arnous A, Makris DP, Kefalas P. 2001. Effect of principal polyphenolic components in relation to antioxidant characteristics of aged red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 49: 5736-5742.

Arnous A, Makris DP, Kefalas P. 2002. Correlation of pigment and flavanol content with antioxidant properties in selected aged regional wines from Greece. *Journal of Food Composition and Analysis*. 15: 655-665.

Avalos K., S. Sgroppo y J. Avanza. 2003. Actividad antioxidante y contenido en fenoles totales en vinos de origen nacional. *Facena*. 19: 11-19.

Antolovich M., Prenzler PD., Patsalides E., MacDonals S., Robards K. 2002. Methods for testing antioxidant activity. *Analyst*. 127: 183-198.

Bate-Smith. 1981. Astringent tannins of the leaves of Germaine species. *Phytochemistry*. 20: 211-216.

Bakker, J., Preston, N. W., Timberlake, C. F. 1986. Aging of anthocyanins in red wines: comparison of HPLC and spectral methods. *American Journal of Enology and Viticulture*. 37: 121-126.

Benzie, F and J. Strain. 1996. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": The FRAP assay. *Analytical Biochemistry*. 239: 70- 76.

Benzie, Iris and Y.T. Szeto. 1999. Total antioxidant capacity of teas by the ferric reducing/antioxidant power assay. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 47: 633-636.

Bordeu, E y J. Scarpa. 1998. Análisis químico del vino. Ediciones Universidad Católica de Chile. Santiago, Chile. 253 p.

Bordeu, E. y A. González. 2004. Madurez de cosecha y fermentación alcohólica. http://www.vinnova.cl/descargas/publicaciones/madurez_cosecha_fermentacion_alcoholica.pdf. (Consultado: Junio de 2010).

Burns J, Gardner PT, O'neil J, Crawford S, Morecroft I, Mcphail DB, Lister C, Matthews D, Maclean MR, Lean MEJ, Duthie GC, Crozier A. 2000. Relationship among antioxidant activity, vasodilation capacity, and phenolic content of red wines. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*. 48: 220-230.

Brand-Williams, W., M.E. Cuvelier y C. Berset. 1995. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*. 22: 25-30.

Cheyrier, V., Moutounet, M. Y Sarni-Machado, P. 2000. Los compuestos fenólicos p.114-136. *In*: "Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos". Ediciones Mundi-Prensa Madrid, España. 783p.

De Beer D., E. Joubert, WCA. Gelderblom, M. Manley. 2003. Antioxidant activity of South African red and white cultivar wines: Free radical scavenging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51: 902-909.

Donko, E y E. Phiniotis. 1975. Szolesz Borazat. 1: 357-366.

Echeverry, C., Gonzáles-Neves, G y Dajas, F. 1999. Capacidad antioxidante de vinos tinto Uruguayos y su relación con su composición fenólica. *In*: Acta del VII Congreso latinoamericano de Viticultura y Enología. Pp. 9-14. Mendoza.

Fanzone M. 2012. Caracterización de la composición fenólica de uvas y vinos de la variedad Malbec (*Vitis vinifera L.*): Su relación con el origen geográfico, factores vitivinícolas y valor comercial. Tesis Doctoral. Universidad Rovira y Virgili. 357 p.

Fernández-Pachón, M., D. Villaño, A. Troncoso y M. García-Parrilla. 2006. Revisión de los métodos de evaluación de la actividad antioxidante *in vitro* del vino y valoración de sus efectos *in vivo*. http://www.alanrevista.org/ediciones/2006-2/actividad_antioxidante_vino.asp. (Consultado: Octubre de 2009).

Fernández-Pachón MS., D. Villaño, MC. García-Parrilla, AM. Troncoso. 2004. Antioxidant activity of wines and relation with their polyphenolic composition. *Analytica Chimica Acta*. 513: 113-118.

Fogliano V., V. Verde, G. Randazzo, A. Ritieni. 1999. Method for measuring antioxidant activity and its application to monitoring the antioxidant capacity of wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 47: 1035-1040.

Frazier, R. E. Deaville, R. Green, E. Stringano, I. Willoughby, J. Plant e I. Mueller-Harvey. 2009. Interactions of tea tannins and condensed tannins with proteins. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 51(2):490-495.

Frankel, E.N., A.L. Waterhouse, and P.L. Teissedre. 1995. Principal phenolic phytochemicals in selected California wines and their antioxidants activity in inhibiting oxidation of human low density lipoproteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 43: 890-894.

Frankel, E.N. and A.S. Meyer. 2000. The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. *Journal of Science Food and Agricultural*. 80: 1925-1941.

Flanzy, C. 2003. Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos. Ediciones Mundi-Prensa. Madrid, España. 783p.

García-Barceló, J. 1990. Técnicas analíticas para vinos. Ediciones FAB. Barcelona, España. 1713 p.

Gómez-Plaza, E., Gil Muñoz, R., López-Roca, J.M., and Martínez-Cultillas, A. 2000. Color and phenolic compounds of a young red wine. Influence of winemaking techniques, storage temperature and length of storage time. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48: 736-741.

González-SanJosé, M.; Barron, L.; Díez, C. 1990. Evolution of anthocyanins during maturation of Tempranillo grape variety (*Vitis vinifera*) using polynomial regression models. *Journal of Science Food and Agricultural*. 51: 337-343.

Gornstein, S.; Zemser, M.; Weinsz. M.; Halevy, S.; Martin-Beloso, O.; Trankhtenberg. S. 1998. The influence of alcohol-containing and alcohol-free beverages on lipid levels and lipid hydroperoxides in serum of rats. *Journal of Nutrition Biochemistry*. 9: 682-686.

Glories, Y. 1984. *Conn. Vigne Vin*. 18: 253.

Hebrero; Garcia-Rodriguez; Santos-Buelga; Rivas-Gonzalo. 1989. Analysis of anthocyanins by high performance liquid chromatography-diode array spectroscopy in a hybrid grape variety (*Vitis vinifera x Vitis berlandieri* 41B). *American Journal of Enology and Viticulture*. 40: 4.

Hümmer, W y P. Schreier. 2008. Analysis of proanthocyanidins. *Molecular Nutrition & Food Research*. 52:1381-1398.

Ketter, R. 2008. Caracterización de la composición fenólica de vinos comerciales del cv. Cabernet Sauvignon provenientes de tres valles de Chile, de las vendimias 2002 y 2003. Memoria Ingeniero Agrónomo. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agronómicas. Santiago, Chile. 51 p.

Kovac V, Alonso E, Bourzeix M, Revilla E. 1992. Effect of several enological practices on the content of catechins and proanthocyanidins of red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 40:1953-1957.

Khanbabaee, K., and T. Van Ree. 2001. Tannins: Classification and definition. *Natural Product Research*. 18: 641-649.

Leighton, F., y I. Urquiaga. 1998. Polifenoles del vino y salud: qué sabemos y qué se investiga. <http://www.bio.puc.cl/vinsalud/publica.htm>. (Consultado: septiembre de 2009).

Lesschaeve, I., y A. Noble. 2005. Polyphenols: factors influencing their sensory properties and their effects on food and beverage preferentes. *American Journal of Clinical Nutrition* 81:330-335.

Llaudy, M., R. Canals, J.M. Canals, N. Rozea, L. Arola, and F. Zamora. 2004. New method for evaluating astringency in red wine. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*. 52: 742-746.

Mateus, N., R. Pinto, P. Ruao and V. de Freitas. 2004. Influence of the addition of grape seed procyanidins to Port wines in the resulting reactivity with human salivary proteins. *Food Chemistry*. 84:195-200.

Marx R., B. Holbach and H. Ottender. 1997. Determination of nine characteristic anthocyanins in wine by HPLC. *Bulletin de la Office International de la Vigne et du Vin*. 3-7.

MCDonald, M.S., M. Hughes, J. Burns, M.E.J. Lean, D. Matthews, and A. Crozier. 1998. Survey of the free and conjugated myricetin and quercetin content of red wines of different geographical origins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 46: 368-375.

Mercurio, M., and P. Smith. 2008. Tannin quantification in red grapes and wine: comparison of polysaccharide- and protein-based tannin precipitation techniques and their ability to model wine astringency. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56: 5528-5537.

Mercurio, M., R. Damberg, M. Herderich and P. Smith. 2007. High throughput analysis of red wine and grape phenolics - adaptation and validation of methyl cellulose precipitable tannin assay and modified somers color assay to a rapid 96 well plate format. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55: 4651-4657.

Nadal, M. and Arola, L. 1995. Effects of limited irrigation on the composition of must and wine of Cabernet sauvignon under semi-arid conditions. *Vitis* 34: 151-154.

Narváez J, 2010. Comparación de tres métodos de medición de taninos totales y su relación con la astringencia y el amargor percibido por un panel de degustación especializado. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agronómicas. Santiago, Chile. 97 p.

Netzel M, G Strass, I Bitsch, R Konitz, M Chistmann, R Bitsch. 2003. Effect of grape processing on selected antioxidant phenolics in red wine. *Journal of Food Engineering*, 56: 223-228.

Nigdikar, S. V.; Wichians, N. R.; Griffin, B. A.; Howard, A. N. 1998. Consumption of red wine polyphenols reduces the susceptibility of low-density lipoproteins to oxidation *in vivo*. *American Journal of Clinical Nutrition*. 68: 1081-1087.

Noble, A.C. 1994. Bitterness in wine. *Physiology & Behavior* 56: 1251-1255.

Obreque-Slier E. 2003. Efecto de la microoxigenación sobre las características de un vino Cabernet sauvignon. Memoria Ing. Agr. Santiago, Universidad de Chile, Facultad de Agronomía. 84 p.

Obreque-Slier E., A. Peña-Neira, R. López-Solís, C. Rampírez-Escudero and F. Zamora-Marín. 2009. Phenolic characterization of comercial enological tannins. European Food Research. Technol. 229: 859-866.

Obreque-Slier E., A. Peña-Neira and R. López-Solís. 2010. Enhancement of both salivary Protein-Enological tannin interactions and astringency perception by ethanol. Journal of Agricultural Food Chemistry. 58: 3729-3735.

Paixão N, Perestrelo R, Marques JC, and Camara JS. 2007. Relationship between antioxidant capacity and total phenolic content of red, rosé and white wines. Food Chemistry. 105: 204-214.

Pannala AS., TS. Chan, P. O'Brien, and C. Rice-Evans. 2001. Flavonoid B-ring chemistry and antioxidant activity: fast-reaction kinetics. Biochemical and Biophysical Research Communications. 282: 1161-1168.

Paronetto L. 1979. Polifenoli e Tecnica enological, Edagricole, Bologna. 324 p.

Pastor R. y Manfredi Z. 2006. Nuevo procedimiento de cuantificación del poder antioxidante total del vino y etiquetado sistemático del envase con el valor hallado en cada partida analizada. http://www.vinospiner.com.ar/OIV_2006_Pastor.pdf. (Consultado: Agosto 2011).

Peña-Neira, A. 2006. En la calidad de uvas y vino los taninos y su importancia. <http://www.gie.uchile.cl/publicaciones/index.html>. (Consultado: Septiembre de 2009).

Peña-Neira, A., A. Cáceres, C. Pastene. 2007. Low molecular weight phenolic and anthocyanin composition of grape skins from cv. syrah (*Vitis vinifera L.*) in the maipo

valley (Chile): Effect of clusters thinning and vineyard yield. *Food Science and Technology. Int.*13:153-158.

Pellegrini N., M. Serafini, B. Colombi, D. Del Rio, S. Salvatore, M. Bianchi, F. Brighenti. 2003. Total antioxidant capacity of plant foods, beverages and oils consumed in Italy assessed by three different In Vitro assays. *Journal of Nutrition.* 133: 2812-2819.

Pérez-Jiménez, J. and Saura-Calixto, F. 2006. Effect of solvent and certain food constituents on different antioxidant capacity assays. *Food Research International.* 39: 791-800.

Prior RL., X. Wu, K. Schaich. 2005 .Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry.* 53: 4290-4302.

Rebolo-López S, 2007. Estudio de la composición polifenólica de vinos tintos gallegos con D.O: Ribeiro, Valdeorras y Ribeira Sacra. Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela. 179 p.

Ribereau-Gayon, P. and Stonestreet. 1965. Le dosage des anthocynes dans le vins rouge. *Bull. Soc. Chim.* 9: 2649

Rice-Evans C., NJ. Miller, G. Paganga. 1996. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology & Medicine.* 20: 933-956.

Roginsky V., Lissi E.A. 2005. Review of methods to determine chain-breaking antioxidant activity in food. *Food Chemistry.* 92: 235-254.

Sánchez-Moreno C., A. Jiménez-Escrig, F. Saura-Calixto. 2002. LDL oxidizability indexes in measurement of antioxidant activity in selected Spanish wines. *Nutrition Research* 22: 507-517.

Sánchez-Moreno, C. 2002. Review: Methods used to evaluate the free radical scavenging activity in foods and biological systems. *Food Science and Technology*. 8: 121-39.

Sarneckis, C.J., R.G. Damberg, P. Jones, M. Mercurio, M.J. Herderich, and P.A. Smith. 2006. Quantification of condensed tannins by precipitation with methyl cellulose: Development and validation of an optimized tool for grape and wine analysis. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 12: 1-11.

Seeram, N. P., Aviram, M., Zhang, Y., Henning, S. M., Feng, L., Dreher, M., and Heber, D. 2008. Comparison of antioxidant potency of commonly consumed polyphenol-rich beverages in the United States. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*. 56:1415-1422.

Singleton V.L and Rossi Jr. JA 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*. 16: 144-158.

Somers, T. C., Evans, M. E. 1977. Spectral evaluation of young red wine: anthocyanin equilibria, total phenolic, free and molecular SO₂ “chemical age”. *Journal of Science and Food Agricultural*. 28: 279-287.

Sun B., Spranger, I., Roque-do-Vale F., Leandro C., Belchior P. 2001. Effect of different winemaking technologies on phenolic composition in Tinta Miúda red wines. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*. 49: 5809-5816.

Swain, T., and Hillis, W. E. 1959. The phenolic constituents of *Prunus domestica* I. The quantitative analysis of phenolic constituents. *Journal of Science and Food Agricultural*. 10: 63-68.

Ursini, F., F. Tubaro, P. Rapuzzi, A. Zamburlini, M. Maiorino. 1996. Wine antioxidants: Effects in vitro and in vivo. *Wine Human Health*, Udine 9-11.

Villaño, D., A.M. Fernández-Pachón, A.M. Troncoso, M.C. Garcia-Parrilla. 2004. The antioxidant activity of wines determined by the ABTS method: influence of sample dilution and time. *Talanta*. 64: 501-509.

Vivas, N. et M. Nonier, 2003. “Sur l’estimation et le quantification des composés phenoliques des vins”. *Bulletin de la Office International de la Vigne et du Vin*. 76 (865-866):281-303.

Williams, M., Hrazdina, G., Wilkinson, M. M., Sweeny, J. G., and Iacobucci, G. 1978. High-pressure liquid chromatographic separation of 3-glucosides, 3,5-diglucosides, 3-(6-O-p-coumaryl) glucosides and 3-(6-O-p-coumarylglucoside)-5-glucosides of anthocyanidins (from fruits and their products). *American Journal of Chromatography*. 155: 389-398.

Wulf, L. W., Nagel, C. W. 1978. High-pressure liquid chromatographic separation of anthocyanins of *Vitis vinifera*. *American Journal of Enology and Viticultural*. 29: 42.

Zamora, F. 2003. *Elaboración y crianza del vino tinto: Aspectos científicos y prácticos*. AMV. Ediciones, Madrid, España. 225 p.

Zheng, Wei and Shioh Y. Wang. 2001. Antioxidant activity and phenolic compounds in selected herbs. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*. 49: 5165 – 5170.

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

Zúñiga M, 2005. *Caracterización de fibra dietaria en orujo y capacidad antioxidante en vino, hollejo y semilla de uva*. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Agronómicas. Santiago, Chile. 67 p.

ANEXOS

Cuadro 1. Concentración promedio (mg/L) de los compuestos fenólicos de bajo peso molecular, para vinos cv. Carménère.

	Ácidos Fenólicos								
	Ác ¹ . gálico	Ác. Prot ² .	Ác. Caf ³ . <i>cis</i>	Ác. Caf. <i>trans</i>	Ác. cafeico	Ác. cutárico	Ác.-O-Cum ⁴ .	Ác. <i>p</i> -Cum.	Ác. ferulico <i>cis</i>
1	10,8 ± 1,7	1,0 ± 0,0	3,6 ± 0,5	2,9 ± 0,6	2,7 ± 0,1	0,2 ± 0,0	0,4 ± 0,0	1,7 ± 0,0	ND
2	12,8 ± 1,2	1,2 ± 0,7	1,6 ± 0,2	1,5 ± 0,8	3,8 ± 0,1	0,2 ± 0,0	0,3 ± 0,0	2,6 ± 0,0	ND
3	9,0 ± 0,4	1,0 ± 0,2	2,7 ± 0,2	2,4 ± 0,8	1,9 ± 0,2	0,2 ± 0,0	0,4 ± 0,0	1,4 ± 0,0	ND
4	23,9 ± 3,5	1,9 ± 0,2	3,4 ± 0,2	2,8 ± 0,3	3,7 ± 0,2	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,0	2,5 ± 0,0	0,04 ± 0,0
5	15,2 ± 2,8	1,3 ± 0,1	1,6 ± 0,1	ND	3,9 ± 0,2	0,1 ± 0,0	0,2 ± 0,0	3,0 ± 0,0	0,001 ± 0,0
6	15,7 ± 3,5	1,2 ± 0,4	1,5 ± 0,1	0,7 ± 0,0	2,6 ± 0,3	0,2 ± 0,0	0,3 ± 0,0	3,1 ± 0,0	ND
7	14,7 ± 2,7	1,2 ± 0,6	1,5 ± 0,1	ND	6,2 ± 0,3	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,0	4,6 ± 0,0	ND
8	9,6 ± 2,5	1,2 ± 0,2	2,3 ± 0,1	ND	2,8 ± 0,2	0,3 ± 0,0	0,3 ± 0,0	2,3 ± 0,0	ND
9	12,9 ± 1,6	1,0 ± 0,5	1,6 ± 0,1	1,4 ± 0,5	3,9 ± 0,4	0,2 ± 0,0	0,3 ± 0,0	2,7 ± 0,0	ND
10	13,0 ± 2,7	1,8 ± 0,5	1,2 ± 0,2	ND	6,6 ± 0,5	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	6,3 ± 0,0	ND
11	12,1 ± 2,8	1,7 ± 0,5	2,8 ± 0,2	1,0 ± 0,0	4,7 ± 0,3	0,2 ± 0,0	0,4 ± 0,0	4,1 ± 0,0	ND
12	18,6 ± 3,7	1,4 ± 0,3	3,2 ± 0,1	2,2 ± 0,0	3,7 ± 0,5	0,1 ± 0,0	0,4 ± 0,0	8,8 ± 0,0	ND
13	21,1 ± 2,7	1,6 ± 0,7	2,2 ± 0,1	0,9 ± 0,0	3,4 ± 0,6	0,1 ± 0,0	0,2 ± 0,0	3,9 ± 0,0	ND
14	13,6 ± 2,1	1,5 ± 0,3	1,6 ± 0,1	ND	4,0 ± 0,5	0,1 ± 0,0	0,3 ± 0,0	2,7 ± 0,0	ND
15	10,1 ± 1,8	1,2 ± 0,3	2,2 ± 0,1	1,6 ± 0,0	5,4 ± 0,3	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,0	3,7 ± 0,0	ND
16	12,3 ± 1,5	1,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,0 ± 0,0	3,4 ± 0,2	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	2,5 ± 0,0	ND
17	7,5 ± 0,2	4,8 ± 1,2	0,6 ± 0,1	ND	5,8 ± 0,2	0,1 ± 0,0	0,2 ± 0,0	6,0 ± 0,0	ND
18	12,5 ± 0,7	2,0 ± 0,2	1,5 ± 0,1	ND	8,1 ± 0,9	0,1 ± 0,0	0,3 ± 0,0	7,9 ± 0,0	ND
19	9,2 ± 2,7	ND ^a	ND	ND	4,8 ± 0,8	0,2 ± 0,0	0,5 ± 0,0	5,5 ± 0,0	ND
20	11,0 ± 2,6	2,2 ± 0,6	2,3 ± 0,7	ND	3,0 ± 0,3	0,1 ± 0,0	3,4 ± 0,0	0,2 ± 0,0	ND
21	8,1 ± 1,8	1,8 ± 0,7	1,5 ± 0,7	ND	2,1 ± 0,3	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	1,7 ± 0,0	ND
22	10,8 ± 2,9	2,0 ± 0,3	1,9 ± 0,2	ND	4,3 ± 0,3	0,2 ± 0,0	0,4 ± 0,0	4,4 ± 0,0	ND
23	6,4 ± 1,9	1,5 ± 0,7	1,1 ± 0,3	ND	5,9 ± 0,2	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,0	5,1 ± 0,0	ND
24	5,7 ± 1,8	2,2 ± 0,7	1,6 ± 0,4	ND	4,4 ± 0,2	0,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	5,5 ± 0,0	ND

Ác¹.: ácido, Caf².: caftarico, Prot³.: protocatéquico, Cum⁴.:cumárico, ND^a.: no detectado.

Cuadro 2. (Continuación)

Flavanoles (mg/L)										
	P ¹ . 1	Gal ² . de P.	P. dimera	(+)-Catequina	P. 2	Prod ³ . 1	Prod. 2	Etil Gal. de P.	Metil Gal. de P.	(-) –Epi ⁴ .
1	0,3 ± 0,1	0,9 ± 0,2	ND	0,5 ± 0,0	6,0 ± 0,3	1,5 ± 0,6	1,0 ± 0,0	1,9 ± 0,0	2,2 ± 0,0	0,7 ± 0,0
2	0,3 ± 0,0	1,0 ± 0,1	0,7 ± 0,1	3,4 ± 0,0	2,2 ± 0,2	2,1 ± 0,4	0,8 ± 0,0	2,3 ± 0,0	2,5 ± 0,0	0,9 ± 0,0
3	0,3 ± 0,0	1,1 ± 0,1	0,8 ± 0,1	3,7 ± 0,5	ND	2,2 ± 0,3	1,5 ± 0,0	1,9 ± 0,0	2,1 ± 0,0	0,8 ± 0,0
4	0,4 ± 0,0	1,2 ± 0,2	2,2 ± 0,0	9,1 ± 1,5	ND	2,1 ± 0,4	1,4 ± 0,0	2,1 ± 0,0	4,3 ± 0,1	0,8 ± 0,0
5	0,2 ± 0,0	1,0 ± 0,2	1,2 ± 0,1	6,3 ± 1,6	ND	2,0 ± 0,4	0,4 ± 0,0	1,8 ± 0,0	2,2 ± 0,1	0,8 ± 0,0
6	0,3 ± 0,0	0,9 ± 0,2	1,8 ± 0,0	9,1 ± 1,5	ND	2,9 ± 0,4	1,3 ± 0,0	1,9 ± 0,0	2,9 ± 0,0	ND
7	0,4 ± 0,0	1,1 ± 0,0	0,5 ± 0,0	1,1 ± 0,1	4,9 ± 0,2	2,2 ± 0,1	0,7 ± 0,0	2,2 ± 0,0	2,5 ± 0,1	ND
8	0,3 ± 0,0	1,1 ± 0,3	0,5 ± 0,0	0,9 ± 0,0	4,7 ± 0,5	2,5 ± 0,4	0,4 ± 0,0	2,5 ± 0,0	1,9 ± 0,0	0,7 ± 0,0
9	0,2 ± 0,0	0,9 ± 0,8	0,6 ± 0,0	0,5 ± 0,1	6,4 ± 0,5	2,1 ± 0,5	ND	2,2 ± 0,0	2,6 ± 0,0	0,8 ± 0,0
10	ND ^a	ND	0,5 ± 0,0	0,6 ± 0,0	6,5 ± 0,3	2,9 ± 0,5	ND	2,7 ± 0,0	2,5 ± 0,0	1,2 ± 0,0
11	0,6 ± 0,0	1,2 ± 0,0	0,8 ± 0,0	6,5 ± 1,6	ND	3,2 ± 0,3	ND	3,3 ± 0,0	2,4 ± 0,0	1,0 ± 0,0
12	ND	1,2 ± 0,0	0,8 ± 0,0	7,5 ± 1,2	ND	2,5 ± 0,3	1,6 ± 0,0	3,0 ± 0,0	2,9 ± 0,0	ND
13	ND	0,7 ± 0,2	2,0 ± 0,6	9,6 ± 1,3	ND	3,4 ± 0,3	1,3 ± 0,0	3,1 ± 0,0	4,2 ± 0,0	1,0 ± 0,0
14	0,4 ± 0,0	1,1 ± 0,4	2,1 ± 0,4	6,2 ± 1,9	2,4 ± 0,5	2,1 ± 0,4	ND	2,3 ± 0,0	3,0 ± 0,0	0,9 ± 0,0
15	0,6 ± 0,0	1,2 ± 0,4	1,4 ± 0,3	3,5 ± 0,9	ND	2,5 ± 0,4	0,9 ± 0,0	2,5 ± 0,0	2,0 ± 0,0	0,9 ± 0,0
16	0,3 ± 0,0	0,9 ± 0,0	1,1 ± 0,3	3,9 ± 0,9	ND	2,5 ± 0,4	0,5 ± 0,0	1,4 ± 0,0	2,3 ± 0,0	ND
17	0,3 ± 0,0	1,2 ± 0,0	1,4 ± 0,3	2,1 ± 0,6	6,3 ± 0,3	ND	0,9 ± 0,0	3,4 ± 0,0	1,4 ± 0,0	ND
18	ND	ND	2,4 ± 0,5	4,1 ± 1,2	ND	ND	ND	3,1 ± 0,0	2,7 ± 0,0	0,7 ± 0,0
19	6,5 ± 0,9	ND	4,2 ± 0,3	5,4 ± 1,1	ND	1,7 ± 0,1	ND	3,1 ± 0,0	2,9 ± 0,0	ND
20	4,4 ± 0,8	ND	2,8 ± 0,3	5,4 ± 0,9	ND	ND	0,9 ± 0,0	1,9 ± 0,0	0,6 ± 0,0	ND
21	0,2 ± 0,0	1,3 ± 0,0	2,2 ± 0,7	4,2 ± 0,8	ND	ND	ND	2,6 ± 0,0	1,9 ± 0,0	ND
22	0,4 ± 0,0	1,2 ± 0,0	2,1 ± 0,4	3,6 ± 0,3	ND	ND	1,1 ± 0,0	1,9 ± 0,0	3,0 ± 0,0	ND
23	4,8 ± 0,9	ND	2,5 ± 0,3	4,3 ± 0,4	ND	ND	1,5 ± 0,0	2,3 ± 0,0	1,7 ± 0,0	ND
24	0,2 ± 0,0	1,2 ± 0,0	1,7 ± 0,1	3,0 ± 0,5	ND	ND	0,9 ± 0,0	2,1 ± 0,0	1,7 ± 0,0	0,6 ± 0,0

P¹.: procianidina, Gal².: galato, Prod³.: prodelfinidina, Epi⁴.: epicatequina, ND^a.: no detectado.

Cuadro 3. (Continuación)

	Flavonoles (mg/L)						
	Rutina	Miricetina	M ¹ .-3-Glu ² .	M.-3-Galac ³ .	M.-3-Anti ⁴ .	Q ⁵ .-3-Glu.	K ⁶ .-3-Glu.
1	0,2 ± 0,0	2,1 ± 0,0	5,2 ± 0,1	2,3 ± 0,3	0,9 ± 0,0	1,8 ± 0,0	1,1 ± 0,0
2	1,4 ± 0,0	2,6 ± 0,0	5,2 ± 0,1	2,0 ± 0,3	ND	2,2 ± 0,0	1,4 ± 0,0
3	0,4 ± 0,0	2,8 ± 0,0	5,6 ± 0,0	3,3 ± 0,0	1,1 ± 0,0	2,2 ± 0,0	1,1 ± 0,0
4	0,5 ± 0,0	3,1 ± 0,0	6,0 ± 0,0	2,2 ± 0,0	1,4 ± 0,0	2,8 ± 0,0	1,1 ± 0,0
5	ND ^a	2,4 ± 0,0	4,1 ± 0,0	1,5 ± 0,0	1,4 ± 0,0	1,8 ± 0,0	1,0 ± 0,0
6	0,3 ± 0,0	2,7 ± 0,0	4,8 ± 0,1	1,9 ± 0,0	1,3 ± 0,0	2,2 ± 0,0	1,2 ± 0,0
7	0,4 ± 0,0	3,1 ± 0,0	4,7 ± 0,5	1,6 ± 0,0	ND	2,8 ± 0,0	1,6 ± 0,0
8	0,5 ± 0,0	2,3 ± 0,0	6,0 ± 0,2	0,6 ± 0,0	1,3 ± 0,0	3,7 ± 0,0	ND
9	0,3 ± 0,0	2,2 ± 0,0	4,5 ± 0,4	1,6 ± 0,0	1,1 ± 0,0	1,9 ± 0,0	1,0 ± 0,0
10	ND	1,0 ± 0,0	2,7 ± 0,5	0,3 ± 0,0	1,0 ± 0,0	4,4 ± 0,0	0,7 ± 0,0
11	ND	3,3 ± 0,0	5,1 ± 0,4	1,5 ± 0,0	1,2 ± 0,0	2,7 ± 0,0	1,0 ± 0,0
12	0,2 ± 0,0	2,4 ± 0,0	6,5 ± 0,5	1,9 ± 0,0	1,2 ± 0,0	2,1 ± 0,0	1,1 ± 0,0
13	0,3 ± 0,0	1,8 ± 0,0	3,3 ± 0,2	0,5 ± 0,0	1,0 ± 0,0	3,1 ± 0,0	1,4 ± 0,0
14	0,3 ± 0,0	3,0 ± 0,0	5,6 ± 0,5	2,9 ± 0,0	1,3 ± 0,0	2,7 ± 0,0	1,5 ± 0,0
15	0,3 ± 0,0	3,4 ± 0,0	5,7 ± 0,2	1,7 ± 0,0	1,8 ± 0,0	3,6 ± 0,0	1,3 ± 0,0
16	0,2 ± 0,0	1,7 ± 0,0	4,0 ± 0,2	1,0 ± 0,0	0,7 ± 0,0	2,8 ± 0,0	0,2 ± 0,0
17	ND	1,4 ± 0,0	3,4 ± 0,3	ND	1,8 ± 0,0	5,1 ± 0,0	ND
18	ND	3,1 ± 0,0	4,9 ± 0,1	1,1 ± 0,0	3,0 ± 0,0	4,8 ± 0,0	ND
19	ND	3,4 ± 0,0	4,7 ± 0,3	2,5 ± 0,0	2,6 ± 0,0	2,3 ± 0,0	ND
20	0,3 ± 0,0	2,5 ± 0,0	6,2 ± 0,4	2,9 ± 0,0	ND	2,3 ± 0,0	1,3 ± 0,0
21	ND	2,2 ± 0,0	6,0 ± 0,5	0,9 ± 0,0	1,9 ± 0,0	2,7 ± 0,0	ND
22	ND	2,7 ± 0,0	4,9 ± 0,3	1,3 ± 0,0	1,6 ± 0,0	3,1 ± 0,0	ND
23	0,3 ± 0,0	3,0 ± 0,0	5,0 ± 0,3	2,6 ± 0,0	1,9 ± 0,0	2,6 ± 0,0	1,9 ± 0,0
24	ND	1,1 ± 0,0	4,0 ± 0,1	0,5 ± 0,0	ND	3,1 ± 0,0	ND

M¹.: miricetina, Glu².: glucósido, Galac³.: galactósido, Anti⁴.: antinósido, Q⁵.: quercetina, K⁶.: Kaempperol, ND^a.: no detectado.

Cuadro 5. (Continuación)

	Flavonoles (mg/L)					
	Q ¹ .-3-Galac ²	Q.-3-Ram ³ .	Gli ⁴ . de flavonol	Quercetina	Kaempferol	Miricetina
1	1,0 ± 0,0	0,7 ± 0,0	0,2 ± 0,0	4,1 ± 0,8	0,4 ± 0,0	0,3 ± 0,0
2	1,0 ± 0,0	1,1 ± 0,0	ND	4,0 ± 0,5	0,2 ± 0,0	ND
3	1,8 ± 0,0	1,0 ± 0,0	0,3 ± 0,0	4,3 ± 0,7	0,5 ± 0,0	0,6 ± 0,0
4	1,1 ± 0,0	1,1 ± 0,0	0,4 ± 0,0	4,7 ± 0,4	0,4 ± 0,0	0,4 ± 0,0
5	0,8 ± 0,0	1,0 ± 0,0	0,3 ± 0,0	2,6 ± 0,8	0,1 ± 0,0	ND
6	0,9 ± 0,0	1,0 ± 0,0	ND	3,6 ± 0,9	0,2 ± 0,0	ND
7	1,2 ± 0,0	1,7 ± 0,0	ND	5,7 ± 0,9	0,6 ± 0,0	0,5 ± 0,0
8	ND ^a	1,3 ± 0,0	ND	4,5 ± 0,1	0,2 ± 0,0	0,5 ± 0,0
9	0,8 ± 0,0	0,8 ± 0,0	ND	4,0 ± 0,0	0,4 ± 0,0	ND
10	ND	0,9 ± 0,0	ND	3,5 ± 0,1	ND	0,6 ± 0,0
11	0,9 ± 0,0	1,1 ± 0,0	ND	3,9 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,7 ± 0,0
12	0,9 ± 0,0	1,1 ± 0,0	ND	3,6 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,0
13	ND	1,2 ± 0,0	ND	4,3 ± 0,1	0,2 ± 0,0	ND
14	1,5 ± 0,0	1,4 ± 0,0	ND	6,0 ± 0,2	0,4 ± 0,0	0,6 ± 0,0
15	1,0 ± 0,0	1,6 ± 0,0	ND	5,7 ± 0,1	0,6 ± 0,0	ND
16	0,7 ± 0,0	0,8 ± 0,0	ND	4,6 ± 0,2	0,3 ± 0,0	ND
17	ND	1,3 ± 0,0	ND	1,5 ± 0,3	ND	ND
18	0,9 ± 0,0	1,6 ± 0,0	ND	7,7 ± 0,2	0,9 ± 0,0	0,7 ± 0,0
19	1,5 ± 0,0	1,6 ± 0,0	ND	4,6 ± 0,2	0,3 ± 0,0	ND
20	0,9 ± 0,0	0,7 ± 0,0	0,2 ± 0,0	5,7 ± 0,1	0,6 ± 0,0	0,3 ± 0,0
21	0,6 ± 0,0	1,1 ± 0,0	0,1 ± 0,0	4,3 ± 0,1	0,4 ± 0,0	0,3 ± 0,0
22	0,8 ± 0,0	0,8 ± 0,0	0,2 ± 0,0	7,7 ± 0,2	0,9 ± 0,0	0,4 ± 0,0
23	1,2 ± 0,0	1,2 ± 0,0	ND	5,2 ± 0,3	0,5 ± 0,0	ND
24	ND	0,7 ± 0,0	ND	3,1 ± 0,2	ND	ND

Q¹.: quercetina, Galac².: galactósido, Ram³.: ramnósido, Gli⁴.: glicósido, ND^a.: no detectado.

Cuadro 4. (Continuación)

	Fenoles Alcoholes (mg/L)		Resveratrol (mg/L)		
	Tirosol	Triptofol	Glicósido de <i>trans</i> resveratrol	<i>Trans</i> -resveratrol	<i>cis</i> resveratrol
1	16,3 ± 3,6	0,5 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0
2	19,9 ± 2,4	0,9 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,3 ± 0,0
3	17,8 ± 4,9	1,0 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,2 ± 0,0
4	23,1 ± 2,7	0,7 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,2 ± 0,0
5	16,6 ± 3,7	0,5 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,0
6	16,0 ± 3,5	0,9 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,0
7	26,7 ± 3,8	1,7 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,7 ± 0,0
8	24,0 ± 3,4	0,9 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,3 ± 0,0
9	18,9 ± 3,7	0,6 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,3 ± 0,0
10	44,3 ± 2,7	1,6 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,6 ± 0,0
11	23,9 ± 2,8	1,0 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,4 ± 0,0
12	24,6 ± 3,8	1,0 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,3 ± 0,0
13	24,0 ± 3,8	0,9 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,4 ± 0,0
14	39,2 ± 4,8	1,1 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,8 ± 0,0	0,7 ± 0,0
15	23,9 ± 3,7	0,9 ± 0,0	0,5 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,5 ± 0,0
16	22,9 ± 2,9	0,7 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,3 ± 0,0
17	26,0 ± 3,9	0,7 ± 0,0	ND ^a	0,8 ± 0,0	0,9 ± 0,0
18	48,8 ± 4,8	2,2 ± 0,0	0,6 ± 0,0	0,7 ± 0,0	0,5 ± 0,0
19	47,8 ± 3,8	1,4 ± 0,0	ND	1,4 ± 0,0	0,9 ± 0,0
20	49,8 ± 4,9	0,8 ± 0,0	0,6 ± 0,0	1,0 ± 0,0	0,3 ± 0,0
21	47,0 ± 4,8	1,0 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0
22	46,7 ± 2,8	1,3 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,8 ± 0,0	0,4 ± 0,0
23	34,4 ± 4,6	1,3 ± 0,0	0,3 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,5 ± 0,0
24	36,6 ± 3,6	1,4 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,4 ± 0,0	0,4 ± 0,0

ND^a: no detectado.

Cuadro 6. Concentraciones promedios (mg/L) de los compuestos antociánicos cuantificados para vinos cv. Carménère.

	Glucosilados					Acetilados				
	Dp3Gl ¹	Cy3Gl ²	Pt3Gl ³	Po3Gl ⁴	Mv3Gl ⁵	Dp3acGl ⁶	Cy3acGl ⁷	Pt3acGl ⁸	Po3acGl ⁹	Mv3acGl ¹⁰
1	3,2 ± 0,0	28,5 ± 1,0	66,1 ± 1,6	11,8 ± 0,1	197,7 ± 8,8	4,9 ± 0,0	11,0 ± 0,9	4,8 ± 0,3	8,3 ± 0,3	47,8 ± 2,7
2	9,1 ± 0,1	23,7 ± 1,6	27,3 ± 1,9	11,8 ± 0,1	242,3 ± 7,8	9,7 ± 0,1	0,6 ± 0,0	2,5 ± 0,2	2,7 ± 0,2	52,9 ± 2,8
3	4,2 ± 0,0	25,1 ± 1,7	23,9 ± 0,7	17,8 ± 0,8	192,4 ± 7,3	10,5 ± 0,1	6,6 ± 0,2	1,6 ± 0,0	3,5 ± 0,1	31,9 ± 1,8
4	2,3 ± 0,0	9,6 ± 0,1	11,4 ± 0,6	6,9 ± 0,1	119,8 ± 9,2	9,4 ± 0,0	49,1 ± 1,8	17,9 ± 2,8	1,6 ± 0,3	19,3 ± 1,8
5	9,7 ± 0,3	38,3 ± 2,3	22,3 ± 1,1	14,0 ± 0,9	210,4 ± 5,8	9,4 ± 0,9	49,7 ± 2,6	7,9 ± 1,2	3,4 ± 0,2	37,6 ± 2,1
6	3,7 ± 0,1	34,0 ± 3,2	37,44 ± 1,9	22,3 ± 0,9	346,9 ± 7,2	14,0 ± 0,9	1,6 ± 1,8	9,8 ± 1,8	4,1 ± 0,4	70,0 ± 3,2
7	6,6 ± 0,0	23,6 ± 2,5	26,23 ± 1,1	22,7 ± 2,2	308,0 ± 8,3	9,5 ± 0,0	1,9 ± 0,2	2,2 ± 0,3	4,3 ± 0,1	48,3 ± 2,2
8	8,8 ± 0,0	20,1 ± 5,7	27,3 ± 1,7	25,3 ± 1,7	296,6 ± 9,1	8,6 ± 0,0	6,2 ± 0,1	17,4 ± 2,8	4,8 ± 0,1	57,7 ± 2,8
9	2,8 ± 0,0	20,9 ± 2,8	27,5 ± 1,5	20,3 ± 2,3	274,5 ± 8,1	10,5 ± 0,0	52,1 ± 1,8	10,4 ± 1,8	5,4 ± 0,2	46,7 ± 2,7
10	3,8 ± 0,1	24,0 ± 3,7	24,7 ± 3,8	12,9 ± 2,7	237,9 ± 5,8	8,6 ± 0,2	51,4 ± 0,4	8,6 ± 0,3	2,8 ± 0,3	36,6 ± 0,4
11	10,6 ± 0,0	70,9 ± 5,7	23,7 ± 2,7	17,3 ± 1,9	236,0 ± 7,6	10,8 ± 0,0	2,3 ± 0,3	3,0 ± 0,2	3,1 ± 0,2	35,0 ± 2,1
12	2,9 ± 0,0	21,1 ± 2,4	18,0 ± 2,3	14,5 ± 2,8	203,1 ± 9,1	6,9 ± 0,0	35,0 ± 2,1	2,0 ± 0,3	2,7 ± 0,1	45,0 ± 2,1
13	16,0 ± 0,1	9,5 ± 0,2	55,7 ± 3,4	14,0 ± 1,8	197,5 ± 8,1	9,2 ± 0,0	24,7 ± 1,7	4,5 ± 0,1	4,8 ± 0,1	37,3 ± 2,8
14	3,0 ± 0,0	18,1 ± 2,8	1,5 ± 0,0	43,6 ± 3,8	15,6 ± 2,8	1,4 ± 0,0	51,3 ± 3,7	3,8 ± 0,0	17,3 ± 3,9	46,1 ± 5,8
15	3,0 ± 0,0	46,2 ± 2,8	39,5 ± 2,7	9,2 ± 1,2	229,5 ± 8,3	4,4 ± 0,0	48,8 ± 2,5	4,9 ± 0,1	10,9 ± 0,2	44,2 ± 2,1
16	15,1 ± 0,0	21,2 ± 0,9	20,4 ± 1,9	9,1 ± 1,6	158,1 ± 7,8	6,6 ± 0,0	4,9 ± 0,2	ND ^a	6,8 ± 0,2	22,7 ± 2,1
17	4,7 ± 0,0	33,9 ± 1,0	52,9 ± 2,8	9,8 ± 1,4	310,9 ± 8,3	12,1 ± 0,0	0,5 ± 0,0	7,3 ± 0,6	5,8 ± 0,1	45,4 ± 3,2
18	4,2 ± 0,3	43,7 ± 4,5	48,3 ± 4,7	7,9 ± 1,6	263,8 ± 7,5	14,6 ± 3,5	7,0 ± 1,6	3,8 ± 0,6	9,0 ± 0,3	42,7 ± 3,7
19	4,0 ± 0,0	16,8 ± 1,1	32,8 ± 1,8	7,1 ± 1,9	259,8 ± 9,3	7,2 ± 0,0	53,7 ± 3,6	4,8 ± 0,8	2,6 ± 0,2	41,2 ± 2,8
20	1,1 ± 0,0	22,5 ± 4,7	27,9 ± 2,8	11,9 ± 1,8	160,5 ± 7,9	6,2 ± 0,2	59,2 ± 3,7	4,1 ± 0,3	4,1 ± 0,5	36,0 ± 3,9
21	4,7 ± 0,0	36,4 ± 2,8	46,8 ± 1,3	31,8 ± 1,8	299,4 ± 4,3	14,6 ± 0,1	2,1 ± 0,3	5,6 ± 0,3	2,5 ± 0,3	58,1 ± 3,2
22	6,4 ± 0,8	33,5 ± 3,8	51,7 ± 4,7	14,8 ± 2,8	199,3 ± 4,8	9,6 ± 1,8	9,0 ± 2,0	2,3 ± 0,3	3,7 ± 0,6	40,1 ± 3,8
23	1,7 ± 0,0	31,6 ± 0,0	60,9 ± 0,5	6,07 ± 0,02	236,2 ± 2,8	6,2 ± 0,0	15,3 ± 2,6	4,4 ± 0,1	10,5 ± 1,7	54,2 ± 2,5
24	4,7 ± 0,9	24,9 ± 2,8	41,0 ± 2,7	21,5 ± 1,9	255,5 ± 3,8	7,4 ± 0,9	57,7 ± 2,8	1,4 ± 0,2	4,0 ± 0,9	42,5 ± 2,8

Dp3Gl¹.: delphinidina-3-glucósido, Cy3Gl².: cianidina-3-glucósido, Pt3Gl³.: petunidina-3-glucósido, Po3Gl⁴.: peonidina-3-glucósido, Mv3Gl⁵.: malvidina-3-glucósido, Dp3acGl⁶.: delphinidina-3-acetil-glucósido, Cy3acGl⁷.: cianidina-3-acetil-glucósido, Pt3acGl⁸.: petunidina-3-acetil-glucósido, Po3acGl⁹.: peonidina-3-acetil-glucósido, Mv3acGl¹⁰.: malvidina-3-acetil-glucósido, ND^a.: no detectado.

Cuadro 6. (Continuación)

	<i>p</i> -cumarilados				
	DppcGl ¹	CypcGl ²	PtpcGl ³	PopcGl ⁴	MvpcGl ⁵
1	ND ^a	1,± 0,1	0,5 ± 0,0	1,5 ± 0,0	25,2 ± 2,1
2	ND	ND	1,5 ± 0,8	0,8 ± 0,0	27,5 ± 2,3
3	ND	1,± 0,0	0,6 ± 0,0	2,5 ± 0,3	19,2 ± 2,1
4	ND	0,± 0,0	0,9 ± 0,0	1,1 ± 0,1	9,2 ± 1,8
5	ND	1,± 0,0	1,8 ± 0,0	1,4 ± 0,0	15,5 ± 1,1
6	ND	3,± 0,3	3,0 ± 0,3	1,9 ± 0,1	29,8 ± 2,7
7	ND	1,± 0,1	2,3 ± 0,3	1,6 ± 0,1	25,7 ± 2,8
8	ND	2,± 0,1	2,0 ± 0,7	2,4 ± 0,0	33,5 ± 2,1
9	1,0 ± 0,0	2,± 0,1	3,2 ± 0,0	4,2 ± 0,1	25,5 ± 3,8
10	0,8 ± 0,0	1,0± 0,4	3,1± 0,0	2,8± 0,01	13,2 ± 2,6
11	0,4 ± 0,0	2,9± 0,3	2,0± 0,0	1,4± 0,1	22,7 ± 1,8
12	ND	5,1± 0,9	1,1± 0,0	1,3± 0,1	14,8 ± 1,1
13	ND	1,8± 0,6	0,9± 0,0	1,2± 0,0	14,8 ± 2,1
14	ND	3,4± 0,0	4,2± 0,4	1,8± 0,0	15,0 ± 3,4
15	ND	0,7± 0,0	1,6± 0,2	6,0± 1,9	27,3 ± 2,8
16	ND	1,4± 0,0	1,5± 0,5	1,8± 0,2	10,2 ± 0,9
17	7,9 ± 0,9	2,3± 0,0	1,3± 0,6	1,2± 0,6	25,6 ± 1,8
18	ND	3,2± 0,2	2,4± 0,2	2,2± 0,5	23,7 ± 2,6
19	ND	1,4± 0,0	1,7± 0,0	2,0± 0,8	21,9 ± 2,8
20	ND	2,8± 0,2	0,9± 0,0	1,0± 0,0	12,8 ± 1,9
21	3,4± 0,5	2,6± 0,4	3,1± 0,5	1,4± 0,3	27,1 ± 1,8
22	ND	1,9± 0,4	2,6± 0,4	2,2± 0,9	19,6 ± 2,8
23	ND	3,0± 0,2	0,7± 0,0	4,9± 1,3	22,3 ± 2,1
24	ND	ND	4,4± 0,8	0,9± 0,0	15,7 ± 1,9

DppcGl¹.: delfinidina-*p*-cumaril-glucósido, CypcGl².: cianidina-*p*-cumaril-glucósido, PtpcGl³.: petunidina-*p*-cumaril-glucósido, PopcGl⁴.: peonidina-*p*-cumaril-glucósido, MvpcGl⁵.: malvidina-*p*-cumaril-glucósido, ND^a.: no detectado.

Las siguientes Figuras corresponden a los fenoles de bajo peso encontrados por la metodología de HPLC DAD.

Cada Figura posee espectros con sus tiempos de retención (borde superior) y longitud de onda (borde inferior) en el vino cv. Carménère.

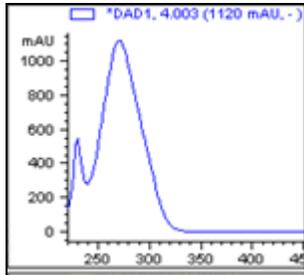


Figura 1. Ácido gálico

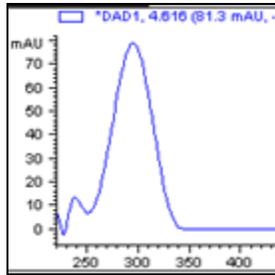


Figura 2. 5-Metil-Furfural

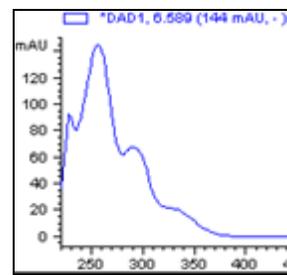


Figura 3. Ácido protocatéuico

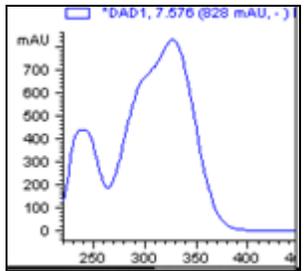


Figura 4. Ácido caftarico *cis*

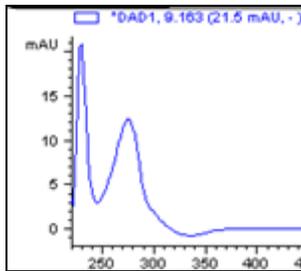


Figura 5. Procianidina dímera

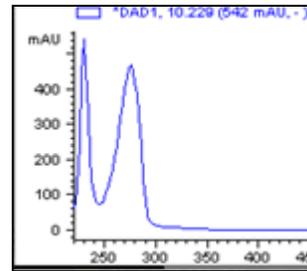


Figura 6. Tirosol

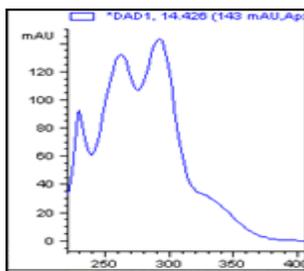


Figura 7. *p*- vainillina

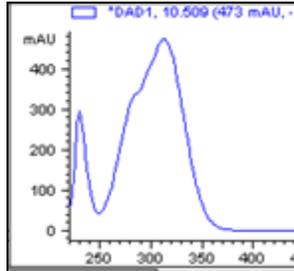


Figura 8. Ácido caftarico

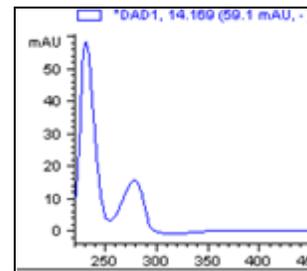


Figura 9. (+)- Catequina

trans

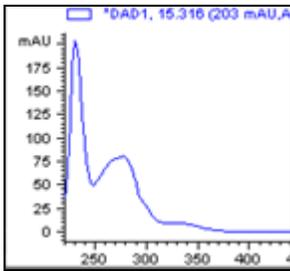


Figura 19. Procinnidina

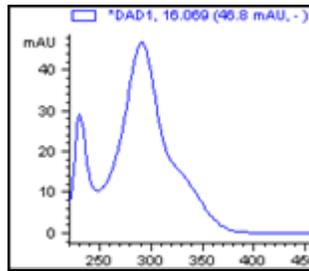


Figura 11. Prodelphinidina

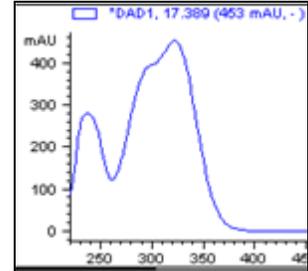


Figura 12. Ácido cafeico

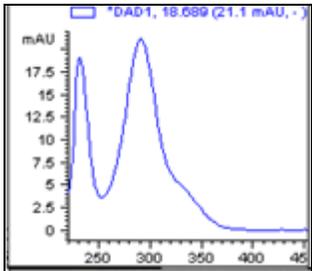


Figura 13. Prodelphinidina

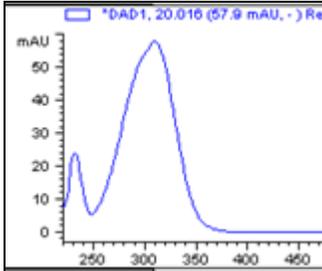


Figura 14. Ácido Cutárico

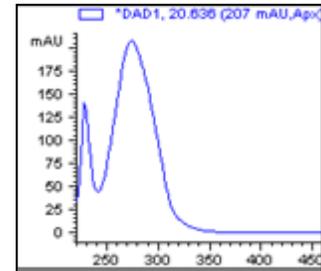


Figura 15. Etil galato de procianidina

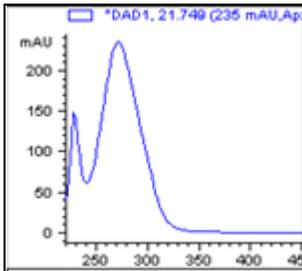


Figura 16. Metil galato de procianidina

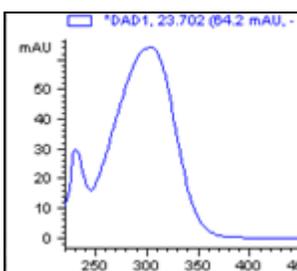


Figura 17. Ácido-O-cumarico

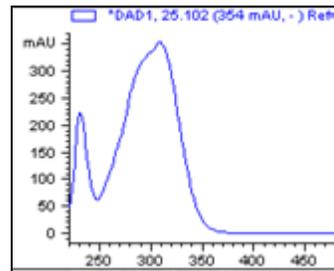


Figura 18. Ácido-p-cumárico

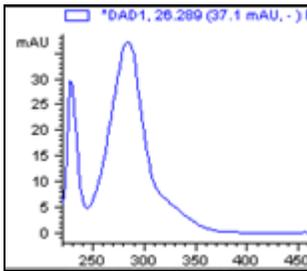


Figura 19. (-)-Epicatequina

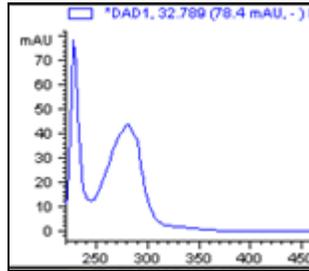


Figura 20. Triptofol

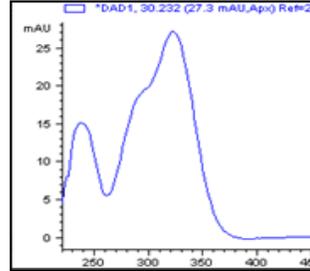


Figura 21. Ácido ferúlico

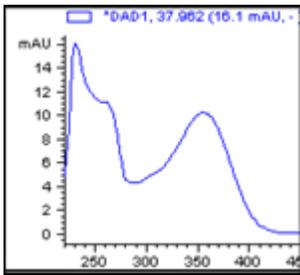


Figura 22. Rutina

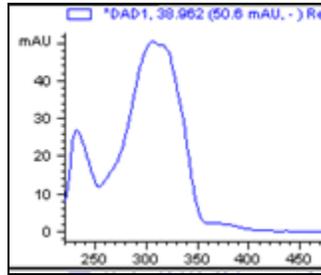
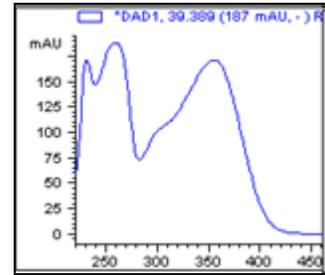
Figura 23. Glicosido de
trans-resveratrol

Figura 24. Miricetina

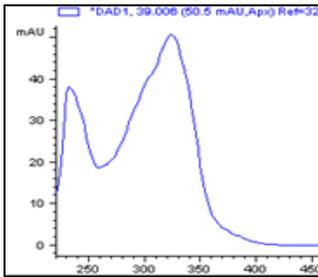


Figura 25. Di-OH-flavonol

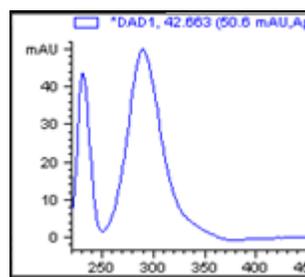
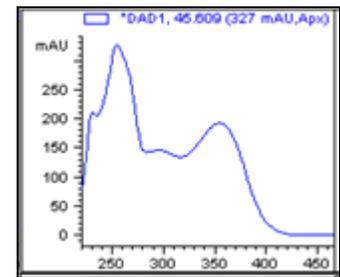
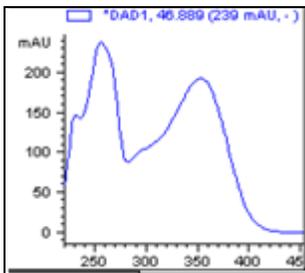
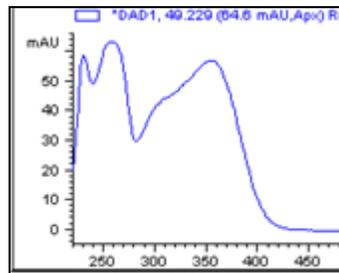
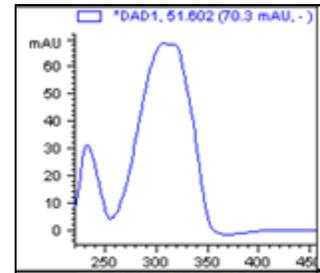
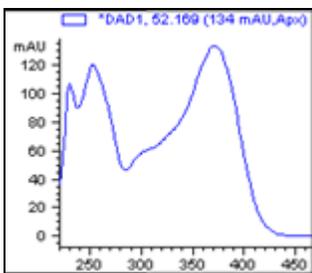
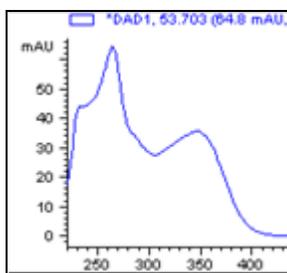
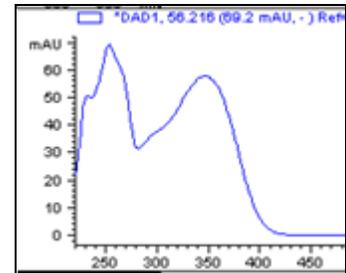


Figura 26. Astilbina

Figura 27. Miricetina-3-
glucósidoFigura 28. Miricetina-3-
galactósidoFigura 29. Miricetina-3-
antinósidoFigura 30. *Trans*-resveratrolFigura 31. Quercetina-3-
glucósidoFigura 32. Kaempferol-3-
glucósidoFigura 33. Quercetina-3-
galactósido

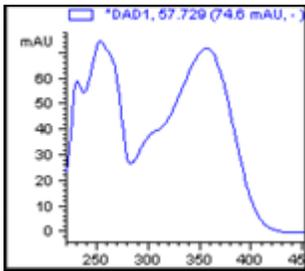


Figura 34. Quercetina-3-ramnósido

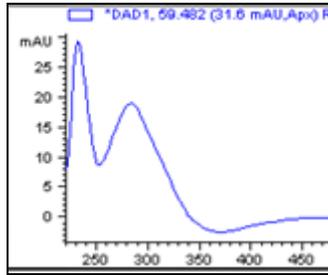


Figura 35. *cis*-resveratrol

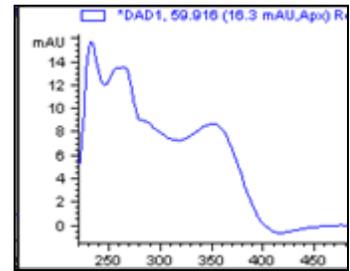


Figura 36. Glicósido de flavanol

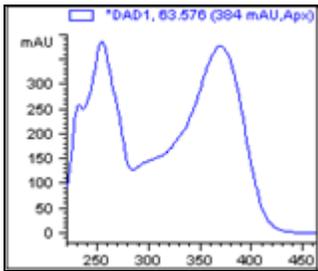


Figura 37. Quercetina

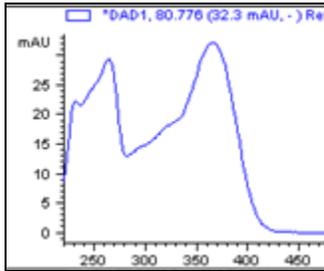


Figura 38. Kaempferol

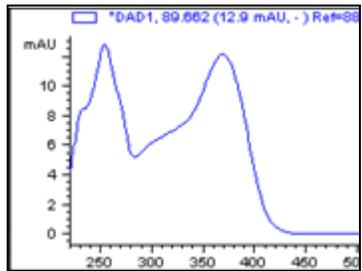


Figura 39. Miricetina