



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS
ESCUELA DE POSTGRADO

**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE TANINOS ENOLÓGICOS COMERCIALES
SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS Y SENSORIALES
DE UN VINO CARMÉNÈRE**

Tesis para optar al Grado de Magíster en ENOLOGÍA Y VITIVINICULTURA

Ing. GINA MARÍA ALEXANDRA VAZALLO VALLEUMBROCIO

Directores de Tesis
ELÍAS OBREQUE SLIER
MARCELA MEDEL MARABOLÍ

Profesores consejeros
ÁLVARO PEÑA NEIRA
FELIPE LAURIE GLEISNER

SANTIAGO - CHILE
2016



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

**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE TANINOS ENOLÓGICOS COMERCIALES
SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS Y SENSORIALES DE
UN VINO CARMÉNÈRE**

**EFFECT OF ADDITION OF COMMERCIAL OENOLOGICAL TANNINS ON
PHYSICAL, CHEMICAL AND SENSORY CHARACTERISTICS OF A WINE
CARMÉNÈRE**

Ing. GINA MARÍA ALEXANDRA VAZALLO VALLEUMBROCIO

SANTIAGO - CHILE
2016

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS
ESCUELA DE POSTGRADO

**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE TANINOS ENOLÓGICOS COMERCIALES
SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS Y SENSORIALES DE
UN VINO CARMÉNÈRE**

Tesis presentada como parte del requerimiento para optar al Grado de Magíster en
ENOLOGÍA Y VITIVINICULTURA

Ing. GINA MARÍA ALEXANDRA VAZALLO VALLEUMBROCIO

| | Calificaciones |
|---|----------------|
| Directores de tesis | |
| Sr. Elías Obreque Slier Ingeniero Agrónomo-Enólogo, Dr. | Aprobado |
| Sra. Marcela Medel Marabolí Ingeniero Agrónomo-Enólogo, Dra. | Aprobado |
| Profesores consejeros | |
| Sr. Álvaro Peña Neira Ingeniero Agrónomo-Enólogo, Dr. | Aprobado |
| Sr. Felipe Laurie Gleisner Ingeniero Agrónomo-Enólogo, Dr. | Aprobado |

Santiago, Chile
2016

A:

Dios, por estar conmigo siempre brindándome
fortaleza y sabiduría.

Mis padres, Luz y David, por creer en mí y brindarme
siempre su muy valorado e incondicional apoyo,
confianza y amor.

AGRADECIMIENTOS

Deseo agradecer de todo corazón a las personas que brindaron su tiempo, experiencia y sabiduría para la realización de esta Tesis.

De modo muy especial agradezco a mis profesores guías, Sr. Elías Obreque y Sra. Marcela Medel por brindarme su valioso tiempo, paciencia y confianza. Asimismo, al Sr. Héctor Morales por su gran ayuda en la realización y desarrollo de parte importante de este trabajo de investigación.

A los profesores el Sr. Álvaro Peña, Sr. Eduardo Loyola, Sra. Carla Jara, Sr. Claudio Pastenes, Sr. Oscar Seguel y Sra. Laly por su aporte de conocimientos, experiencia y motivación a lo largo de este período de vida.

También, agradezco a José, Rubén, Mariona, Jaime, Cristina, Romina, Alson Cristian, Rodolfo, Oscar, Daniela, Evelyn, Juan y Aletia por su colaboración en el panel de astringencia.

A mis amigos Alex, Rocío, Zoila, Pilar y Gladys por su colaboración, confianza, entusiasmo, motivación y consejos.

Finalmente, agradezco al Proyecto Fondecyt Regular 1150240, por el financiamiento de este estudio.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO I: EFECTO DE LOS COMPUESTOS POLIFENÓLICOS DEL VINO SOBRE LA SENSACIÓN DE ASTRINGENCIA. | 1 |
| REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA | 2 |
| Compuestos fenólicos | 2 |
| A. Definición y clasificación | 2 |
| B. Propiedades de los compuestos fenólicos | 2 |
| C. Las principales fuentes de polifenoles en el vino | 3 |
| Taninos enológicos comerciales (TECs) | 3 |
| A. Características de los TECs | 3 |
| B. Clasificación de los TECs | 4 |
| C. Propiedades de los TECs | 4 |
| Astringencia | 5 |
| A. Definición | 5 |
| B. Factores que influyen en la astringencia | 5 |
| C. Métodos para evaluar la astringencia | 6 |
| D. Dominancia temporal de sensaciones (DTS) | 6 |
| Planteamiento del problema | 7 |
| LITERATURA CITADA | 8 |
| CAPÍTULO II: EFECTO DE LA ADICIÓN DE TANINOS ENOLÓGICOS COMERCIALES SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS Y SENSORIALES DE UN VINO CARMÉNÈRE | 13 |
| RESUMEN | 14 |
| Palabras claves | 14 |
| ABSTRACT | 15 |
| Key words | 15 |
| INTRODUCCIÓN | 16 |
| HIPÓTESIS | 18 |
| OBJETIVO | 18 |
| MATERIALES Y MÉTODOS | 19 |
| Ubicación del estudio | 19 |
| Materiales | 19 |
| Equipamiento | 20 |
| Método | 20 |
| Tratamiento y diseño experimental | 20 |
| Manejo del experimento | 20 |
| A. Caracterización de los TECs | 21 |
| B. Efecto de los TECs en las características del vino | 21 |
| Análisis estadístico | 23 |
| RESULTADOS | 24 |

| | |
|--|----|
| Caracterización química, física y sensorial de los TECs | 24 |
| Análisis sensorial de los TECs | 28 |
| Caracterización química, física y sensorial de los vinos enriquecidos con TECs | 29 |
| Caracterización polifenólica de vino en presencia de TECs | 29 |
| Análisis sensorial de los vinos | 42 |
| DISCUSIÓN | 45 |
| CONCLUSIONES | 52 |
| LITERATURA CITADA | 53 |
| ANEXOS | 60 |

ÍNDICE DE CUADROS

| | |
|--|----|
| Cuadro 1. Información técnica de los taninos enológicos comerciales | 19 |
| Cuadro 2. Análisis físicos y químicos a utilizados en metodología experimental | 22 |
| Cuadro 3. Métodos utilizados en la evaluación sensorial | 23 |
| Cuadro 4. Estructura de la metodología DTS ensayada | 23 |
| Cuadro 5. Compuestos fenólicos de bajo peso molecular de los diferentes taninos enológicos comerciales | 28 |
| Cuadro 6. Umbrales de detección de astringencia de alumbre de potasio en agua | 29 |
| Cuadro 7. Intensidad de astringencia de los TECs | 29 |
| Cuadro 8. Características físicas y químicas básicas del vino tinto Carménère en presencia de TECs | 30 |
| Cuadro 9. Compuestos fenólicos de bajo peso molecular en el vino Carménère, por efecto diferentes TECs a los 5, 45 y 90 días de estudio | 35 |
| Cuadro 10. Perfil de antocianinas en el vino Carménère, por efecto diferentes TECs a los 5, 45 y 90 días de estudio | 39 |
| Cuadro 11. Tiempo de aparición (T) y duración (D) de la astringencia | 42 |
| Cuadro 12. Intensidad de astringencia de los vinos en presencia de TECs | 44 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Composición fenólica de los taninos enológicos comerciales | 24 |
| Figura 2. Fracción mono, oligo y polimérica de procianidinas de los taninos enológicos comerciales | 25 |
| Figura 3. Contenido de fenoles totales, antocianos totales y capacidad antioxidante de los vinos en presencia de TECs | 30 |
| Figura 4. Contenido de taninos y elagitaninos totales de los vinos en presencia de TECs | 31 |
| Figura 5. Propiedades cromáticas de los vinos en presencia de TECs | 32 |
| Figura 6. Fracciones de procianidinas presentes en los tratamientos | 33 |
| Figura 7. Perfil temporal de los vinos en presencia de los distintos TECs | 43 |

**CAPÍTULO I: EFECTO DE LOS COMPUESTOS POLIFENÓLICOS DEL VINO
SOBRE LA SENSACIÓN DE ASTRINGENCIA**

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Compuestos polifenólicos

A. Definición y clasificación

Los compuestos fenólicos corresponden a metabolitos secundarios presentes en uvas para vino y/o extraídos durante el proceso de vinificación, los cuales son responsables directa o indirectamente del color, la astringencia, amargor y aroma del vino (Matejícek et al., 2005). Estas sustancias varían desde compuestos relativamente sencillos procedentes de las uvas viníferas, hasta sustancias sumamente complejas formadas durante el envejecimiento del vino tinto y obtenidos desde la madera de roble de las barricas (Rebolo, 2007).

Según Rebolo (2007), los compuestos polifenólicos se agrupan de acuerdo a su estructura química en dos grandes grupos: Fenoles no flavonoides y fenoles flavonoides.

- **Fenoles no flavonoides:** grupo constituido por fenoles primarios como ácidos fenólicos, tales como, ácidos hidroxicinámicos (cafeico, *p*-cumárico, ferúlico) y ácidos benzoicos (ácido gálico, *p*-hidroxibenzoicos y siríngico) estando la mayoría de ellos esterificados con azúcares, ácidos orgánicos o alcoholes (Zoecklein et al., 2001). Asimismo, a este grupo pertenecen los estilbenos (resveratrol) y los taninos del tipo hidrolizable (elagitaninos y galotaninos), los cuales forman parte de los no flavonoides (Zamora, 2003).

- **Fenoles Flavonoides:** agrupa a los flavononoles y flavonas; flavonoles (quercetina, kaempferol, miricetina, isoramnetina y sus glicósidos); flavanoles o taninos condensados [(+) catequina, la (-)-epicatequina, galocatequina y epigalocatequina] y los antocianos (cianidina, peonidina, delfinidina, petunidina y malvidina) los cuales pueden estar acetilados, cumarilados o unidos al ácido caféico (Sáenz et al., 2009).

B. Propiedades de los compuestos polifenólicos

Los ácidos fenólicos poseen una alta reactividad en el medio vínico, aportando capacidad antioxidante y protegiendo el color del vino. Además, se ha observado que pueden aportar al sabor amargo del mismo (Arranz, 2010). Entre los compuestos polifenólicos flavonoides más importantes se encuentran los flavanoles o taninos condensados, los cuales aportan al amargor y astringencia en vinos tintos, y los antocianos, los cuales son los responsables del color rojo del vino tinto (Zamora, 2003). Además, los monómeros de flavonol y flavanol, constituyen los copigmentos necesarios para dar paso a las polimerizaciones necesarias en los vinos tintos y rosados para estabilizar el color en el tiempo. Asimismo, los polímeros de flavonoles y flavanoles conforman la componente amarilla, la cual es de alta importancia para el matiz de los vinos tintos (Peña, 2006). Algunas investigaciones también han evidenciado la acción de los flavanoles para formar

complejos con las proteínas y precipitarlas, aportando mayor estabilidad física y química al medio (López-Cisternas et al., 2007).

C. Las principales fuentes de polifenoles en el vino

La uva (*Vitis vinifera* L.) es la principal fuente de polifenoles en el vino. En ella, es posible identificar a flavan-3-oles, ácidos hidróxicinámicos, flavonoles, estilbenos y antocianos (Barros et al., 2014). Específicamente, la semilla de la uva es una rica fuente de compuestos fenólicos monoméricos como el ácido gálico, la (+)-catequina, la galocatequina, y oligómeros y polímeros de proantocianidinas (Obrique et al., 2012). Uno de los compuestos fenólicos de mayor importancia desde el punto de vista de las características sensoriales del vino son los antocianos y taninos condensados, éstos últimos también llamados proantocianidinas (Zamora, 2003). Los antocianos son antocianidinas esterificadas con azúcares (una o más moléculas), es decir, químicamente los antocianos son los glicósidos de las antocianidinas, y éstas son, por tanto, las agliconas de los antocianos (Rebolo, 2007). Por su parte los taninos condensados son extraídos de las pieles y semillas durante la vinificación (Zoecklein et al., 2001 y Vidal et al., 2004) y están constituidos por las diferentes formas isoméricas de (+)-catequina y sus polímeros (Gawel et al., 2001; Zamora, 2003).

Otra fuente rica de los polifenoles presentes en el vino, está representada por la madera de roble utilizada durante la crianza. Diversos autores han descrito que desde la madera se extraen distintos compuestos fenólicos, tales como ácido gálico, ácido elágico, galotaninos y elagitaninos (Crestini y Lange, 2015; Zhentian et al., 2001; Arlegui, 2014). Estos compuestos tendrían una importante relevancia en las características sensoriales de amargor y astringencia (Chira y Teissedre, 2013). Actualmente, la industria enológica está utilizando distintos formatos alternativos de madera para la crianza de los vinos. Según los respectivos proveedores de estos productos, estos formatos alternativos asegurarían efectos similares a los obtenidos en la crianza en barricas, pero en menor tiempo y a menor costo (Catania, 2009). Los formatos alternativos derivados de la madera de roble más utilizados en la actualidad corresponden a chips, duelas y taninos enológicos comerciales (TECs).

Taninos enológicos comerciales (TECs)

A. Características de los TECs

Los TECs son sustancias de origen vegetal ricas en compuestos polifenólicos derivados de una misma especie botánica (Sanz et al., 2008) o mezclas de varias especies, incluyendo uvas, roble, quebracho, castaño, tara y galla, que se pueden dividir en taninos condensados e hidrolizables (OIV, 2012; Serghei, 2013; Enológica Vason, 2001; Obrique-Slier et al., 2009). Asimismo, dependiendo de la procedencia de dicha materia prima y del método de extracción, los TECs podrán clasificarse en distintos grupos, los cuales poseen variaciones en la concentración de compuestos tánicos (condensados e hidrolizables) (Serghei, 2013; Frangipane et al., 2007).

B. Clasificación de los TECs

Según su naturaleza, los TECs pueden ser ricos en taninos condensados, hidrolizables o una mezcla de ambos. Los taninos condensados que proceden de uva, son llamados también proantocianidinas los cuales se forman químicamente por condensación de (+)-catequina con uniones carbono-carbono entre las moléculas, generalmente en la posición 4-8 o 4-6 y no contienen azúcares en su estructura (Peña, 2006).

Por otra parte, los taninos hidrolizables proceden de la madera de roble y están constituídos por galotaninos (GT) y elagitaninos (ET), que por hidrólisis ácida liberan ácido gálico y elágico, respectivamente (Zamora, 2003). Los ET se forman a partir del ácido hexahidroxifenólico (HHDP), el cual al ser hidrolizado se deshidrata espontáneamente para formar el ácido elágico. La estructura de un ET puede presentar diversos puntos de polimerización por esterificación, tanto en la molécula glucídica como en los grupos HHDP disponibles, lo que posibilita la formación de estructuras de mayor peso molecular en comparación a los GT (Olivas et al., 2015). Los ET más abundantes son la vescalagina y castalagina, que al hidrolizarse se transforman respectivamente en vescalina y castalina. Estas sustancias son muy solubles en medios hidroalcohólicos como el vino o los aguardientes, y tienen propiedades muy distintas a los taninos condensados de la uva, siendo la presencia de ácido elágico una característica de los vinos criados en madera o adicionados de taninos comerciales. Los ET tienen una gran capacidad de consumir oxígeno, por la presencia de varios grupos hidroxilo en posición *orto*, que provocan el aumento del poder oxidativo del medio produciendo unas importantes cantidades de hidroxiperóxidos y también de etanal (Zamora, 2003).

Por su parte, los GT son las formas más simples de los taninos hidrolizables. Estos compuestos corresponden a ésteres de ácido gálico y del ácido di-gálico unidos entre sí, por enlaces ésteres entre el carboxilo (-COOH) de uno de ellos y el -OH del otro, el cual está unido a hexosas como la glucosa mediante un enlace anomérico beta. La β -glucogalina (1-*O*-galoil- β -D-glucopiranososa) es la forma más simple de GT y sirve como donador de su unidad galoil para la síntesis de otros GT más complejos como la β -1,2,3,4,6-pentagaloil-*O*-glucopiranososa. La diversidad estructural de los GT está determinada por cada uno de los enlaces éster que se encuentren en la molécula glucosídica [por ejemplo: β -1,2,3,4,6-Pentagaloil-*O*-Glucopiranososa, y por los enlaces depsídico (*meta*- o *para*-)] dados por las unidades de ácido gálico que al unirse con otra molécula de ácido gálico forman un éster cada vez de mayor tamaño como el ácido tánico (Olivas et al., 2015).

C. Propiedades de los TECs

En la industria enológica, los TECs son de amplio uso debido a sus diversas propiedades. Así, se han reportado diversos atributos de estos productos comerciales:

- Los TECs aportan a la capacidad antioxidante a los vinos tintos, la cual se ha relacionado con la captura de radicales libres (Arlegui, 2014), y consecuentemente con el contenido de polifenoles (Teissedre et al., 1996, citado por Arlegui, 2014). Así, la adición de los TECs a los vinos, resultaría beneficiosa para controlar el estrés oxidativo que produce daño a estructuras biológicas del organismo.
- Los TECs aportarían a la capacidad de envejecimiento de los vinos, dado que contribuyen a una mejor estructura y estabilización del color en el tiempo (Baker y

Ross, 2014). Esto se lograría mediante las uniones indirectas (mediadas por puente de etilo por mediación del etanal) y uniones o condensaciones directas entre los antocianos y proantocianidinas, cuyas uniones generan diferentes grado de polimerización durante la vinificación y maduración del vino tinto (García-Puente et al., 2005).

- Los TECs pueden ser utilizados como clarificantes en mostos y vinos, ya que son capaces de formar complejos coloidales con proteínas, polisacáridos y tanino (Zanchi et al., 2007).
- Los TECs pueden catalizar reacciones de óxido reducción (Enológica Vason, 2001).
- Los TECs pueden participar en la eliminación y combinación con compuestos a base de azufre (Enológica Vason, 2001).
- Los TECs participan en la eliminación de metales (Enológica Vason, 2001).
- Los TECs poseerían propiedades biológicas (Hartzfeld et al, 2002).
- Los TECs poseerían importantes propiedades sensoriales, tales como estabilizadores del color y moduladores de la astringencia (Sanz et al., 2008; Laghi et al., 2010).

Astringencia

A. Definición

Entre las propiedades asociadas a los TECs se encuentra su influencia en la estructura, amargor y astringencia de los vinos tintos. La capacidad de los TECs para producir astringencia está asociada a su capacidad de interactuar y precipitar proteínas y consecuentemente producir la sensación de astringencia (Jöbstl et al., 2004; Obreque-Slier et al., 2010). La astringencia es una compleja sensación táctil, que provoca la contracción de las papilas gustativas, sequedad y arrugamiento de la superficie oral, como producto de la interacción de los taninos (principalmente de alto peso molecular) del vino y las proteínas salivales, lo cual provoca la agregación y precipitación de los complejos insolubles proteína-tanino (Obreque et al., 2010), perdiéndose de esta forma, la lubricación de la cavidad bucal. Asimismo, la American Society for Testing and Materials (1989) define la astringencia como un complejo de sensaciones debido a la sequedad, aspereza y arrugamiento del epitelio bucal como resultado de la exposición a sustancias como alumbre o los taninos. Entre las proteínas de la saliva que pueden interactuar y precipitar con las proantocianidinas se encuentran las proteínas ricas en prolina (PRPs) y las histatinas que contienen una alta proporción de residuos de histidina (Terrier et al., 2009). La interacción entre las proantocianidinas y las proteínas se debería a uniones de Van de Waals y puentes de hidrógeno (Murray et al., 1994).

B. Factores que influyen en la astringencia

Diversos autores han mencionado que la modificación del grado de polimerización, grado de galoilación y peso molecular de las proantocianidinas afecta la astringencia percibida (Gawel et al., 2001; Vidal et al., 2004). Asimismo, estudios previos han descrito que la astringencia depende de diversos factores, tales como el pH (Obreque-Slier et al., 2011), contenido de alcohol (Obreque-Slier et al., 2010) y concentración y composición

polifenólica. Así, la diferencia en la naturaleza de los taninos (condensado o hidrolizable) puede generar diversas percepciones de astringencia al interactuar de modo distinto con las proteínas salivales (Obreque-Slier et al., 2010). Esta observación estaría en estrecha relación con la capacidad de los taninos para precipitar proteínas dependiendo de su peso molecular y composición. Asimismo, se ha observado que diferentes proantocianidinas degustadas a igual concentración provocan una astringencia diferencial, la cual se puede ver incrementada con el largo de la cadena o grado de polimerización. Además, la astringencia se percibiría de manera diferente según variaciones en el flujo salivar de cada individuo, por lo cual la preferencia y aceptabilidad de un producto puede variar de manera importante entre los individuos (Lesschaeve y Noble, 2005).

C. Métodos para evaluar la astringencia

En los últimos años se han utilizado una gran cantidad de componentes fenólicos modelos, tales como el ácido tánico, proantocianidinas, fracciones fenólicas extraídas de semillas y hollejos, para realizar estudios en la astringencia (Obreque et al., 2010). Por otro lado, las proteínas como caseína, gelatina, albúmina, poli-L-prolina y fracciones salivares, han sido utilizadas en ensayos modelos para evaluar su interacción con compuestos fenólicos. Diversas metodologías se han descrito para evaluar la interacción tanino-proteína, tales como, la titulación microcalorimétricas (Frazier et al., 2003), las técnicas basadas en la turbidimetría (De Freitas y Mateus, 2001), el uso de nefelómetros (Monteleone et al., 2006), el cálculo del coeficiente de fricción mediante técnicas mecánicas (Prinz y Lucas, 2000), la utilización de superficie de agarosa-prolina (Edelman y Lendl, 2002), la utilización de microbalanza de cuarzo (Kaneda et al., 2003), la utilización de técnica Cromatográfica en papel (Dawra et al., 1988) y la utilización de la Cromatográfica Líquida de Alta Resolución (Kallithraka et al., 2001). No obstante lo anterior, el método tradicional para medir la astringencia en un vino es mediante la evaluación por paneles sensoriales previamente entrenados (Simoes et al., 2015). Dentro de las diversas metodologías sensoriales se encuentra la dominancia temporal de sensaciones (DTS), la cual es una herramienta de alta relevancia para evaluar la astringencia.

D. Dominancia temporal de sensaciones (DTS)

La dominancia temporal de sensaciones (DTS), es un método dinámico innovador basado en tres factores: tiempo, intensidad y dominio. Se desarrolló para determinar los descriptores dominantes en el tiempo ligados a la calidad del vino, permitiendo evaluar más de un atributo a la vez. El panelista dispone de una lista de atributos, con el objetivo de que evalúe la sensación dominante a medida que transcurre el tiempo, hasta que termine de percibir (Pineau et al., 2009). Sin embargo, para determinar la dominancia del atributo no es necesario que se involucre la intensidad de percepción del mismo (Pineau et al., 2009). Las curvas DTS grafican el índice de dominancia, que permite observar la evolución de la posición dominante de cada atributo en el tiempo (Meillon et al., 2009). Estudios previos han demostrado que el uso del DTS permite diferenciar el doble de atributos en los vinos, en comparación a un perfil sensorial descriptivo (Meillon et al., 2009). Es por ello, que determinar la temporalidad en un vino sería importante a nivel de percepción real del consumidor y cuantificación de la calidad de un vino, lo cual influiría en su aceptabilidad

de un producto. Adicionalmente, el uso de esta herramienta sería de alta relevancia para determinar el efecto de los TECs sobre la astringencia de los vinos.

Planteamiento del problema

De acuerdo a lo descrito anteriormente, se observa que en los países vitivinícolas del mundo, el amplio uso de TECs está orientado a mejorar la calidad de los vinos. No obstante la importancia de estos productos enológicos, el rol de los TECs sobre distintas características químicas, físicas y sensoriales del vino ha sido insuficientemente estudiado. Del mismo modo, una de las propiedades de alta relevancia en la producción de vinos corresponde a la percepción de astringencia, la cual es fuertemente afectada por la composición polifenólica de la matriz. Se ha indicado que el uso de los TECs modificaría esta sensación producto de su afinidad con las proteínas salivales. Sin embargo, escasa información existe acerca del efecto de estos productos comerciales sobre las proteínas salivales y consecuentemente en la percepción de astringencia. Finalmente, el estudio de la composición química, física y sensorial de estos productos comerciales permitiría conocer sus potenciales efectos en los vinos, utilizando como modelo la variedad Carménère, cepa emblemática chilena.

LITERATURA CITADA

ASTM. 1989. E-253: Standar definitions of terms realting to sensory evaluations of materials and products. End use products. American Society for testing and materials, volume 15.07.

Arlegui, M., 2014. Efectos de los chips de roble sobre la actividad antioxidante y composición fenólica de un vino tempranillo. Tesis Master universitario en tecnología y calidad en las industrias agroalimentarias. Iraila, España. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos. Universidad Pública de Navarra. 68h. Recuperado en: < http://academicae.unavarra.es/bitstream/handle/2454/13724/Maite_%20Arlegui.pdf?sequence=1> Consultado en enero de 2015.

Arranz, S. 2010. Compuestos polifenólicos (extraíbles y no extraíbles) en alimentos de la dieta española: metodología para su determinación e identificación. Tesis doctoral en nutrición y bromatología. Madrid, España. Universidad Complutense de Madrid. 96h. Recuperado en: < <http://eprints.ucm.es/11255/1/T32158.pdf>> Consultado en enero de 2015.

Baker, A. and C. Ross. 2014. Wine finish in red: The effect of ethanol and tannin concentration. *Food Quality and Preference*, 38:65-74.

Barros, A.; A. Gironés-Vilaplana; A. Teixeira; J. Colado-González; D. Moreno; A. Gil-Izquierdo; E. Rosa and R. Domínguez-Perles. 2014. Evaluation of grape (*Vitis vinífera* L.) stems from Portuguese varieties as a resource of (poly) phenolic compounds: A comparative study. *Food Research International*, 65: 375-384.

Catania, A. 2009. Influencia de cuatro alternativas de crianza en roble sobre el color, la composición polifenólica y las características organolépticas de vinos tintos Malbec y Cabernet Sauvignon. Tesis para optar el título de Magister Scientiae. Mendoza, Argentina. Universidad Nacional de Cuyo. 69h.

Chira, K. and P. Teissedre. 2013. Relation between volatile composition, ellagitannin content and sensory perception of oak wood chips representing different toasting processes. *European Food Research Technology*, 236: 735 –746.

Crestini, C. and H. Lange. 2015. A novel and efficient immobilised tannase coated by the layer-by-layer technique in the hydrolysis of gallotannins and ellagitannins. *Microchemical Journal*, 123:139-147.

Dawra, R.; H. Makkar and B. Singh. 1988. Protein-binding capacity of microquantities of tannins. *Analytical Biochemistry*, 170(1): 50-53.

De Freitas, and N. Mateus. 2001. Structural features of procyanidin interactions with salivary proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (2):940-945.

Edelman, A. and B. Lendl. 2002. Toward optical tongue: flow-through sensing of tannin-protein interactions based on FTIR. Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 124(49): 14741-12747.

Enológica Vason. 2001. Taninos enológicos. Verona, Italia. Recuperado en: <<http://www.vason.com/ita/prodotti.php?sector=vason&cat=9>>. Consultado en noviembre 2014.

Frangipane, M.; D. Santis and A. Ceccarelli. 2007. Influence of oak wood of different geographical origins on quality of wine aged in barriques and using oak chips. *Food Chemistry*, 103(2007) 46-54.

Frazier, R.; A. Papadopoulou; I. Mueller-Harvey; D. Kisson and R. Green. 2003. Probing protein interactions by protein-tannin interactions by isothermal titration microcalorimetry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(18): 5189-5195.

García-Puente, E.; C. Alcalde; C. Santos; J. Rivas and M. Escribano. 2005. Behavior and characterization of the color during red wine making and maturation. *Analytica Chimica Acta*, 563: 215 -222.

Gawel, P.; P. Iland and I. Francis. 2001. Characterization of the astringency of red wine: a case study. *Food Quality and Preference*, 12: 83-94.

Hartzfeld, P.; R. Forkner; M. Hunter and E. Hagerman. 2002. Determination of hydrolyzable tannins (Gallotannins and Ellagitannins) after reaction with potassium iodate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50: 1785-1790.

Jöbstl, E.; J. O'Connell and M. Williamson. 2004. Molecular model for astringency produced by polyphenol/protein interactions. *Biomacromolecules*, 5: 942-949.

Kallithraka, S.; J. Bakker; M. Clifford and Vallis. 2001. Correlations between saliva protein composition and some T-I parameters of astringency. *Food Quality and Preference*, 12(2):145-152.

Kaneda, H.; J. Watari; M. Takashio and Y. Okahata. 2003. Measuring astringency of beverages using a quartz-crystal microbalance. *Journal of the American Society of Brewing Chemists*, 61(3):119-124.

Laghi, L.; G. Parpinello; D. Del Rio; L. Calani; A. Mattioli; and A. Versari. 2010. Fingerprint of enological tannins by multiple techniques approach. *Food Chemistry*, 121: 783-788.

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

López-Cisternas, J.; J. Castillo-Díaz; L. Traipe-Castro and R. López-Solís. 2007. A protein dye-binding assay on cellulose membranes for tear protein quantification. *Cornea*, 26: 970-976.

Matejíček, O.; O. Mikes; B. Klejdus; D. Sterbová and V. Kubán. 2005. Ranges in contents of phenolic compounds during maturing of barrique red wine. *Food Chemistry*, 90: 791-800.

Meillon, S.; C. Urbano and P. Schlich. 2009. Contribution of the Temporal Dominance of Sensations (TDS) method to the sensory description of subtle differences in partially desalcoholized red wines. *Food Quality and Preference*, 20: 490 – 499.

Monteleone, E.; N. Condelli; C. Dinnella and A. Cerone. 2006. Prediction of perceived astringency induced by phenolic compounds II: Criteria for panel selection and preliminary application on wine samples. *Food Quality and Preference*, 17(1): 96-107.

Murray, N.; M. Williamson; T. Lilley and E. Haslam. 1994. Study of the interaction between salivary proline-rich proteins and polyphenol by ¹H-NMR spectroscopy. *European Journal Biochemical*, 219: 923-935.

Obreque-Slier, E.; A. Peña; R. López; C. Ramírez and F. Zamora. 2009. Phenolic characterization of commercial enological tannins. *European Food Research Technology*, 229: 859-866.

Obreque-Slier, E.; A. Peña and R. López. 2010. Enhancement of both salivary protein-enological tannin interactions and astringency perception by ethanol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 3729-3735.

Obreque-Slier, E.; A. Peña and R. López. 2011. Interactions of enological tannins with the protein fraction of saliva an astringency perception are affected by pH. *Food Science and Technology*, 45: 88-93.

Obreque-Slier, E.; R. López-Solís; L. Castro-Ulloa; C. Romero-Díaz and A. Peña-Neira. 2012. Phenolic composition and physicochemical parameters of Carménère, Cabernet Sauvignon, Merlot and Cabernet Franc grape seed (*Vitis vinífera L.*) during ripening. *Food Science and Technology*, 48: 134-141.

OIV (Organización Internacional de la Viña y el Vino). 2012. Compendium of international methods of wine and must analysis. Edition 2012. Paris, Francia. 619 h. (Vol 2).

Olivas, F.; A. Wall; G. Gonzáles; A. Gustavo; J. López and E. Álvarez. 2015. Taninos hidrolizables; Bioquímica, aspecto nutricionales y analíticos y efecto en la salud. *Nutrición hospitalaria*, 2015; 31(1): 55-66.

Peña, A. 2006. El color de los vinos. Grupo de Investigación Enológica. Vendimia. Enero – Febrero. Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile. 24-26.

Pineau, N.; P. Schilich; S. Cordelle; C. Mathonnière; S. Issanchou; A. Imbert; M. Rogeaux; P. Etiévant and E. Köster. 2009. Temporal Dominance of Sensations: Construction of the TDS curves and comparison with time-intensity. *Food Quality and Preference*, 20: 450 – 455.

Prinz, J. y P. Lucas. 2000. Saliva tannin interactions. *Journal of Oral Rehabilitation*, 27(11): 991-994.

Rebolo, S. 2007. Estudio de la composición polifenólica de vinos tintos gallegos con D.O.: Ribeiro, Valdeorras y Ribeira Sacra. Tesis Doctoral. Santiago de Compostela, España. Universidad de Santiago de Compostela. 201h. Recuperado en: <https://minerva.usc.es/bitstream/10347/2353/1/9788497509435_content.pdf>. Consultado en diciembre de 2014.

Sáenz, M.; M. Tena and F. Zurbano. 2009. Study of hydroxycinamic acids and malvidin 3-monoglucoside derivatives using capillary zone electrophoresis and ultra-performance liquid chromatography. *Food Chemistry*, 115:766-774.

Sanz, M.; I. Martínez and M. Moreno. 2008. Identification of the origin of commercial enological tannins by the analysis of monosaccharides and polyalcohols. *Food Chemistry*, 111: 778- 783.

Simoes, M.; M. Costa; A. Delgadillo; A. Cerdeira and Rudnitskaya. 2015. Astringency quantification in wine: comparison of the electronic tongue and FT –MIR spectroscopy. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207:11092 – 1103.

Serghei, S. 2013. Ensaio com alternativas de madeira e taninos enológico sem vino tinto: Efeitos na composição química e análise sensorial. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre Viticultura e Enologia. Lisboa, Portugal. Universidad de Lisboa. 61h.

Teissedre, P.; E. Frankel; A. Waterhouse; H. Peleg and J. German. 1996. Inhibition of in vitro human LDL oxidation by phenolics antioxidants from grapes and wine. *Journal Science Food Agriculture*, 70:55.

Terrier, N.; Poncet-Legrand, C. and V. Cheyneir. 2009. Flavanols, flavonols and dihydroflavonols. *In Wine Chemistry and Biochemical*, 463-507.

Vidal, S., P. Courcoux; L. Francis; M. Kwiatkowskia; R., Gawel; P. Williams et al. 2004. Use of an experimental design approach for evaluation of key wine components on mouth-feel perception. *Food Quality and Preference*, 15: 209-217.

Zanchi, D.; A. Vernhet; C. Poncet-Legrand; D. Cartalade; C. Tribet; R. Schweins et al. 2007. Colloidal dispersions of tannins in water-ethanol solutions. *Langmuir*, 23 (20): 9949 –9959.

Zamora, F. 2003. Elaboración y crianza del vino tinto: Aspectos científicos y prácticos. Madrid, España. Ediciones Mundi Prensa. 225h.

Zhentian, L.; J. Jervis and F. Richard. 2001. Use of Methanolysis for the determination of total ellagic and gallic acid contents of wood and food products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 1165-1168.

Zoecklein, B; C. Kenneth; B. Gump and F. Nury. 2000. Análisis y producción de vino. Zaragoza, España. Aspen Publishers, Inc. 319h.

**CAPÍTULO II: EFECTO DE LA ADICIÓN DE TANINOS ENOLÓGICOS
COMERCIALES SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS Y
SENSORIALES DE UN VINO CARMÉNÈRE**

RESUMEN

Los taninos enológicos comerciales (TECs) de interés enológico, son ampliamente usados en la industria vitivinícola. Se ha reportado que estos productos modularían importantes propiedades de los vinos, tales como, color, aroma, amargor y astringencia. Además, se ha mencionado que el efecto de los TECs está estrechamente relacionado con la composición fenólica de estos productos comerciales. A pesar de lo anterior, existe escasa información acerca de la composición física y química de estos productos comerciales y su efecto sobre las características del vino. El objetivo de este estudio fue evaluar el efecto de la adición de TECs sobre las características físicas, químicas y sensoriales del vino tinto Carménère. Inicialmente, se realizó una caracterización química, física y sensorial de once TECs presentes en el mercado nacional mediante técnicas espectrofotométricas y de HPLC-DAD. Luego, se evaluó el efecto de seis TECs de distinta naturaleza sobre las características químicas, físicas y sensoriales de un vino Carménère durante la crianza en botella por un período de 90 días.

Inicialmente, se observó que cuatro TECs de origen de madera, presentaron los mayores valores de fenoles totales, taninos totales y capacidad antioxidante, mientras que los TECs procedentes de uva evidenciaron los valores más altos de las fracciones flavánicas. En el caso de la evaluación sensorial mediante análisis descriptivo, los panelistas indicaron que tres TECs (2 de origen de madera y 1 de uva) fueron más astringentes que el resto. Al adicionar los distintos TECs del estudio a un vino Carménère, se observó que los vinos enriquecidos con TECs de origen de uva presentaron los menores valores de elagitaninos totales, matiz, fracción oligomérica de flavanoles, a lo largo del estudio, con respecto a un vino con adición de TECs de origen de madera. La evaluación sensorial mediante DTS, evidenció diferencias significativas entre los tratamientos en el tiempo de duración de astringencia en al menos dos muestreos. En resumen, los TECs utilizados en este estudio poseen composiciones químicas diferenciales que afectarían la percepción de astringencia de los mismos. Del mismo modo, el uso de estos TECs afecta algunos parámetros polifenólicos de un vino Carménère. Estos cambios estarían relacionados con la naturaleza química específica de los TECs.

Palabras claves: elagitaninos, astringencia, tanino enológico comercial.

ABSTRACT

Commercial enological tannins (TECs) of enological interest are widely used in the wine industry. It has been reported that these products modulate important properties of wines, such as, color, aroma, bitterness and astringency. In addition, it mentioned that the effect of the TECs is closely related to the phenolic composition of these commercial products. Despite this, there is little information about the physical and chemical composition of these commercial products and their effect on the characteristics of wine. The aim of this study was to evaluate the effect of the addition of TECs on the physical, chemical and sensory characteristics of Carmenere red wine. Initially, a chemical, physical and sensory characterization of eleven TECs presents in the national market by spectrophotometric and HPLC-DAD techniques was performed. Then, the effect of six TECs of different nature on chemical, physical and sensory on a Carmenere wine during aging in bottle for a period of 90 days was evaluated characteristics.

Initially, it was observed that four TECs wood origin, showed the highest values of total phenols, tannins and total antioxidant capacity, while the TECs from grapes showed the highest values of the proanthocyanidins fractions. For sensory evaluation through descriptive analysis, panelists indicated that three TECs (2 origin of wood and grape 1) were more astringent than the rest. By adding the different TECs of the study a Carménère wine, it was observed that the wines enriched with grape TECs source showed the lowest values of total ellagitannins, hue, oligomeric fraction flavanols, throughout the study, with respect to a wine with wood TECs source. The sensory evaluation through TSD in these wines showed significant differences between treatments for the duration of astringency in at least two samples.

In summary, The TECs used in this study, have differential chemistries that affect the perception of astringency thereof. Similarly, the use of these TECs affects some parameters of a polyphenolic Carménère wine. These changes would be related to the specific chemical nature of the TECs.

Keywords: ellagitannins, astringency, commercial enological tannins.

INTRODUCCIÓN

Los polifenoles son considerados de gran importancia en la industria enológica, debido a que participan en las propiedades del color, amargor y astringencia de los vinos (Pérez-Margariño and González-San José, 2006; Obrique-Slier et al., 2010a; Obrique-Slier et al., 2012). Además, se ha observado que aportan características antioxidativas, antiinflamatorias, antivirales y cumplen un papel regulador en enfermedades cardiovasculares y gástricas (Díaz-Gómez et al., 2013; Muñoz y Ramos, 2007). En general, los polifenoles se clasifican en no flavonoides y flavonoides. El grupo de los no flavonoides comprende a diversos ácidos hidroxicinámicos (cafeico, *p*-cumárico, ferúlico), ácidos benzoicos (ácido gálico, *p*-hidroxibenzoicos y siríngico), estilbenos (resveratrol) y taninos hidrolizables (elagitaninos y galotaninos). Paralelamente, los polifenoles flavonoides agrupan a flavonoles (quercetina, kaempferol, miricetina, isoramnetina, y sus glicósidos); flavanoles o taninos condensados [(+) catequina, (-)-epicatequina, epigallocatequina y galocatequina] y los antocianinas (cianidina, peonidina, delfinidina, petunidina y malvidina) los cuales pueden estar acetilados, cumarilados o unidos al ácido cafeico (Sáenz et al., 2009).

La uva de *Vitis vinifera* L. posee un alto contenido de polifenoles (Avello y Suwalsky, 2006), el cual está fuertemente condicionado por distintos factores, tales como, manejos enológicos y agrícolas (Monagas et al., 2005), aspectos edafológicos (Keller, 2003), aspectos varietales (Rodríguez-Montealegre et al., 2006; Obrique-Slier et al., 2010b) y variables climáticas (Nicholasa et al., 2011). Otra fuente polifenólica de alta relevancia en el vino corresponde a la madera de roble utilizada durante la crianza. Diversos estudios han demostrado que la uva aporta polifenoles flavonoides, específicamente, antocianos, flavonoles y flavanoles (Martelo-Vidal y Vásquez, 2014). Por su parte, se ha descrito que la madera utilizada durante la elaboración de los vinos aportaría contenidos importantes de ácido gálico, ácido elágico, elagitaninos y galotaninos (Zhentian et al., 2001).

Actualmente, la industria enológica utiliza una gran diversidad de formatos de madera para su uso en la vinificación de los vinos, siendo los más relevantes, chips (Chira y Teissedre, 2013), duelas y los taninos enológicos comerciales (TECs). Los TECs corresponden a extractos de origen vegetal, usados en diversos procesos en la industria de alimentos (Codex Alimentarius, 2014; citado por Malacarne et al., 2016). Químicamente son compuestos polifenólicos que pueden ser ricos en taninos proantocianidínicos (extraídos de las pieles y semillas de uva) y/o hidrolizables (extraídos de la madera de roble). Se ha reportado que estos productos comerciales presentarían una gran diversidad de propiedades tales como, aportar a la capacidad antioxidante de los vinos tintos (Teissedre, 1996, citado por Arlegui, 2014), contribuir a la estabilización del color de los vinos (Baker y Ross, 2014), ser utilizados como clarificantes en mostos y vinos (Zanchi et al., 2007), catalizar reacciones de óxido reducción (Enológica Vason, 2001), eliminar y combinarse con compuestos a base de azufre y metales (Enológica Vason, 2001) y modular la sensación de astringencia. Los TECs poseerían importantes propiedades sensoriales, tales como estabilizadores del color y moduladores de la astringencia (Sanz et al., 2008; Laghi et al., 2010). A pesar de la importancia de los TECs en la industria enológica, limitada

información existe acerca de su composición química, y solo existe la entregada por los distintos proveedores, la cual no es del todo precisa (Obreque Slier et al., 2009). Además, es muy probable que las características de estos productos comerciales, definidas por su origen vegetal, afecten significativamente las características químicas y sensoriales de los vinos.

HIPOTESIS

Un vino con adición de TECs proveniente de uva, presenta mayores valores de los parámetros físicos, químicos y sensoriales en comparación a un vino con adición de TECs de origen de madera.

OBJETIVOS

1. Objetivo general

Evaluar el efecto de la adición de diferentes TECs sobre las características físicas, químicas y sensoriales de un vino tinto Carménère durante la crianza en botella.

2. Objetivos específicos

- Caracterizar la composición química, física y sensorial de once TECs presentes en el mercado nacional.
- Evaluar el efecto de TECs de distinto origen vegetal sobre las características químicas, físicas y sensoriales (temporalidad de la astringencia) de un vino Carménère.

MATERIALES Y MÉTODOS

Ubicación del estudio

Este estudio se realizó en las dependencias del Departamento de Agroindustria y Enología de la Facultad de Ciencias Agronómicas de la Universidad de Chile (Laboratorios de química enológica, cromatografía y evaluación sensorial).

Materiales

Se utilizaron 11 taninos enológicos comerciales (TECs) que fueron donados por distintas empresas proveedoras de insumos enológicos del mercado nacional (Cuadro 1). Asimismo, se dispuso de un vino tinto Carménère 2014, calidad gran reserva, proveniente del Valle de Curicó, Chile, el cual fue donado por Agrícola Teno Limitada (35° 09'00'' Latitud Sur; 71° 21'00'' Longitud Oeste). Los reactivos y solventes grado pro-análisis y HPLC fueron adquiridos en Merck (Darmstad, Alemania).

Cuadro 1. Información técnica de los taninos enológicos comerciales

| Tanino enológico | Clave | Proveedor | Origen botánico | Descripción |
|-------------------------------------|-----------------|--------------------|-----------------|--|
| Premium Limousin | T ₁ | Enológica Vason | Roble | Tanino hidrolizable (elágico y gálico) de roble francés. |
| Premium Whiskey Lattone | T ₂ | Enológica Vason | Roble | Tanino hidrolizable (elágico y gálico) de roble americano. |
| Premium Uva | T ₃ | Enológica Vason | Piel de uva | Tanino condensado (catequina). |
| Premium Vinacciolo | T ₄ | Enológica Vason | Semilla de uva | Tanino condensado (catequina). |
| Trũ/Tan. Innovative oak tannins. Vb | T ₅ | Oak solutions | Roble | Mezcla de taninos gálicos y elágicos de roble francés tostado. |
| QuerPlus. Natural oak extract | T ₆ | Laffort | Roble | Tanino elágico extraído de duela de roble. |
| Trũ/Tan. Innovative oak tannins. Fi | T ₇ | Oak solutions | Roble | Mezcla de taninos gálicos y elágicos de roble francés tostado. |
| Trũ/Tan. Innovative oak tannins. FF | T ₈ | Oak solutions | Roble | Mezcla de taninos gálicos y elágicos de roble francés tostado. |
| Ambrosia. French complex | T ₉ | Tonelería Nacional | Roble | Extracción acuosa de chip roble tostado. |
| Trũ/Tan Innovative oak tannins. Rf | T ₁₀ | Oak solutions | Roble | Mezcla de taninos gálicos y elágico de roble francés. |
| Ambrosia. American complex | T ₁₁ | Tonelería Nacional | Roble | Extracción acuosa de chip roble tostado. |

De acuerdo a la información obtenida en las fichas técnicas de los cuatro proveedores (Cuadro 1), dos de los TECs provienen de la piel y semilla de uva los cuales son descritos como ricos en taninos condensados (T_3 y T_4), mientras nueve son de origen de madera de roble ricos en taninos hidrolizables (T_1 , T_2 , T_5 , T_6 , T_7 , T_8 , T_9 , T_{10} y T_{11}).

Equipamiento

Los análisis espectrofotométricos se determinaron mediante el uso de un espectrofotómetro marca Shimadzu, modelo UV-1700 Pharmaspec UV-Vis. La cuantificación de las fracciones mono, oligo y poliméricas de proantocianidinas se realizó mediante el uso de columnas cromatográficas de cartucho Waters Sep Pak Plus tC18 y un espectrofotómetro UV-Vis Jasco modelo V-530. Para analizar los fenoles de bajo peso molecular (FBPM) y el perfil antociánico se utilizó un cromatógrafo líquido de alta eficiencia (HPLC-DAD) marca Agilent Technologies modelo 1200, constituido por una bomba modelo G1311B, y un detector de arreglo de fotodiodos alineados (DAD) modelo G1315B. Para la determinación de FBPM se utilizó una columna Nova-Pak Water C₁₈ (tamaño de partícula 4 μm , 300 x 3,9 mm), mientras que el análisis de antocianos se usó una columna LiChrospher RP-18 (tamaño de partícula 5 μm , 250 x 4 mm). Para la concentración de las muestras se utilizó un rotavapor marca Büchi modelo R-210. Para el análisis sensorial, se utilizó el software FIZZ adquisitions y para la construcción de las gráficas se utilizó FIZZ calculation (Biosystemes, Couterno, Francia). El análisis estadístico de los resultados químicos y sensoriales fue procesado con el software Infostat (Córdoba, Argentina).

Método

Tratamientos y diseño experimental

En la caracterización de los once TECs, se utilizó un diseño completamente aleatorizado, donde cada tratamiento correspondió a cada uno de los TECs. El análisis sensorial de los 11 TECs se estructuró en bloques, donde cada panelista correspondió a un bloque. Para evaluar el efecto de 6 TECs en las características químicas, físicas y sensoriales del vino, se utilizó un diseño completamente al azar (DCA) con arreglo factorial. Los factores evaluados fueron los seis tipos de TECs más un control y el tiempo de contacto con estos TECs (5, 45 y 90 días). Cada tratamiento estuvo compuesto por tres repeticiones y la unidad experimental correspondió a 750 mL de vino Carménère. En el caso de la evaluación sensorial de los vinos, se estructuró en bloques al azar siendo cada panelista un bloque.

Manejo del experimento

El presente trabajo de investigación se dividió en dos etapas:

A. Caracterización de los TECs

Caracterización física y química de los extractos de TECs. Cada uno de los 11 TECs (3 g/L), fue disuelto en una solución hidroalcohólica (10% v/v etanol, 0,5% w/v de ácido tartárico, pH ajustado a 3,5) a 20°C (Obreque-Slier et al., 2009). Luego de la filtración con membranas de 0,45 µm, se procedió a realizar la caracterización de los extractos de los diversos TECs mediante técnicas espectrofotométricas y de HPLC- DAD.

Caracterización sensorial de los extractos de TECs. Inicialmente se procedió a verificar el umbral de percepción de astringencia de los 14 miembros del panel de expertos en ésta sensación (edades entre 20-35 años) pertenecientes a la Facultad de Ciencias Agronómicas de la Universidad de Chile. Para ello se utilizó el Test Triangular 3 Alternative Forced Choice (AFC) con soluciones acuosas de 0,05%, 0,1%, 0,2% y 0,3% p/v de alumbre de potasio (Centeno, 2006). De acuerdo a la capacidad de cada evaluador de discriminar la muestra astringente en cada triangular, se aumentó o disminuyó la concentración evaluada hasta llegar a la solución con la concentración de astringencia mínima reconocida por cada evaluador. Luego, esta misma concentración, debió ser reconocida en un 100% en una serie de Test Triangular 3AFC para ser considerado como un umbral de detección. El volumen de muestra de cada evaluador fue de 25 mL dispuestos en vasos de vidrio transparentes, y entre cada muestra se le pidió a los panelistas que enjuagaran la superficie bucal con una solución de pectina 1 g/L. Posteriormente, se realizaron dos sesiones de *focus group* con 3 evaluadores expertos. En la primera se determinó la dosis de 0,7 g TEC/L para los extractos acuosos y en la segunda se determinaron los TECs a ser adicionados al vino a ser evaluado en la segunda etapa. Así, se evaluó el nivel de astringencia de las 11 soluciones acuosas de los TECs (0,7 g/L) mediante una escala no estructurada (de 0 a 15 cm, donde cero es ausencia del atributo y 15 es la intensidad máxima). Se utilizaron copas INAO de color negro para evitar la influencia de aspectos visuales que pudieran predisponer al evaluador. En la segunda sesión de *focus group* se determinaron los TECs a ser adicionados al vino a ser evaluado en la segunda etapa.

B. Efecto de los TECs en las características del vino

El vino fue envasado en botellas de vidrio y previo al encorchado se agregaron 0,2 g/L de los seis TECs utilizados en este ensayo. Los TECs usados fueron seleccionados a partir de la caracterización química y de los comentarios del *focus group*. El control correspondió a un vino sin la adición de TECs. Los vinos enriquecidos con TECs fueron almacenados en posición vertical por 90 días a 20°C.

Caracterización física y química de los vinos enriquecidos con TECs. Las evaluaciones físicas y químicas básicas que se realizaron al inicio y al final del estudio se indican en el Cuadro 2. Asimismo, el efecto de los TECs sobre la composición polifenólica del vino tinto se evaluó luego de 5, 45 y 90 días desde la aplicación. En dichas fechas se realizaron análisis espectrofotométricos y de HPLC- DAD (Cuadro 2).

Cuadro 2. Análisis físicos y químicos a utilizados en metodología experimental.

| Parámetro | Metodología | Referencia | TECs | VTo | VTn |
|--------------------------------|---|---|------|-----|-----|
| Densidad | Hidrometría | AOAC, 2000 | | X | X |
| Grado alcohólico | Destilación e Hidrometría | AOAC, 2000 | | X | X |
| Azúcares reductores | Colorimétrica mediante uso del licor de Fehling | AOAC, 2000 | | X | X |
| Acidez total | Titulación mediante NaOH | OIV, 2012 | | X | X |
| Acidez volátil | Destilación | OIV, 2012 | | X | X |
| pH | Potenciométrica | OIV, 2012 | | X | X |
| SO ₂ total | Aspiración | OIV, 2012 | | X | X |
| SO ₂ libre | Aspiración | OIV, 2012 | | X | X |
| Polifenoles totales | Espectrofotometría | Zamora, 2003 | X | X | X |
| Fenoles de bajo peso molecular | HPLC-DAD | Obreque-Slier et al., 2009 | | X | X |
| Taninos totales | Espectrofotometría | Mercurio et al., 2007 | X | X | X |
| Fraccionamiento de taninos | Espectrofotometría | Sun et al., 1998 | X | X | X |
| Elagitaninos | HPLC –DAD | Chira y Teissedre, 2013, Peng et al, 1991, adaptado por Arlegui, 2014 | X | X | X |
| Antocianos | Espectrofotometría | OIV, 2012 | | X | X |
| Antocianos | HPLC-DAD | Obreque-Slier et al., 2010 | | X | X |
| Capacidad antioxidante | DPPH | Brand-Williams et al., 1995 | X | X | X |
| Intensidad colorante | Espectrofotometría | Zamora, 2003 | | X | X |
| Matiz | Espectrofotometría | Zamora, 2003 | | X | X |

Caracterización sensorial de los vinos enriquecidos con TECs. La evaluación sensorial de los vinos se realizó a los 5, 45 y 90 días (Cuadro 3), mediante los métodos de Dominancia temporal de sensaciones (DTS) y análisis descriptivo (AD). Cada método fue utilizado en sesiones independientes y con una semana de diferencia. Para el análisis descriptivo se evaluó la intensidad de astringencia mediante una escala no estructurada de 0 a 15 cm, donde cero es ausencia del atributo y 15 es la intensidad máxima, mientras que mediante DTS se midió la astringencia y el amargor. De los 14 panelistas entrenados en astringencia, 13 participaron en el estudio realizado con el método DTS y 10 de ellos participaron además en el análisis descriptivo. Se utilizaron copas transparentes para ambas evaluaciones y las condiciones de degustación corresponden a las descritas anteriormente.

Cuadro 3. Métodos utilizados en la evaluación sensorial

| Test sensorial | Metodología | Referencia | TECs | Vino | Vino con TECs |
|--------------------------------|--|--------------------------|------|------|---------------|
| Perfil temporal de sensaciones | Dominancia temporal de sensaciones (DTS) | Meillon et al., 2009 | | X | X |
| Escala no estructurada (ENE) | Intensidad de Astringencia | Amerine y Roessler, 1965 | X | X | X |

En el Cuadro 4, se mencionan las instrucciones para los panelistas que utilizaron el método DTS (Meillon et al., 2009). Las curvas obtenidas representaron el porcentaje de dominancia, las cuales permitieron determinar la evolución de la posición dominante en el tiempo de cada atributo (Pineau et al., 2009). Se midieron dos parámetros temporales: a) El tiempo de aparición (T), correspondiente al momento en el cual el juez ha seleccionado el inicio de la dominancia del descriptor; b) La duración de la dominancia (D), correspondiente al tiempo total que el descriptor permanece dominante.

Cuadro 4. Estructura de la metodología DTS ensayada.

| Tiempo | Descripción |
|-----------------------|---|
| Instrucciones previas | La evaluación tiene por objetivo señalar la sensación dominante específicamente entre tres atributos del vino, para esto debe presionar en el botón que se encuentra al lado derecho de su respectivo descriptor. |
| 0 segundos | La muestra de vino es introducida a la boca, simultáneamente se presiona START para inicio del cronómetro. |
| 12 segundos | Escupa la muestra |
| 30 segundos | Se pulsa el boton STOP cuando ya no se percibe nada |
| 100 segundos | Término de la evaluación |
| | Descanso de 2 minutos entre muestras |

Fuente: Meillon et al. (2009).

Análisis estadístico

Los resultados fueron analizados mediante análisis de varianza (Andeva) y de existir diferencias significativas se aplicó la prueba de Tukey con un 5 % de significancia. Los análisis estadísticos fueron procesados utilizando el software Infostat versión 2016.a

RESULTADOS

Caracterización química, física y sensorial de los TECs

Caracterización fenólica general de los TECs. La Figura 1 y el Cuadro 1 (Anexo1) muestran los valores de la capacidad antioxidante y la concentración de fenoles, taninos y elagitaninos totales de los distintos TECs utilizados en este estudio. Se observó que el T₈, presentó la mayor concentración de fenoles totales, mientras que el T₁₁ evidenció la menor concentración. Asimismo, se muestra que los TECs T₇ y T₈ presentaron los mayores contenidos de taninos totales y valores de capacidad antioxidante, mientras que T₁ y T₂ mostraron los menores valores en ambos parámetros. En el caso del contenido elagitaninos totales, el T₁₀ presentó un contenido significativamente mayor que el resto de los tratamientos, mientras que T₃ y T₄ obtuvieron los menores contenidos de estos polifenoles.

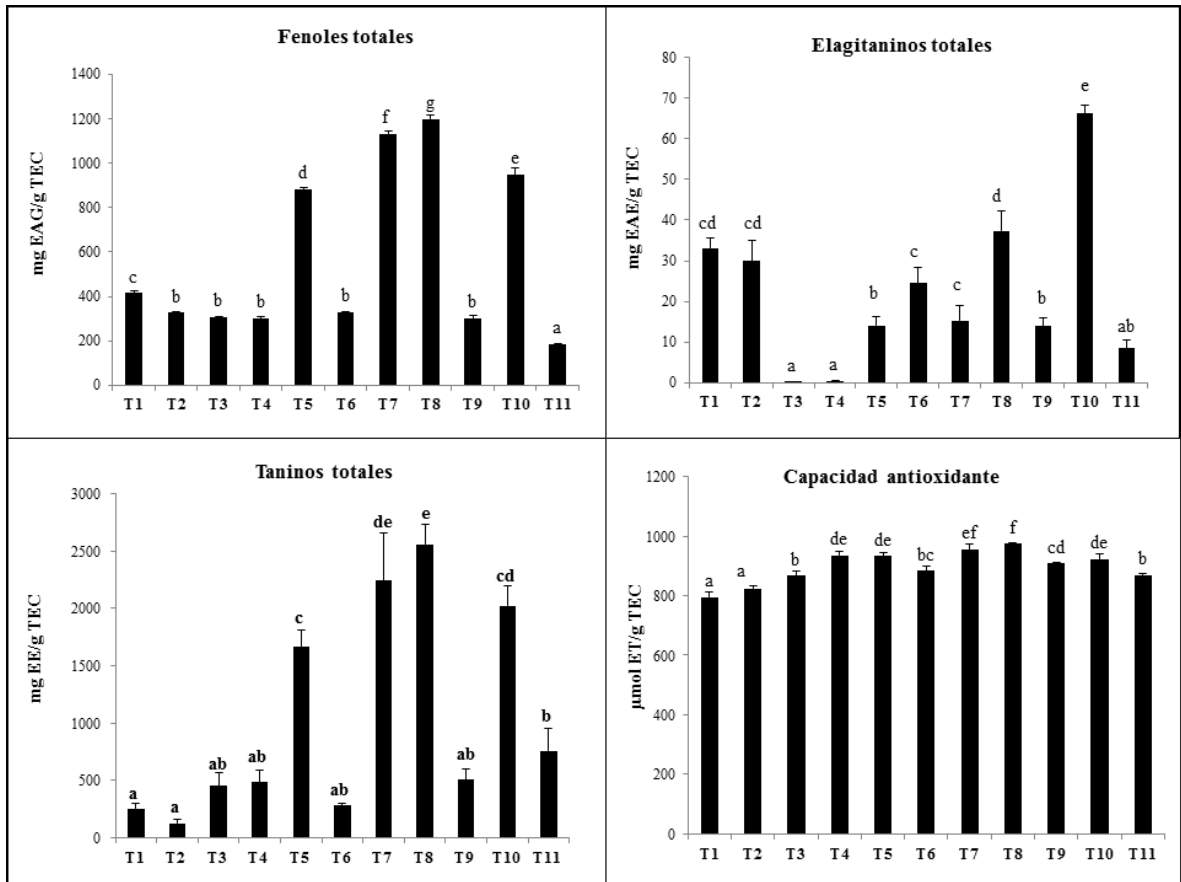


Figura 1. Composición fenólica de los taninos enológicos comerciales. Letras distintas indican diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos según la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). EAG, equivalente de ácido gálico; EE, equivalente de epicatequina; EAE, equivalente de ácido elágico; ET, equivalente de Trolox.

Concentración de las fracciones mono, oligo y poliméricas de los TECs. La Figura 2 y el Cuadro 2 (Anexo 1), muestran la concentración de las fracciones flavánicas mono, oligo y poliméricas de los once TECs. En el caso de los taninos T₃ y T₄, la fracción polimérica fue la más abundante, seguida de la oligomérica y monomérica. Del mismo modo, éstos TECs obtuvieron concentraciones significativamente mayores de fracción mono, oligo y poliméricas con respecto al resto de los tratamientos, los cuales presentaron los contenidos más bajos de las distintas fracciones, sin registrarse diferencias significativas entre estos tratamientos.

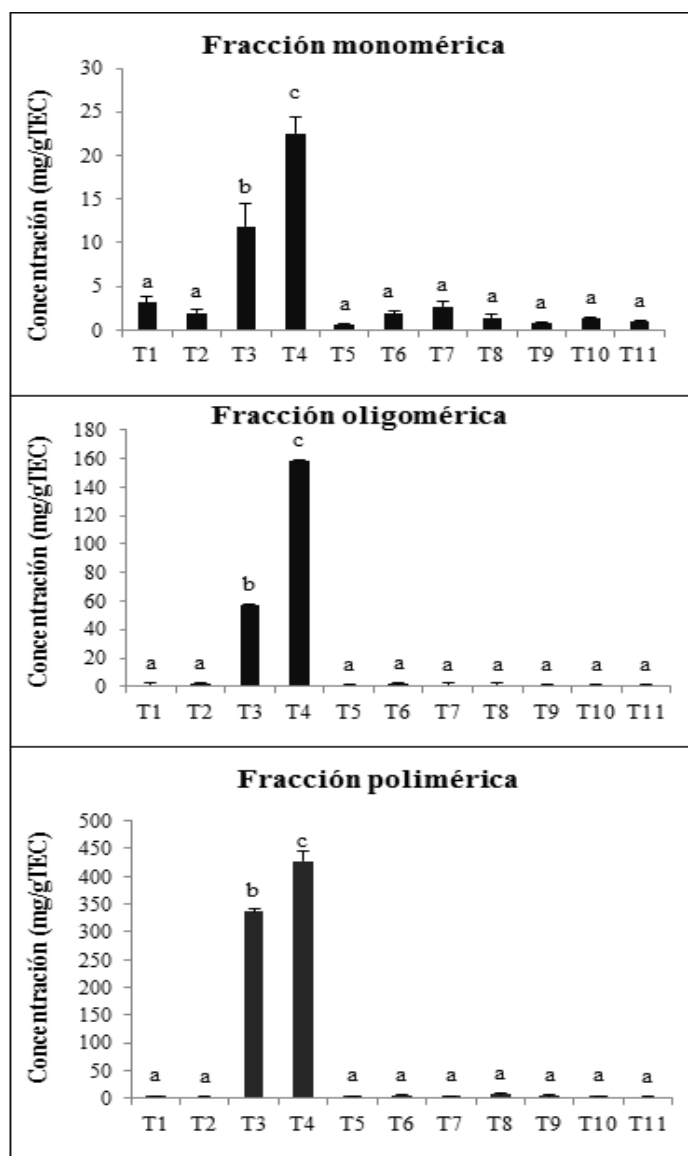


Figura 2. Fracción mono, oligo y polimérica de procianidinas de los taninos enológicos comerciales. Letras distintas indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos según la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$).

Concentración de fenoles de bajo peso molecular. El Cuadro 5 muestra la concentración de los 11 compuestos fenólicos de bajo peso molecular identificados y cuantificados mediante HPLC –DAD en los extractos de los TECs. Los compuestos identificados fueron ácido gálico, ácido elágico, ácido sirínico, ácido vainillínico, ácido protocatéuico, (+)-catequina, (-)-epicatequina, vainillina y diversas proantocianidinas, galatos de proantocianidinas, galotaninos, elagitaninos y flavonoles. Dentro de estos compuestos, los pertenecientes a la familia de los no flavonoides como el ácido gálico, el ácido elágico y el ácido sirínico estuvieron presentes en todos los extractos de TECs. Por su parte, la (+)-catequina y la (-)-epicatequina estuvieron presentes sólo en los taninos T₃ y T₄. Los compuestos fenólicos más abundante en cada uno de los TECs fueron los galatos de proantocianidina (T₁, T₂, T₄, T₆, T₈, T₉ y T₁₁) y galotaninos (T₅, T₇ y T₁₀), mientras que los polifenoles menos presentes fueron el ácido vainillínico y la vainillina.

Comparativamente, se observó que los TECs T₅, T₇ y T₈, presentaron las mayores concentraciones de ácido gálico, mientras que el producto enológico comercial T₃ presentó la menor concentración de ácido elágico. Asimismo, los taninos T₃ y T₄ destacaron por sus altas concentraciones de (+)-catequina, (-)-epicatequina y ácido protocatéuico en comparación al resto de los TECs. Además, T₄ presentó concentraciones significativas de las diversas proantocianidinas identificadas. Contrariamente, los taninos T₃, T₄ y T₇ mostraron las menores concentraciones de los ácidos sirínico y vainillínico. En el caso de los galotaninos y galatos de proantocianidinas, los TECs T₇, T₈ y T₁₀ mostraron concentraciones significativamente altas de estos compuestos, mientras que los taninos T₁, T₂ y T₆ mostraron las mayores concentraciones de elagitaninos. Finalmente, el tanino T₅ destacó por sus concentraciones significativas de flavonoles y vainillina.

Cuadro 5. Compuestos fenólicos de bajo peso molecular de los diferentes taninos enológicos comerciales.

| | T ₁ | T ₂ | T ₃ | T ₄ | T ₅ | T ₆ | T ₇ | T ₈ | T ₉ | T ₁₀ | T ₁₁ |
|----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| AG | 2,0 ± 0,8 bc | 1,4 ± 0,2 ab | 0,9 ± 0,0 ab | 0,4 ± 0,0 a | 3,7 ± 0,4 de | 0,8 ± 0,1 ab | 4,0 ± 1,0 de | 5,4 ± 1,0 e | 1,0 ± 0,1 ab | 3,1 ± 0,8 cd | 0,3 ± 0,1 a |
| AE | 2,2 ± 0,5 abc | 2,4 ± 0,2 bc | 0,5 ± 0,1 a | 0,8 ± 0,1 ab | 6,4 ± 1,3 e | 2,6 ± 0,4 bc | 4,2 ± 0,9 cd | 4,8 ± 1,2 de | 1,8 ± 0,1 ab | 4,7 ± 0,6 de | 2,2 ± 0,1 abc |
| C | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 2,3 ± 0,7 b | 5,8 ± 0,7 c | 0,0 ± 0,0 a | 0,2 ± 0,1 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a |
| EC | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 2,0 ± 0,2 b | 3,7 ± 0,3 c | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a |
| AS | 0,2 ± 0,1 ab | 0,8 ± 0,2 c | 0,1 ± 0,0 a | 0,1 ± 0,0 a | 1,5 ± 0,2 e | 0,5 ± 0,1 bc | 0,2 ± 0,0 a | 0,2 ± 0,0 ab | 0,5 ± 0,0 bc | 0,3 ± 0,1 ab | 1,1 ± 0,1 d |
| AV | 0,3 ± 0,0 b | 0,4 ± 0,0 c | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,5 ± 0,0 d | 0,3 ± 0,0 bc | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,3 ± 0,0 bc | 0,3 ± 0,1 b | 0,5 ± 0,0 d |
| AP | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,2 ± 0,0 c | 0,1 ± 0,0 b | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a |
| GT | 0,7 ± 0,2 a | 1,0 ± 0,1 a | 0,5 ± 0,1 a | 0,8 ± 0,2 a | 195,9 ± 5,5b | 0,5 ± 0,1 a | 325,8 ± 92,0c | 122,4 ± 7,6b | 0,9 ± 0,1 a | 178,1 ± 21,6b | 1,5 ± 0,2 a |
| ET | 1,4 ± 0,0 c | 1,7 ± 0,2 d | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 1,3 ± 0,2 c | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,7 ± 0,0 b | 0,5 ± 0,1 b | 0,6 ± 0,1 b |
| PA | 0,9 ± 0,4 ab | 0,8 ± 0,4 ab | 1,2 ± 0,8 ab | 2,9 ± 0,9 c | 0,0 ± 0,0 a | 1,0 ± 0,2 ab | 0,0 ± 0,0 a | 1,7 ± 0,9 bc | 0,7 ± 0,1 ab | 0,0 ± 0,0 a | 0,8 ± 9,6 ab |
| GP | 2,2 ± 0,5 a | 3,0 ± 0,4 a | 1,2 ± 0,3 a | 8,4 ± 1,6 a | 15,4 ± 4,7a | 2,6 ± 0,8 a | 86,2 ± 24,4c | 125,0 ± 18,1d | 2,1 ± 0,1 a | 49,6 ± 4,4b | 4,5 ± 0,3 a |
| F | 0,5 ± 0,1 ab | 3,3 ± 0,1 cd | 0,4 ± 0,1 a | 0,4 ± 0,1 a | 4,1 ± 0,6 d | 0,2 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 2,0 ± 0,2 bc | 6,5 ± 1,6 e | 0,3 ± 0,0 a |
| V | 0,1 ± 0,0 a | 0,7 ± 0,1 d | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 1,0 ± 0,2 e | 0,4 ± 0,0 bc | 0,0 ± 0,0 a | 0,0 ± 0,0 a | 0,5 ± 0,0 b | 0,5 ± 0,1 cd | 0,6 ± 0,1 cd |

Promedios ± desviación estándar. Letras distintas en una misma fila indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). AG, ácido gálico (mg equivalente de ácido gálico/g TEC); AE, ácido elágico (mg equivalente de ácido elágico/g TEC); C, (+)-catequina, [mg equivalente (+)-catequina/g TEC], EC, (-)-epicatequina [mg equivalente de (-)-epicatequina/g TEC]; AS, ácido siríngico (mg equivalente de ácido siríngico/g TEC); AV, ácido vainillínico (mg equivalente de ácido vainillínico/g TEC); AP, ácido protocatéquico (mg equivalente de ácido protocatéquico/g TEC); GT, galotaninos (mg equivalente ácido gálico/g TEC); ET, elagitaninos (mg equivalente de ácido elágico/g TEC); PA, proantocianidina [mg equivalente de (+)-catequina/g TEC]; GP, galatos de proantocianidina [mg equivalente de (+)-catequina/g TEC]; F, flavonol (mg equivalente de quercetina/g TEC); V, vainillina (mg equivalente de vainillina/g TEC).

Análisis sensorial de los TECs

Umbral de detección de astringencia. En el Cuadro 6, se muestra que el promedio del umbral de detección de la astringencia del alumbre de potasio del panel fue 0,15 g/L. De los 14 evaluadores, el 50% posee un umbral de astringencia menor al promedio del panel sensorial.

Cuadro 6. Umbrales de detección de astringencia de alumbre de potasio en agua

| Evaluador | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K | L | M | N | Promedio |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------|
| Umbral (g/L) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,15 |

Intensidad de astringencia de los TECs. Los extractos de los TECs, fueron evaluados sensorialmente por un panel entrenado en astringencia. En el Cuadro 7, se muestran los resultados de la intensidad de astringencia, observándose que los taninos T₄, T₈ y T₁₀, fueron percibidos más astringentes (9,8-9,9) que el resto de los tratamientos. Asimismo, los TECs T₁, T₆, T₉ y T₁₁ presentaron los menores valores (4,8-5,8) de intensidad de astringencia.

Cuadro 7. Intensidad de astringencia de los TECs

| TECs | Intensidad de astringencia |
|-----------------------|-----------------------------------|
| T₁ | 4,8 ± 3,1 a |
| T₂ | 6,7 ± 4,6 abcd |
| T₃ | 8,8 ± 3,9 cd |
| T₄ | 9,8 ± 3,8 e |
| T₅ | 8,9 ± 3,4 de |
| T₆ | 5,6 ± 3,2 ab |
| T₇ | 8,5 ± 3,7 bcde |
| T₈ | 9,9 ± 2,5 e |
| T₉ | 5,6 ± 3,3 ab |
| T₁₀ | 9,9 ± 2,3 e |
| T₁₁ | 5,8 ± 3,2 abc |

Promedios ± desviación estándar. Letras distintas en una misma columna indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$).

Caracterización química, física y sensorial de los vinos enriquecidos con TECs

De acuerdo a la información obtenida de los 11 extractos de TECs, se seleccionaron 6 de los TECs para ser adicionados al vino en una concentración de 20 g/hL. Para ello, se consideraron las diferencias en las características químicas y sensoriales. Así, los TECs seleccionados fueron T₃ y T₄ (extractos procedentes de la uva y con altos valores de intensidad de astringencia) y T₁, T₆, T₉, T₁₁ (extractos procedentes de la madera de roble y con valores bajos y medios de intensidad de astringencia).

Análisis físicos y químicos generales. En el Cuadro 8 se presentan las características físicas y químicas del vino tinto Carménère mezclado con distintos TECs. Los análisis de rutina se realizaron al inicio y al final del estudio. Se observó que los valores de los distintos parámetros analizados a los 90 días después de adicionado los distintos TECs, no variaron con respecto a los 5 días, con excepción de sutiles cambios en AV, AR, SO_{2L} y SO_{2T} entre VT₀ y algunos tratamientos del ensayo.

Cuadro 8. Características físicas y químicas básicas del vino tinto Carménère en presencia de TECs.

| | 5 días | | 90 días | | | | | |
|-------------------------------------|-------------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | VT ₀ * | VT ₀ ** | VT ₁ | VT ₃ | VT ₄ | VT ₆ | VT ₉ | VT ₁₁ |
| D ¹ | 0,98 ± 0,0 a | 0,98 ± 0,0 b | 0,96 ± 0,0 a | 0,96 ± 0,0 a | 0,96 ± 0,0 a | 0,96 ± 0,0 a | 0,96 ± 0,0 a | 0,96 ± 0,0 a |
| pH | 3,8 ± 0,0 a | 3,8 ± 0,0 a | 3,8 ± 0,0 a | 3,8 ± 0,0 a | 3,8 ± 0,0 a | 3,8 ± 0,0 a | 3,8 ± 0,0 a | 3,8 ± 0,0 a |
| AT ² | 2,9 ± 0,1 a | 2,9 ± 0,1 a | 2,8 ± 0,0 a | 2,9 ± 0,1 a | 2,9 ± 0,1 a | 2,9 ± 0,0 a | 2,9 ± 0,1 a | 2,9 ± 0,0 a |
| AV ³ | 0,3 ± 0,0 b | 0,3 ± 0,0 b | 0,2 ± 0,0 a | 0,3 ± 0,0 b | 0,3 ± 0,0 b | 0,3 ± 0,0 b | 0,2 ± 0,0 a | 0,3 ± 0,0 b |
| GA ⁴ | 13,8 ± 0,2 a | 13,9 ± 0,0 ab | 14,1 ± 0,0 c | 14,0 ± 0,0 bc | 14,1 ± 0,0 c | 14,1 ± 0,0 c | 13,9 ± 0,0 ab | 14,1 ± 0,0 c |
| AR ⁵ | 2,1 ± 0,2 a | 2,3 ± 0,0 b | 2,3 ± 0,0 b | 2,3 ± 0,0 b | 2,3 ± 0,0 b | 2,3 ± 0,0 b | 2,3 ± 0,0 b | 2,3 ± 0,0 b |
| SO_{2L} ⁶ | 19,2 ± 2,3 ab | 30,2 ± 0,0 c | 22,7 ± 0,42 b | 24,8 ± 3,7 bc | 30,1 ± 0,0 c | 30,4 ± 0,0 c | 16,0 ± 0,0 a | 23,2 ± 5,7 b |
| SO_{2T} ⁷ | 44,4 ± 2,8 ab | 52,6 ± 5,4 b | 44,8 ± 8,1 ab | 49,6 ± 3,4 b | 47,4 ± 3,7 b | 54,4 ± 1,3 b | 33,6 ± 2,3 a | 52,8 ± 2,3 b |

Promedios ± desviación estándar. Letras minúsculas distintas en una misma fila indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). ¹ Acidez total (g/LH₂SO₄); ² Acidez volátil (g/L ácido acético); ³ Grado alcohólico (%v/v) a 20°C; ⁴ Azúcares reductores (g/L glucosa); ⁵ Anhídrido sulfuroso libre (mg/L); ⁶ Anhídrido sulfuroso total (mg/L); * Vino sin TEC luego de 5 días; ** Vino sin TEC luego de 90 días.

Caracterización polifenólica de vino en presencia de TECs

Fenoles totales, capacidad antioxidante y antocianos totales. En la Figura 3 y Cuadro 3 (Anexo 2), se muestran los valores de capacidad antioxidante, fenoles y antocianos totales de los vinos del estudio, los cuales fueron analizados a los 5, 45 y 90 días desde la adición de los TECs. En general, se observó que la concentración de fenoles totales disminuyó significativamente hacia el final del estudio. Comparativamente, el vino VT₁ presentó los mayores valores de fenoles totales en todo los muestreos, mientras que el vino sin TECs (VT₀) presentó la menor concentración. Por otro lado, se observó que en todos los vinos enriquecidos con TECs, la concentración de estos polifenoles disminuyó gradualmente hacia el final del estudio. Del mismo modo, se observó que los vinos mezclados con TECs mostraron valores menores de antocianos totales con respecto al control. Asimismo, el vino

VT₄ mostró los valores más bajos de antocianos con respecto al resto de los vinos enriquecidos con los respectivos TECs. Asimismo, en la Figura 3 se muestra que los vinos presentaron valores de capacidad antioxidante menores hacia el final del estudio con excepción del VT₁₁, el cual presentó un valor levemente mayor en el último muestreo. Comparativamente, se observó que los vinos VT₀, VT₁ y VT₃ presentaron los mayores valores de capacidad antioxidante a los 5 días de aplicado los TECs, mientras que en el segundo muestreo el vino VT₀ presentó un valor significativamente más alto que el resto de los tratamientos.

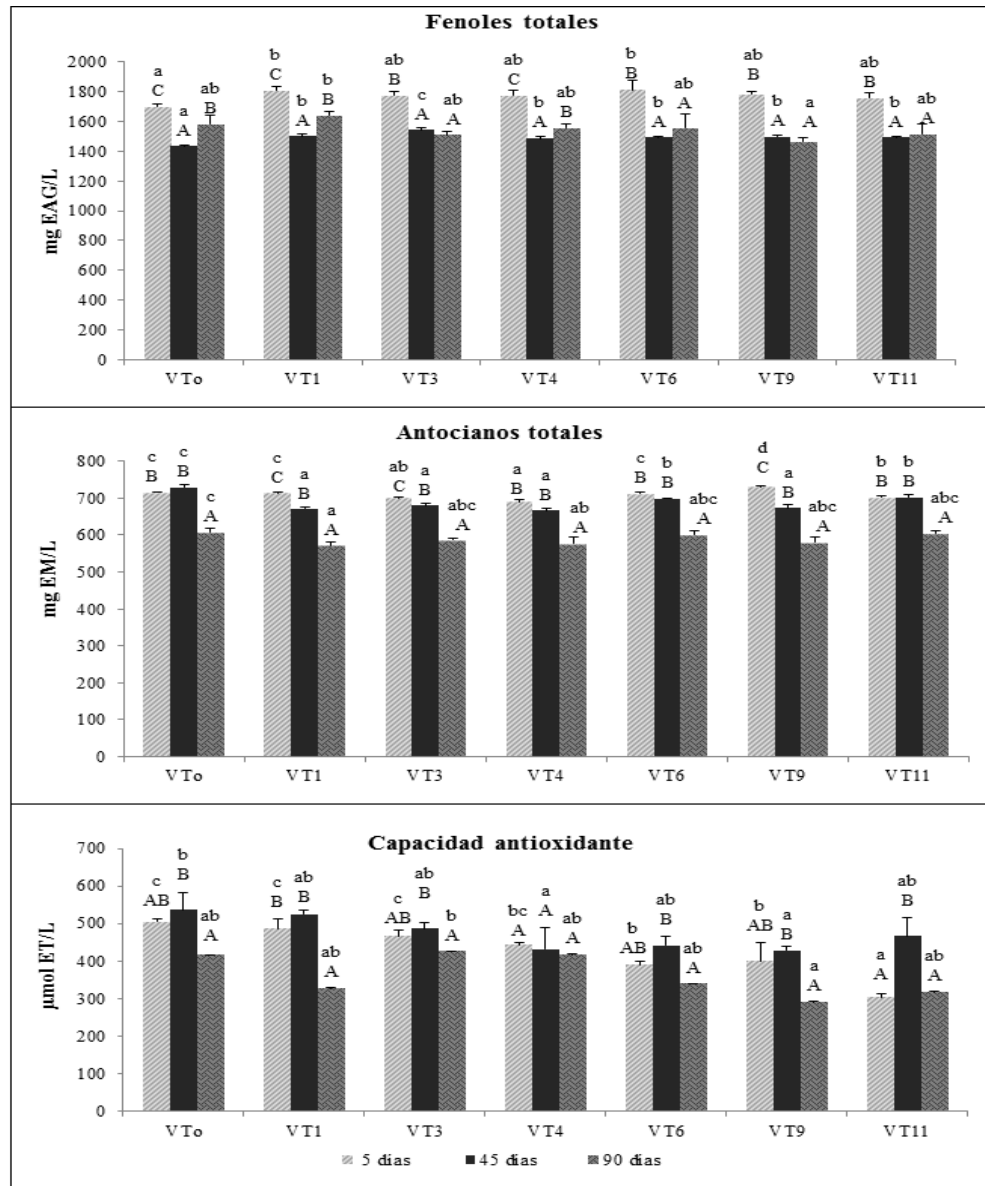


Figura 3. Contenido de fenoles totales, antocianos totales y capacidad antioxidante de los vinos en presencia de TECs. Letras minúsculas distintas indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Letras mayúsculas distintas indican diferencia significativas en un mismo muestreo de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). EAG, equivalente ácido gálico; M, equivalente de malvidina-3-glucósido; ET, equivalente de Trolox.

Taninos y elagitaninos totales. En la Figura 4 y Cuadro 4 (Anexo 2), se muestran que los vinos enriquecidos con TECs, presentaron una concentración de taninos totales menor hacia el final del estudio, con excepción de los vinos VT₁ y VT₁₁, los cuales presentaron un contenido mayor a los 90 días del estudio. Además, se observó que al final del estudio, la mayoría de los vinos enriquecidos con TECs presentaron concentraciones significativamente mayores que VT₀, con excepción del vino VT₄. Del mismo modo, se observa que en general, los vinos del tratamiento VT₀, VT₃ y VT₄, no evidenciaron alguna presencia de elagitaninos, mientras que el resto de vinos enriquecidos con TECs, evidenciaron la presencia de estos compuestos fenólicos en todos los muestreos. Comparativamente, el vino VT₁ presentó la mayor concentración de elagitaninos totales en los dos primeros muestreos del estudio, mientras a los 90 días el tratamiento VT₆ presentó la mayor concentración de estos compuestos.

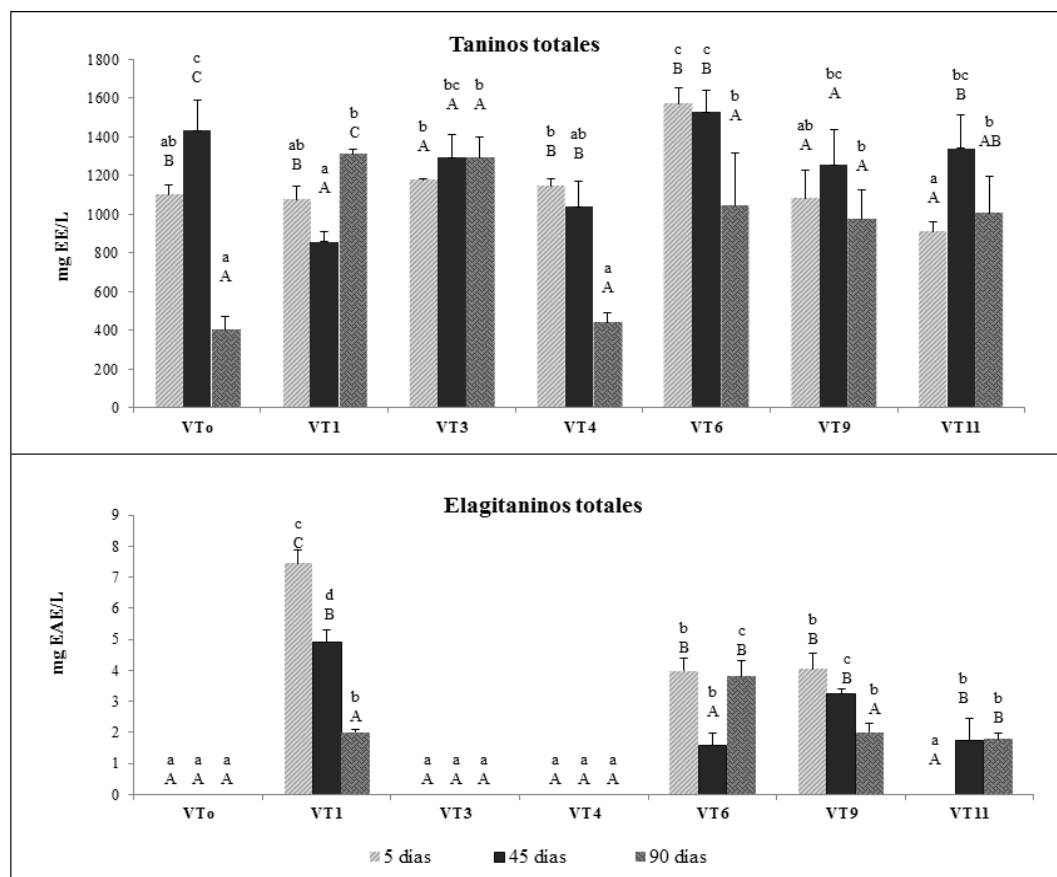


Figura 4. Contenido de taninos y elagitaninos totales de los vinos en presencia de TECs. Letras minúsculas distintas indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Las letras mayúsculas distintas indican diferencia significativas en el tiempo de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). EE, equivalente (-)-epicatequina; EAE, equivalente ácido elágico.

Propiedades cromáticas. En la Figura 5 y Cuadro 5 (Anexo 2), se muestran los valores de intensidad de color y matiz de los vinos en presencia de distintos TECs. A pesar que en el primer muestreo los vinos VT₃, VT₄ y VT₆ mostraron los mayores de valores de intensidad colorante, en el último muestreo todos los vinos presentaron similares valores de

este parámetro. En el caso del matiz, se observó que los vinos VT₃, VT₄ y VT₆ presentaron los menores valores en el mismo muestreo. Sin embargo, los valores de matiz fueron significativamente iguales a los 90 días del ensayo. En general, se observó una tendencia decreciente de los valores de intensidad colorante, mientras que el matiz de los vinos aumentó hacia el final del estudio.

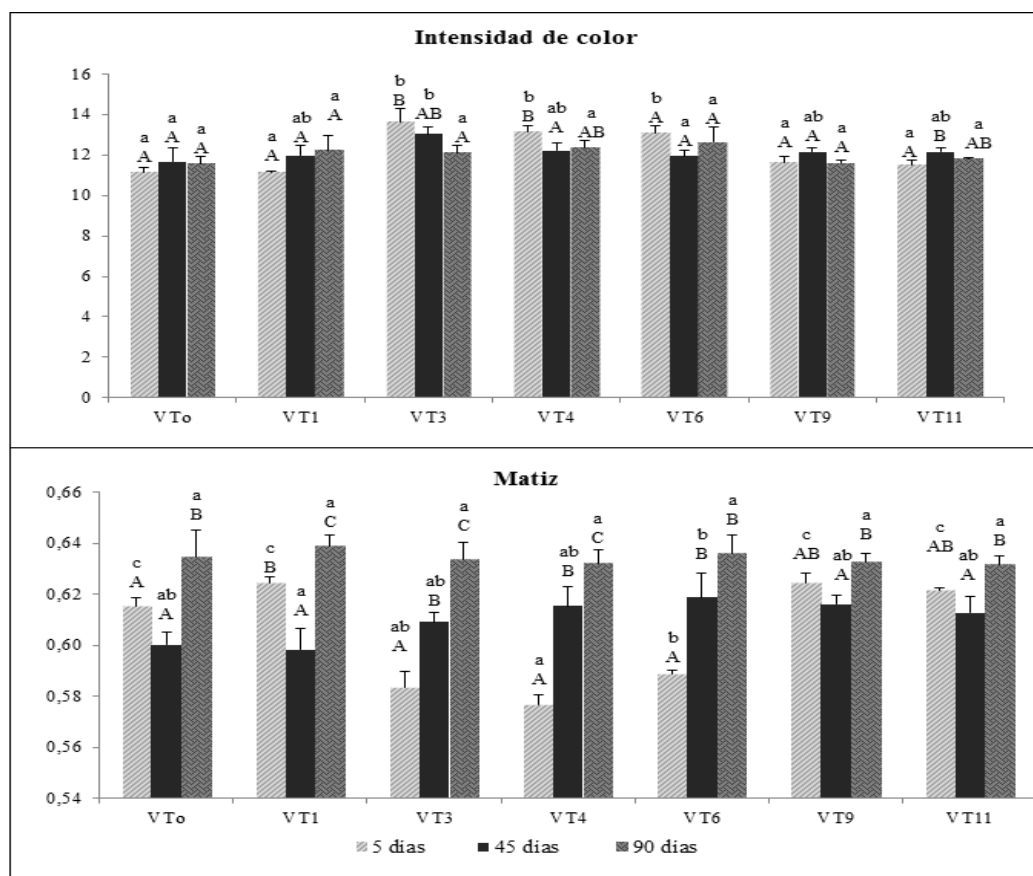


Figura 5. Propiedades cromáticas de los vinos en presencia de TECs. Letras minúsculas distintas indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Las letras mayúsculas distintas indican diferencia significativas en el tiempo de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$).

Fracción mono, oligo y polimérica de proantocianidinas. En la Figura 6 y Cuadro 6 (Anexo 2), se muestran el contenido de las fracciones monoméricas, oligoméricas y poliméricas de proantocianidinas de los vinos con los distintos TECs. En general se observa que la fracción polimérica fue la más abundante, mientras que la monomérica fue la menos presente. Además, los resultados muestran que los valores de la fracción monomérica disminuyeron en la mayoría de los tratamientos en el último muestreo, mientras que la fracción oligomérica presentó valores mayores a los 90 días de estudio. No se observó una modificación significativa en la concentración de la fracción polimérica durante este estudio.

Por otro lado, se observó que en dos fechas de muestreo, el vino VT₃ presentó la mayor concentración de fracción monomérica, mientras el vino VT₆ presentó la menor

concentración. En el caso de la fracción oligomérica, se observó que el vino VT₉ presentó la mayor concentración con respecto al resto de los tratamientos, mientras que los vinos VT₃ y VT₄ mostraron las mayores concentraciones de la fracción polimérica en dos fechas de muestreos.

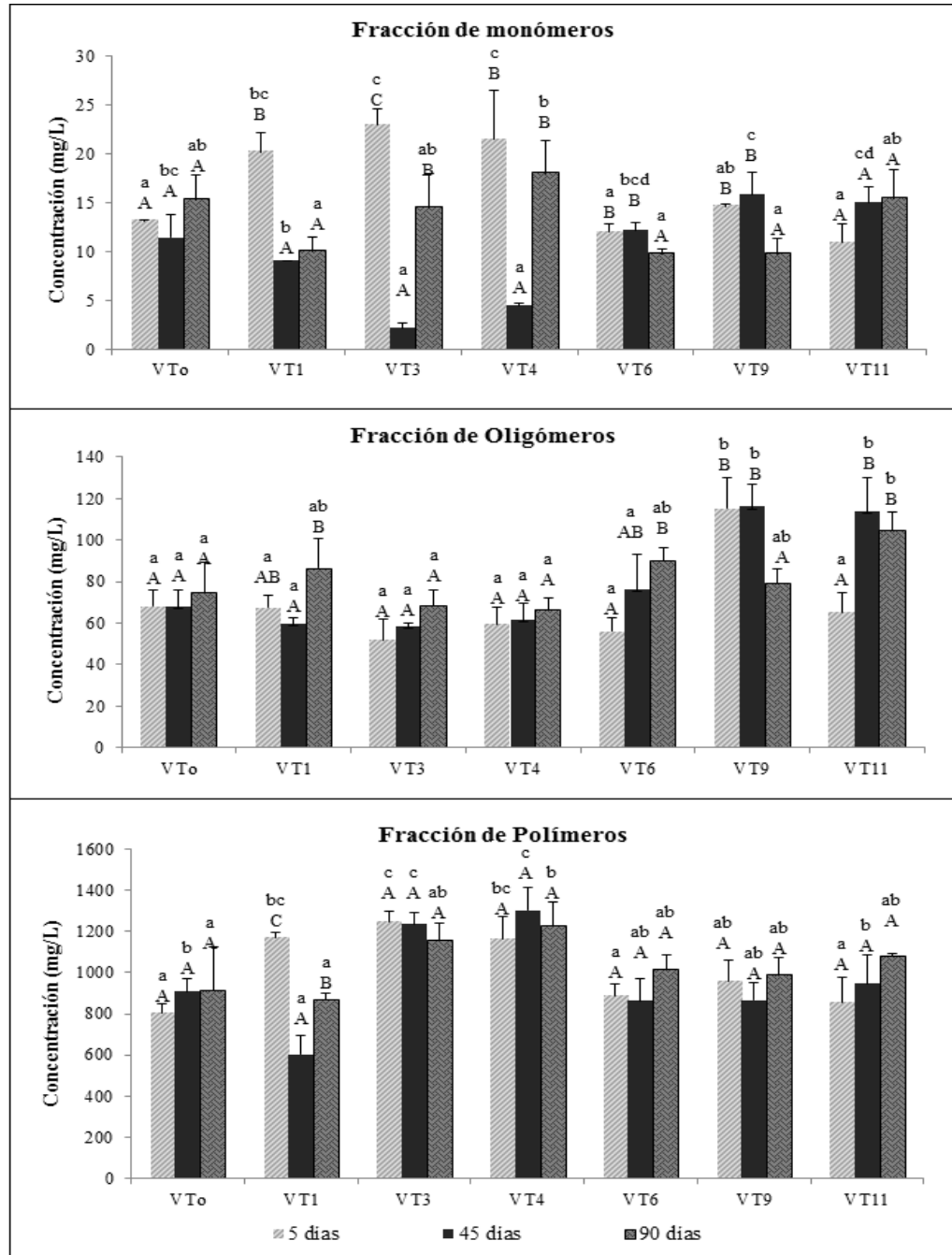


Figura 6. Fracciones de procianidinas presentes en los tratamientos. Letras minúsculas distintas indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Las letras mayúsculas distintas indican diferencia significativas en el tiempo de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$).

Contenido de fenoles de bajo peso molecular. El Cuadro 9, muestra los 23 compuestos fenólicos de bajo peso molecular identificados y cuantificados mediante HPLC-DAD en los vinos en presencia de TECs. Los polifenoles pertenecientes a la familia de los no flavonoides fueron el ácido gálico, metil galato, ácido protocatéquico, ácido caftárico, ácido caféico, ácido cutárico, hexosa éster del ácido *trans*-cutárico, ácido *p*-cumárico, ácido ferúlico, ácido siríngico, ácido vainillínico, ácido elágico, galotaninos, *cis*-resveratrol, *trans*-resveratrol, tirosol y triptofol, mientras los pertenecientes a la familia de los flavonoides fueron (+)-catequina, (-)-epicatequina, proantocianidinas, galatos de proantocianidinas, flavonoles, astilbinas. Los compuestos más abundantes en todos los tratamientos fueron el ácido gálico, los flavonoles, las astilbinas y el tirosol, mientras que aquellos que estuvieron en menor concentración en todos los muestreos fueron la hexosa éster del ácido *p*-cumárico, ácido ferúlico, ácido elágico y galotaninos.

En general, se observó que en algunos tratamientos del ensayo, las concentraciones de hexosa éster del ácido *trans*-cutárico, ácido *p*-cumárico, ácido ferúlico, ácido siríngico, ácido elágico, galotaninos, galatos de proantocianidinas y astilbinas aumentaron significativamente hacia el final del estudio. En el caso del *trans*-resveratrol se observó una disminución significativa en el último muestreo en todos los tratamientos.

Comparativamente, se observaron diferencias significativas en la mayoría de los compuestos identificados entre los distintos tratamientos en a lo menos dos muestreos. Específicamente, el tratamiento VT₆ presentó las menores concentraciones de hexosa éster del ácido *trans*-cutárico, mientras que el tratamiento VT₁₁ presentó las mayores cantidades de ácido siríngico. Por su parte, el vino VT₁ presentó la mayor concentración de ácido elágico y VT₄ los mayores valores de galotaninos. Asimismo, el tratamiento VT₄ mostró concentraciones significativamente mayores de (+)-catequina, (-)-epicatequina y diversas proantocianidinas cuantificadas, mientras los tratamientos VT₁, VT₉, VT₁₁ presentaron las más altas concentraciones de galatos de proantocianidinas. En el caso de los flavonoles, los tratamientos VT₀ y VT₃, presentaron las más altas concentraciones, mientras que VT₆ y VT₁₁ mostraron las mayores concentraciones de astilbinas. Finalmente, el tratamiento VT₀ presentó la menor concentración de tirosol con respecto de los tratamiento en dos de los tres muestreos.

Cuadro 9: Compuestos fenólicos de bajo peso molecular en el vino Carménère, por efecto diferentes TECs a los 5, 45 y 90 días de estudio.

| Compuesto | 5 días | | | | | | |
|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | VTo | VT ₁ | VT ₃ | VT ₄ | VT ₆ | VT ₉ | VT ₁₁ |
| AG | 16,9 ± 3,5 aA | 17,1 ± 2,4 aA | 17,8 ± 1,2 aA | 19,1 ± 0,2 aA | 19,3 ± 0,6 aA | 0,8 ± 2,1 aA | 20,2 ± 1,9 aA |
| MG | 1,7 ± 0,0 aA | 1,8 ± 0,1 aA | 1,7 ± 0,4 aA | 2,0 ± 0,0 aA | 2,2 ± 0,1 aA | 2,3 ± 0,2 aA | 2,3 ± 0,3 aA |
| AP | 9,1 ± 2,0 aA | 8,2 ± 1,0 aAB | 8,2 ± 0,3 aA | 8,4 ± 0,3 aA | 9,8 ± 0,4 aB | 9,8 ± 0,8 aA | 9,6 ± 0,9 aAB |
| AC ¹ | 3,4 ± 0,0 aA | 3,9 ± 0,7 abA | 3,9 ± 0,3 abA | 4,7 ± 0,1 bcB | 5,1 ± 0,2 bcB | 5,4 ± 0,6 cB | 5,3 ± 0,7 cA |
| AC ² | 10,8 ± 1,9 aA | 10,2 ± 0,6 aA | 10,2 ± 0,4 aA | 10,3 ± 0,2 aA | 10,9 ± 0,3 aA | 11,5 ± 1,2 aA | 11,5 ± 1,3 aA |
| AC ³ | 1,4 ± 0,0 abA | 1,4 ± 0,3 aA | 1,6 ± 0,1 abA | 1,8 ± 0,2 abAB | 1,8 ± 0,2 abB | 1,9 ± 0,3 bA | 1,8 ± 0,2 abA |
| HAT-C | 0,2 ± 0,1 aA | 0,2 ± 0,0 aA | 0,2 ± 0,0 aA | 0,2 ± 0,0 aA | 0,2 ± 0,0 aC | 0,2 ± 0,0 aA | 0,3 ± 0,1 aA |
| AP-C | 10,1 ± 1,7 aA | 9,7 ± 0,4 aA | 9,8 ± 0,4 aA | 9,6 ± 0,2 aA | 10,2 ± 0,3 aA | 10,7 ± 1,1 aA | 10,8 ± 1,3 aA |
| AF | 0,3 ± 0,0 aA | 0,3 ± 0,0 aA | 0,3 ± 0,0 aA | 0,3 ± 0,0 aA | 0,3 ± 0,0 aA | 0,4 ± 0,0 bA | 0,4 ± 0,0 bA |
| AS | 3,4 ± 0,3 aA | 4,2 ± 0,4 abA | 4,2 ± 0,2 abA | 4,4 ± 0,1 abA | 4,6 ± 0,2 bA | 4,9 ± 0,6 bA | 5,1 ± 0,6 bA |
| AV | 3,0 ± 0,5 aA | 2,7 ± 0,3 aA | 2,6 ± 0,2 aA | 3,0 ± 0,1 aA | 3,0 ± 0,1 aB | 2,9 ± 0,2 aA | 2,9 ± 0,2 aA |
| AE | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,2 ± 0,0 bB | 0,5 ± 0,1 cB | 1,3 ± 0,3 eB | 1,1 ± 0,1 Db |
| C | 2,3 ± 0,5 abA | 2,1 ± 0,5 aA | 2,6 ± 0,1 abA | 3,1 ± 0,0 bB | 2,6 ± 0,1 abA | 2,2 ± 0,4 aA | 2,2 ± 0,4 aA |
| EC | 1,7 ± 0,2 abA | 1,5 ± 0,3 aA | 2,2 ± 0,1 bA | 2,8 ± 0,0 cB | 1,9 ± 0,1 abB | 1,7 ± 0,2 abA | 1,7 ± 0,3 abA |
| PA | 4,2 ± 0,1 dA | 2,1 ± 0,3 bA | 3,6 ± 0,2 cB | 4,4 ± 0,2 dB | 1,6 ± 0,1 aAB | 1,4 ± 0,2 aA | 1,5 ± 0,1 aB |
| GP | 0,9 ± 0,1 bcA | 1,1 ± 0,1 cA | 0,7 ± 0,0 bA | 0,0 ± 0,0 aA | 2,2 ± 0,1 dB | 2,1 ± 0,2 dA | 2,0 ± 0,1 dA |
| GT | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA |
| F | 15,5 ± 1,3 bA | 13,5 ± 1,2 bB | 16,1 ± 1,8 bB | 14,8 ± 0,9 bB | 14,2 ± 0,3 bA | 9,6 ± 1,0 aA | 15,7 ± 1,7 bB |
| A | 9,0 ± 0,1 aA | 10,1 ± 1,0 abA | 11,0 ± 0,3 bA | 10,5 ± 0,1 abA | 13,8 ± 0,3 cA | 14,8 ± 1,5 cB | 14,5 ± 0,4 cA |
| C-R | 1,0 ± 0,2 aA | 1,0 ± 0,0 aA | 0,8 ± 0,1 aA | 0,8 ± 0,2 aA | 1,1 ± 0,0 aA | 1,1 ± 0,1 aAB | 1,1 ± 0,1 aA |
| T-R | 1,3 ± 0,1 aB | 1,0 ± 0,0 aB | 1,1 ± 0,1 aB | 1,1 ± 0,1 aB | 1,1 ± 0,0 aB | 1,3 ± 0,2 aB | 1,3 ± 0,2 aB |
| T ¹ | 25,2 ± 0,2 aAB | 27,5 ± 2,8 abA | 29,4 ± 1,5 abA | 28,9 ± 2,0 abA | 30,8 ± 2,7 abA | 33,5 ± 3,6 bA | 30,8 ± 1,4 abA |
| T ² | 2,5 ± 0,4 aA | 2,1 ± 0,1 aAB | 2,2 ± 0,1 aB | 2,2 ± 0,1 aB | 2,3 ± 0,1 aA | 2,1 ± 0,1 aA | 2,1 ± 0,3 aA |

Promedios ± desviación estándar. Letras distintas en una misma fila indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$).

AG, ácido gálico (mg equivalente de ácido gálico/L); MG, metil galato (mg equivalente de ácido gálico/L); AP, ácido protocatéquico (mg equivalente de ácido protocatéquico/L); AC¹, ácido caftarico (mg equivalente de ácido cafeico/L); AC², ácido cafeico (mg equivalente de ácido cafeico/L); AC³, ácido cutárico (mg equivalente de *p*-cumárico/L); HAT-C, hexosa éster de ácido *trans*-cutárico (mg equivalente de *p*-cumárico/L); AP-C, ácido *p*-cumárico (mg equivalente de *p*-cumárico/L); AF, ácido ferúlico (mg equivalente de ácido ferúlico/L); AS, ácido siríngico (mg equivalente ácido siríngico/L); AV, ácido vainillínico (mg equivalente de ácido vainillínico/L); AE, ácido elágico (mg equivalente de ácido elágico/L); C, (+)-catequina [mg equivalente de (+)-catequina/L]; EC, (-)-epicatequina [mg equivalente de (-)-epicatequina/L]; PA, proantocianidina [mg equivalente de (+)-catequina/L]; GP, galatos de proantocianidina [mg equivalente de (+)-catequina/L]; GT, galotaninos (mg equivalente de ácido gálico/L); F, flavonoles (mg equivalente de quercetina/L); A, astilbinas (mg equivalente de astilbina/L); C-R, *cis*-resveratrol (mg equivalente de resveratrol/L); T-R, *trans*-resveratrol (mg equivalente de *trans*-resveratrol/L); T¹, tirosol (mg equivalente de tirosol/L); T², triptofol (mg equivalente de triptofol/L).

Cuadro 9: (Continuación)

| 45 días | | | | | | | |
|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Compuesto | VT ₀ | VT ₁ | VT ₃ | VT ₄ | VT ₆ | VT ₉ | VT ₁₁ |
| AG | 19,0 ± 1,0 aA | 21,1 ± 0,8 bA | 20,5 ± 0,5 abB | 22,1 ± 0,1 abC | 19,1 ± 1,5 abA | 20,1 ± 0,4 abA | 20,5 ± 0,0 abA |
| MG | 2,2 ± 0,1 aA | 2,2 ± 0,1 aB | 2,1 ± 0,0 Aa | 2,2 ± 0,0 aB | 2,1 ± 0,1 aA | 1,5 ± 1,1 aA | 2,3 ± 0,1 aA |
| AP | 9,0 ± 1,3 aA | 9,5 ± 0,2 aB | 9,1 ± 0,2 Ab | 9,2 ± 1,1 aA | 10,4 ± 0,8 aB | 9,6 ± 0,4 aA | 10,1 ± 0,5 aB |
| AC¹ | 4,4 ± 0,3 aB | 4,2 ± 0,2 aA | 4,4 ± 0,1 aA | 4,6 ± 0,0 aB | 4,1 ± 0,4 aAB | 4,3 ± 0,4 aAB | 4,8 ± 0,3 aA |
| AC² | 11,1 ± 0,6 aA | 11,4 ± 0,3 aAB | 10,9 ± 0,2 Aa | 11,1 ± 0,2 aB | 10,9 ± 0,4 aA | 10,8 ± 0,1 aA | 11,1 ± 0,1 aA |
| AC³ | 1,8 ± 0,1 aA | 1,7 ± 0,1 aA | 1,8 ± 0,0 aA | 1,8 ± 0,0 aB | 1,5 ± 0,2 aAB | 1,6 ± 0,3 aA | 1,7 ± 0,3 aA |
| HAT-C | 0,2 ± 0,0 abA | 0,2 ± 0,0 abA | 0,2 ± 0,0 abAB | 0,2 ± 0,0 abA | 0,2 ± 0,0 aB | 0,2 ± 0,0 abA | 0,2 ± 0,0 bA |
| AP-C | 11,3 ± 0,6 aA | 11,7 ± 0,2 aB | 11,3 ± 0,3 aB | 11,4 ± 0,2 aB | 11,4 ± 0,4 aAB | 11,1 ± 0,2 aA | 11,4 ± 0,1 aA |
| AF | 0,4 ± 0,1 aA | 0,4 ± 0,0 aB | 0,3 ± 0,0 aA | 0,3 ± 0,0 aA | 0,3 ± 0,0 aA | 0,3 ± 0,0 aA | 0,4 ± 0,0 aA |
| AS | 4,9 ± 0,4 aB | 5,2 ± 0,3 aB | 4,9 ± 0,1 aAB | 5,0 ± 0,0 aB | 5,0 ± 0,4 aA | 4,8 ± 0,1 aA | 5,3 ± 0,2 aA |
| AV | 3,2 ± 0,3 aA | 3,4 ± 0,1 aB | 3,0 ± 0,0 aB | 2,7 ± 0,6 aA | 3,2 ± 0,1 aB | 2,9 ± 0,4 aA | 3,4 ± 0,1 aB |
| AE | 0,0 ± 0,0 aA | 3,9 ± 0,5 bB | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA |
| C | 2,3 ± 0,2 abcA | 2,2 ± 0,1 abcA | 2,7 ± 0,0 cdA | 3,1 ± 0,2 dB | 1,8 ± 0,4 aA | 2,0 ± 0,1 abA | 2,4 ± 0,3 bcA |
| EC | 1,9 ± 0,1 cA | 1,7 ± 0,1 abcA | 2,2 ± 0,0 dA | 2,8 ± 0,0 eB | 1,5 ± 0,1 aA | 1,6 ± 0,1 abA | 1,8 ± 0,1 bcA |
| PA | 3,8 ± 0,1 aA | 3,3 ± 0,3 aB | 3,7 ± 0,1 aB | 4,0 ± 0,3 aB | 1,3 ± 0,2 aA | 1,2 ± 0,1 aA | 1,0 ± 0,2 aA |
| GP | 1,4 ± 0,1 bB | 1,5 ± 0,1 bB | 0,8 ± 0,0 aA | 0,8 ± 0,0 aB | 0,9 ± 0,3 aA | 2,0 ± 0,3 cA | 2,2 ± 0,2 cA |
| GT | 0,0 ± 0,0 aA | 0,5 ± 0,1 bB | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA |
| F | 20,7 ± 1,5 bB | 20,9 ± 2,2 bC | 16,5 ± 0,6 abB | 17,4 ± 0,9 abC | 14,3 ± 4,1 aA | 15,8 ± 0,8 abB | 16,2 ± 0,3 abB |
| A | 10,7 ± 0,8 aA | 12,5 ± 0,3 bcB | 11,8 ± 0,7 abcA | 11,3 ± 0,2 abB | 14,4 ± 0,5 dA | 13,0 ± 0,3 cdAB | 14,5 ± 0,9 dA |
| C-R | 1,5 ± 0,0 bB | 1,5 ± 0,1 bB | 1,4 ± 0,0 abB | 1,5 ± 0,1 abB | 1,4 ± 0,0 abB | 1,3 ± 0,2 aB | 1,5 ± 0,0 abB |
| T-R | 1,7 ± 0,0 bC | 2,2 ± 0,1 cC | 1,8 ± 0,1 bC | 1,8 ± 0,0 bC | 1,5 ± 0,1 abC | 1,7 ± 0,0 aC | 1,7 ± 0,0 aC |
| T¹ | 32,6 ± 1,6 aB | 33,0 ± 0,9 aB | 32,1 ± 0,7 aB | 33,2 ± 0,4 aB | 30,6 ± 2,3 aA | 30,9 ± 1,7 aA | 34,5 ± 2,6 aA |
| T² | 2,4 ± 0,3 aA | 2,2 ± 0,0 aB | 2,2 ± 0,1 aB | 2,3 ± 0,0 aB | 2,1 ± 0,1 aA | 2,1 ± 0,0 aA | 2,2 ± 0,1 aA |

Leyenda igual al anterior.

(Continúa)

Cuadro 9: (Continuación)

| Compuesto | 90 días | | | | | | |
|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | VT ₀ | VT ₁ | VT ₃ | VT ₄ | VT ₆ | VT ₉ | VT ₁₁ |
| AG | 18,1±0,3 aA | 19,6 ± 1,4 aA | 20,3 ± 1,1 aB | 20,3 ± 0,6 aB | 17,4 ± 1,7 aA | 18,7 ± 1,4 aA | 20,2 ± 1,6 aA |
| MG | 1,6 ± 1,2 aA | 2,1 ± 0,1 aB | 2,2 ± 0,0 aA | 2,1 ± 0,1 aA | 2,0 ± 0,1 aA | 2,0 ± 0,2 aA | 1,6 ± 1,2 aA |
| AP | 6,7 ± 1,0 aA | 7,6 ± 0,8 abB | 8,4 ± 0,4 abA | 8,8 ± 0,5 bA | 7,7 ± 0,5 abA | 7,9 ± 1,2 abA | 8,1 ± 0,4 abA |
| AC¹ | 4,5 ± 0,1 aB | 4,5 ± 0,1 aA | 4,5 ± 0,4 aA | 4,0 ± 0,4 aA | 3,6 ± 0,6 aA | 4,1 ± 0,3 aA | 4,6 ± 0,5 aA |
| AC² | 10,9 ± 0,2 aA | 10,9 ± 0,3 aB | 11,0 ± 0,2 aA | 10,8 ± 0,1 aB | 10,7 ± 0,6 aA | 10,4 ± 0,9 aA | 11,4 ± 0,6 aA |
| AC³ | 1,4 ± 0,3 aA | 1,7 ± 0,2 aA | 1,8 ± 0,1 aA | 1,5 ± 0,1 aA | 1,3 ± 0,2 aA | 1,5 ± 0,1 aA | 1,7 ± 0,2 aA |
| HAT-C | 0,2 ± 0,0 bA | 0,2 ± 0,0 bcA | 0,3 ± 0,0 cB | 0,3 ± 0,0 bcB | 0,0 ± 0,0 aA | 0,2 ± 0,0 bcB | 0,3 ± 0,0 cA |
| AP-C | 11,9 ± 0,3 aA | 11,9 ± 0,2 aB | 11,9 ± 0,3 aB | 11,6 ± 0,1 aB | 11,8 ± 0,7 aB | 11,2 ± 1,0 aA | 12,4 ± 0,7 aA |
| AF | 0,4 ± 0,0 aA | 0,4 ± 0,0 aB | 0,4 ± 0,0 aB | 0,4 ± 0,0 aB | 0,4 ± 0,0 aA | 0,4 ± 0,0 aA | 0,5 ± 0,0 aA |
| AS | 4,9 ± 0,1 abB | 4,9 ± 0,0 abAB | 4,9 ± 0,4 abB | 5,0 ± 0,2 abB | 4,7 ± 0,3 aA | 4,8 ± 0,4 abA | 5,5 ± 0,3 bA |
| AV | 2,5 ± 0,2 aA | 2,5 ± 0,2 aA | 2,5 ± 0,1 aA | 2,4 ± 0,5 aA | 2,5 ± 0,1 aA | 2,4 ± 0,2 aA | 2,8 ± 0,1 aA |
| AE | 0,0 ± 0,0 aA | 6,4 ± 0,9 fC | 0,3 ± 0,0 cB | 0,2 ± 0,0 bB | 3,2 ± 0,2 eC | 1,6 ± 0,0 dB | 1,6 ± 0,0 dC |
| C | 2,4 ± 0,0 bcA | 2,3 ± 0,1 bcA | 2,6 ± 0,1 bcA | 2,7 ± 0,5 cA | 1,6 ± 0,6 aA | 2,0 ± 0,1 abA | 2,1 ± 0,1 abcA |
| EC | 1,7 ± 0,1 bA | 1,6 ± 0,0 bA | 2,1 ± 0,2 cA | 2,4 ± 0,1 cA | 1,2 ± 0,2 aA | 1,4 ± 0,1 abA | 1,6 ± 0,2 bA |
| PA | 2,9 ± 0,4 bA | 1,4 ± 0,3 aA | 2,2 ± 0,5 abA | 1,6 ± 0,5 aA | 1,8 ± 0,2 aB | 1,2 ± 0,0 aA | 1,2 ± 0,2 aAB |
| GP | 1,3 ± 0,1 bB | 5,7 ± 0,0 eC | 2,3 ± 0,2 cB | 1,3 ± 0,3 bC | 0,7 ± 0,0 aA | 2,7 ± 0,2 dB | 3,0 ± 0,2 dB |
| GT | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,7 ± 0,1 cB | 0,2 ± 0,0 bB | 0,0 ± 0,0 aA | 0,2 ± 0,0 bB |
| F | 16,5 ± 2,0 aA | 5,8 ± 0,8 aA | 12,1 ± 0,9 aA | 11,2 ± 0,3 aA | 11,4 ± 2,1 aA | 10,3 ± 0,9 aA | 12,1 ± 1,0 aA |
| A | 11,8 ± 2,6 abA | 11,8 ± 0,2 abB | 15,3 ± 1,9 bcB | 16,4 ± 0,2 bcC | 13,5 ± 1,4 abcA | 9,9 ± 2,7 aA | 17,0 ± 0,3 cB |
| C-R | 0,9 ± 0,0 aA | 0,9 ± 0,0 aA | 1,0 ± 0,1 aA | 1,0 ± 0,0 aA | 1,0 ± 0,1 aA | 0,9 ± 0,0 aA | 1,0 ± 0,0 aA |
| T-R | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,5 ± 0,0 bA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA |
| T¹ | 19,2 ± 8,1 aA | 30,7 ± 2,1 bAB | 31,2 ± 0,2 bAB | 29,6 ± 0,4 bA | 28,6 ± 1,6 bA | 28,4 ± 2,2 bA | 31,4 ± 2,0 bA |
| T² | 2,0 ± 0,0 abA | 2,0 ± 0,0 abA | 2,0 ± 0,0 abA | 2,0 ± 0,0 abA | 2,1 ± 0,2 abA | 1,9 ± 0,2 aA | 2,3 ± 0,1 bA |

Leyenda igual al anterior.

Contenido de antocianinas glucosiladas, acetiladas, cumariladas y no identificadas. El Cuadro 10, muestra las 14 antocianinas identificadas y cuantificadas mediante HPLC-DAD en los vinos en presencia de TECs. Los compuestos identificados fueron la delfinidina-3-glucósido, cianidina-3-glucósido, petunidina-3-glucósido peonidina-3-glucósido, malvidina-3-glucósido, delfinidina-3-acetil-glucósido, cianidina-3-acetil-glucósido, petunidina-3-acetil-glucósido, peonidina-3-acetil-glucósido, malvidina-3-acetil-glucósido, delfinidina-*p*-cumaril-glucósido, petunidina-*p*-cumaril-glucósido, peonidina-*p*-cumaril-glucósido y malvidina-*p*-cumaril-glucósido, y la suma del resto de antocianinas no identificadas. Entre las antocianinas glucosiladas, acetiladas y cumariladas, la malvidina fue la más abundante, mientras que la delfinidina-*p*-cumaril-glucósido presentó los menores valores durante el estudio.

En general, se observó que algunas antocianinas identificadas presentaron una menor concentración en el último muestreo en la mayoría de los tratamientos. No obstante lo anterior, en ciertos tratamientos las antocianinas delfinidina-3-acetil-glucósido, cianidina-3-acetil-glucósido, petunidina-3-acetil-glucósido, peonidina-3-acetil-glucósido y delfinidina-*p*-cumaril-glucósido no sufrieron variación durante el estudio.

Comparativamente, se observó que en el primer muestreo sólo se evidenció diferencias significativas en el contenido de dos antocianinas. Así se observó que los vinos del tratamiento VT₆ y VT₉ presentaron las mayores concentraciones de cianidina-3-glucósido y cianidina-3-acetil-glucósido, mientras que el tratamiento VT₀ presentó los menores valores.

En el segundo muestreo, se observaron las mayores diferencias entre los tratamientos. Específicamente, los vinos del tratamiento VT₀ presentaron las mayores concentraciones de delfinidina-3-glucósido, malvidina-3-glucósido, malvidina-3-acetil-glucósido, petunidina-*p*-cumaril-glucósido y malvidina-*p*-cumaril-glucósido, mientras que estos mismos vinos presentaron las menores concentraciones de delfinidina-3-acetil-glucósido y cianidina-3-acetil-glucósido. Asimismo, el tratamiento VT₁ presentó las menores concentraciones de cianidina-3-glucósido, petunidina-3-glucósido. Finalmente, los tratamientos VT₃ y VT₄ destacaron por sus relevantes contenidos de cianidina-3-glucósido, petunidina-*p*-cumaril glucósido y malvidina-*p*-cumaril-glucósido.

En el último muestreo, el tratamiento VT₄ presentó la mayor concentración de cianidina-3-glucósido, mientras el vino VT₀ presentó la mayor concentración de delfinidina-3-glucósido, malvidina-3-glucósido y malvidina-*p*-cumaril-glucósido. El tratamiento VT₁ destacó por sus bajas concentraciones de delfinidina-3-glucósido, delfinidina-3-acetil-glucósido, cianidina-3-acetil glucósido y malvidina-*p*-cumaril glucósido. Finalmente, el tratamiento VT₃ presentó la mayor concentración de la cianidina-3-acetil-glucósido con respecto a los demás tratamientos.

Cuadro 10. Perfil de antocianinas en el vino Carménère, por efecto diferentes TECs a los 5, 45 y 90 días de estudio.

| Compuesto | 5 días | | | | | | |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | VT ₀ | VT ₁ | VT ₃ | VT ₄ | VT ₆ | VT ₉ | VT ₁₁ |
| Dp3GI ¹ | 4,6 ± 0,4 aB | 4,5 ± 0,1 aB | 4,5 ± 0,3 aB | 4,2 ± 0,1 aB | 4,1 ± 0,2 aC | 4,2 ± 0,2 aB | 4,2 ± 0,2 aB |
| Cy3GI ¹ | 11,7 ± 0,1 aB | 11,9 ± 0,2 abB | 11,7 ± 0,2 aB | 12,2 ± 0,2 bcB | 12,4 ± 0,1 cB | 12,4 ± 0,1 cB | 12,3 ± 0,2 bcB |
| Pt3GI ¹ | 18,3 ± 0,3 aA | 17,9 ± 0,7 aAB | 17,6 ± 0,3 aA | 17,9 ± 0,4 aA | 18,7 ± 0,1 aA | 18,3 ± 0,7 aA | 18,1 ± 0,3 aAB |
| Po3GI ¹ | 6,0 ± 0,2 aB | 6,4 ± 0,3 aB | 6,7 ± 0,3 aB | 6,2 ± 0,3 aB | 6,2 ± 0,1 aB | 6,4 ± 0,2 aB | 6,4 ± 0,0 aC |
| Mv3GI ¹ | 236,5 ± 3,1aC | 242,3 ± 4,6 aC | 240,0 ± 1,3 aC | 240,0 ± 2,4 aC | 242,7 ± 1,0 aC | 242,9 ± 0,7 aC | 240,3 ± 1,1 aC |
| Dp3acGI ¹ | 1,4 ± 0,0 aB | 1,4 ± 0,0 aB | 1,4 ± 0,0 aA | 1,4 ± 0,0 aA | 1,4 ± 0,1 aA | 1,4 ± 0,0 aA | 1,4 ± 0,0 aA |
| Cy3acGI ¹ | 2,7 ± 0,1 aA | 2,9 ± 0,1 abB | 2,9 ± 0,0 abA | 2,9 ± 0,0 abA | 2,9 ± 0,0 bB | 2,9 ± 0,0 bB | 2,9 ± 0,0 bB |
| Pt3acGI ¹ | 3,1 ± 0,1 aAB | 3,6 ± 0,6 aA | 3,6 ± 0,4 aA | 3,9 ± 0,6 aB | 3,9 ± 0,8 aB | 3,7 ± 0,5 aB | 4,2 ± 0,1 aB |
| Po3acGI ¹ | 2,2 ± 0,0 aB | 2,3 ± 0,0 aB | 2,3 ± 0,1 aB | 2,2 ± 0,0 aB | 1,9 ± 0,5 aA | 2,3 ± 0,0 aA | 2,0 ± 0,6 aA |
| Mv3acGI ¹ | 30,8 ± 0,4 aC | 31,5 ± 0,6 aC | 31,5 ± 0,2 aC | 31,1 ± 0,3 aC | 31,1 ± 0,7 aB | 31,5 ± 0,1 aC | 31,2 ± 1,1 aC |
| DppcGI ¹ | 1,1 ± 0,0 aA | 1,1 ± 0,0 aA | 1,1 ± 0,0 aA | 1,1 ± 0,0 aA | 1,1 ± 0,0 aA | 1,1 ± 0,0 aA | 1,1 ± 0,0 aA |
| PtpcGI ¹ | 1,5 ± 0,0 aC | 1,5 ± 0,0 aB | 1,5 ± 0,0 aC | 1,5 ± 0,0 aC | 1,5 ± 0,0 aB | 1,5 ± 0,0 aC | 1,5 ± 0,0 aB |
| PopcGI ¹ | 1,6 ± 0,0 aA | 1,7 ± 0,0 aC | 1,6 ± 0,0 aC | 1,6 ± 0,0 aC | 1,7 ± 0,0 aB | 1,7 ± 0,0 aC | 1,6 ± 0,0 aA |
| MvpcGI ¹ | 17,7 ± 0,2 aC | 18,1 ± 0,3 aC | 17,9 ± 0,2 aC | 17,9 ± 0,2 aC | 18,1 ± 0,1 aC | 18,1 ± 0,1 aC | 18,0 ± 0,1 aC |
| ANI ¹ | 20,3 ± 3,4 aA | 21,4 ± 2,3 aB | 21,9 ± 1,9 aB | 20,9 ± 2,3 aB | 20,6 ± 0,6 aB | 20,8 ± 1,3 aB | 20,8 ± 1,3 aB |

Promedios ± desviación estándar. Letras distintas en una misma fila indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Letras distintas en una misma columna indican diferencia estadísticamente significativa en el tiempo de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Dp3GI, delfinidina-3-glucósido; Cy3GI, ciadinina-3-glucósido; Pt3GI, petunidina-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; Mv3acGI, malvidina-3-acetil-glucósido; DppcGI, delfinidina-*p*-cumaril-glucósido; PtpcGI, petunidina-*p*-cumaril-glucósido; PopcGI, peonidina-*p*-cumaril-glucósido; MvpcGI, malvidina-*p*-cumaril-glucósido. Expresado en ¹ mg equivalente de malvidina -3- glucósido/L.

(Continúa)

Cuadro 10. (Continuación).

| Compuesto | 45 días | | | | | | |
|----------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | VTo | VT ₁ | VT ₃ | VT ₄ | VT ₆ | VT ₉ | VT ₁₁ |
| Dp3G1¹ | 2,8 ± 0,1 dA | 2,3 ± 0,1 cA | 2,2 ± 0,1 bcA | 2,3 ± 0,2 cA | 2,0 ± 0,1 abA | 2,1 ± 0,1 abcA | 1,9 ± 0,1 aA |
| Cy3G1¹ | 12,2 ± 0,2 abC | 11,7 ± 0,1 aB | 12,6 ± 0,2 bC | 12,3 ± 0,3 bB | 12,0 ± 0,3 abB | 12,3 ± 0,0 abB | 12,5 ± 0,1 bB |
| Pt3G1¹ | 17,7 ± 0,3 abA | 17,0 ± 0,2 aA | 18,1 ± 0,2 bAB | 17,5 ± 0,6 abA | 17,2 ± 0,1 abA | 17,5 ± 0,3 abA | 17,7 ± 0,3 abA |
| Po3G1¹ | 5,8 ± 0,1 aAB | 5,4 ± 0,3 aA | 5,5 ± 0,1 aA | 5,5 ± 0,1 aA | 5,4 ± 0,4 aA | 5,5 ± 0,3 aA | 5,9 ± 0,0 aB |
| Mv3G1¹ | 219,1 ± 0,4 dB | 205,1 ± 0,9 abB | 210,1 ± 2,2 cB | 210,8 ± 1,7 cB | 200,9 ± 2,8 aB | 206,5 ± 0,8 bcB | 206,3 ± 2,1 bcB |
| Dp3acG1¹ | 1,5 ± 0,0 aC | 1,5 ± 0,0 abC | 1,6 ± 0,0 bcA | 1,6 ± 0,0 bcB | 1,6 ± 0,0 abcB | 1,6 ± 0,0 abcB | 1,7 ± 0,0 cB |
| Cy3acG1¹ | 2,7 ± 0,0 aA | 2,7 ± 0,0 aA | 2,8 ± 0,0 bA | 2,8 ± 0,1 abA | 2,8 ± 0,0 bA | 2,8 ± 0,0 bA | 2,8 ± 0,0 bAB |
| Pt3acG1¹ | 3,1 ± 0,2 aB | 3,2 ± 0,6 aA | 3,5 ± 0,5 aA | 3,3 ± 0,5 aAB | 3,3 ± 0,3 aAB | 3,3 ± 0,5 aAB | 3,2 ± 0,6 aA |
| Po3acG1¹ | 1,6 ± 0,0 aA | 2,0 ± 0,4 aB | 1,4 ± 0,2 aA | 1,5 ± 0,0 aA | 1,5 ± 0,0 aA | 2,0 ± 0,4 aA | 1,7 ± 0,4 aA |
| Mv3acG1¹ | 27,7 ± 0,1 bB | 27,5 ± 1,2 bB | 26,4 ± 0,3 abB | 26,5 ± 0,5 abB | 25,1 ± 0,3 aA | 27,2 ± 1,2 abB | 26,3 ± 1,1 abB |
| DppcG1¹ | 1,0 ± 0,0 aA | 1,0 ± 0,0 aA | 1,0 ± 0,0 aA | 1,0 ± 0,0 aA | 1,0 ± 0,0 aA | 1,0 ± 0,0 aA | 1,0 ± 0,0 aA |
| PtpcG1¹ | 1,4 ± 0,0 bB | 1,3 ± 0,0 aA | 1,4 ± 0,0 bB | 1,4 ± 0,0 bB | 1,3 ± 0,0 aA | 1,3 ± 0,0 aB | 1,3 ± 0,0 aA |
| PopcG1¹ | 1,4 ± 0,0 aA | 1,4 ± 0,0 aB | 1,5 ± 0,0 aB | 1,4 ± 0,0 aB | 1,3 ± 0,0 aA | 1,4 ± 0,0 aB | 1,4 ± 0,0 aA |
| MvpcG1¹ | 14,9 ± 0,3 bB | 13,7 ± 0,1 aB | 14,7 ± 0,1 bB | 14,6 ± 0,3 bB | 13,3 ± 0,3 aB | 13,9 ± 0,2 aB | 13,9 ± 0,3 aB |
| ANI¹ | 16,8 ± 1,0 aA | 17,9 ± 1,6 aAB | 17,1 ± 1,3 aA | 16,5 ± 0,9 aA | 14,4 ± 3,1 aA | 17,6 ± 1,9 aAB | 17,3 ± 1,9 aAB |

Leyenda igual al anterior.

(Continúa)

Cuadro 10. (Continuación).

| Compuesto | 90 días | | | | | | |
|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | VT ₀ | VT ₁ | VT ₃ | VT ₄ | VT ₆ | VT ₉ | VT ₁₁ |
| Dp3GI¹ | 3,1 ± 0,0 bA | 2,5 ± 0,2 aA | 2,5 ± 0,1 aA | 2,3 ± 0,2 aA | 2,5 ± 0,2 aB | 2,3 ± 0,3 aA | 2,3 ± 0,1 aA |
| Cy3GI¹ | 10,3 ± 0,1 abA | 10,2 ± 0,3 abA | 10,1 ± 0,1 aA | 10,6 ± 0,3bA | 10,2 ± 0,1 abA | 10,2 ± 0,1 abA | 10,5 ± 0,1 abA |
| Pt3GI¹ | 16,5 ± 2,4 aA | 18,5 ± 0,6 aB | 18,6 ± 0,2 aB | 19,0 ± 0,8 aA | 16,2 ± 2,0 aA | 17,1 ± 2,0 aA | 18,7 ± 0,4 aB |
| Po3GI¹ | 5,5 ± 0,2 aA | 5,4 ± 0,0 aA | 5,2 ± 0, 2 aA | 5,4 ± 0,0 aA | 5,3 ± 0,0 aA | 5,4 ± 0,1 aA | 5,4 ± 0,0 aA |
| Mv3GI¹ | 194,3 ± 3,5 bA | 187,5 ± 4,7 abA | 182,8 ± 3,8 aA | 186,9 ± 1,7 abA | 187,0 ± 2,1 abA | 184,0 ± 3,9 aA | 186,2 ± 0,2 abA |
| Dp3acGI¹ | 1,3 ± 0,0 aA | 1,2 ± 0,0 aA | 1,4 ± 0,0 bA | 1,5 ± 0,0 bA | 1,4 ± 0,0 bA | 1,5 ± 0,0 bA | 1,5 ± 0,0 bA |
| Cy3acGI¹ | 2,8 ± 0,2 aA | 2,9 ± 0,0 aB | 3,6 ± 0,1 bB | 2,8 ± 0,0 aA | 2,7 ± 0,0 aA | 2,7 ± 0,1 aA | 2,8 ± 0,0 aA |
| Pt3acGI¹ | 2,7 ± 0,1 aA | 2,8 ± 0,2 aA | 2,7 ± 0,0 aA | 2,7 ± 0,0 aA | 2,7 ± 0,0 aA | 2,7 ± 0,0 aA | 2,7 ± 0,0 aA |
| Po3acGI¹ | 1,6 ± 0,3 aA | 1,3 ± 0,0 aA | 1,8 ± 0,4 aAB | 1,5 ± 0,2 aA | 2,0 ± 0,1 aA | 1,8 ± 0,4 aA | 1,6 ± 0,3 aA |
| Mv3acGI¹ | 24,4 ± 0,8 aA | 22,9 ± 0,7 aA | 23,9 ± 1,3 aA | 22,8 ± 0,2 aA | 25,1 ± 0,4 aA | 23,9 ± 1,0 aA | 23,3 ± 1,0 aA |
| DppcGI¹ | 1,1 ± 0,0 aA | 1,1 ± 0,0 aA | 1,1 ± 0,0 aA | 1,1 ± 0,0 aA | 1,1 ± 0,0 aA | 1,1 ± 0,0 aA | 1,1 ± 0,0 aA |
| PtpcGI¹ | 1,3 ± 0,0 aA | 1,3 ± 0,1 aA | 1,2 ± 0,0 aA | 1,2 ± 0,0 aA | 1,2 ± 0,0 aA | 1,2 ± 0,0 aA | 1,2 ± 0,0 aA |
| PopcGI¹ | 1,3 ± 0,0 aA | 1,3 ± 0,0 aA | 1,3 ± 0,0 aA | 1,3 ± 0,0 aA | 1,3 ± 0,0 aA | 1,3 ± 0,0 aA | 1,3 ± 0,0 aA |
| MvpcGI¹ | 13,3 ± 0,1 bA | 12,5 ± 0,5 aA | 12,3 ± 0,3 aA | 12,6 ± 0,0 abA | 12,6 ± 0,1 abA | 12,2 ± 0,3 aA | 12,4 ± 0,0 aA |
| ANI¹ | 15,3 ± 0,7 aA | 14,8 ± 0,3 aA | 16,1 ± 1,4 aA | 15,6 ± 0,8 aA | 17,2 ± 0,4 aAB | 16,3 ± 1,3 aA | 16,2 ± 1,2 aA |

Leyenda igual al anterior

Análisis sensorial de los vinos. En la Figura 7, se muestran las curvas de dominancia temporal para las sesiones de astringencia y amargor, para cada uno de los vinos mezclados con TECs evaluados por el panel de degustadores. Estas curvas fueron obtenidas a partir del uso del método de DTS. En general, se observa que para todos los tratamientos, el tiempo de aparición de la astringencia estuvo entre los 15 a 20 segundos (Cuadro 11 y Figura 7). Comparativamente, no se observaron diferencias entre los distintos tratamientos en cada uno de los tres muestreos. Por su parte, el tiempo de duración de la dominancia de la astringencia y el porcentaje de dominancia de la astringencia aumentaron significativamente en la mayoría de los vinos con TECs hacia el final del estudio, mientras que en los tratamientos VT₉ y VT₁₁ la dominancia significativa para este atributo disminuyó.

Cuadro 11. Tiempo de aparición (T) y duración (D) de la astringencia.

| Tiempo de aparición de astringencia (T) | | | |
|--|------------------|-----------------|-----------------|
| | 5 días | 45 días | 90 días |
| VT₀ | 17,8 ± 2,6 aA | 21,8 ± 2,6 aA | 16,5 ± 2,6 Aa |
| VT₁ | 21,1 ± 2,6 aA | 20,5 ± 2,6 aA | 14,4 ± 2,6 Aa |
| VT₃ | 15,0 ± 2,6 aA | 16,7 ± 2,6 aA | 16,1 ± 2,6 aA |
| VT₄ | 15,6 ± 2,6 aA | 19,0 ± 2,6 aA | 17,0 ± 2,6 Aa |
| VT₆ | 16,8 ± 2,6 aA | 17,0 ± 2,6 aA | 18,3 ± 2,6 Aa |
| VT₉ | 15,5 ± 2,6 aA | 19,9 ± 2,6 aA | 18,1 ± 2,6 aA |
| VT₁₁ | 14,5 ± 2,6 aA | 22,2 ± 2,6 aA | 15,9 ± 2,6 Aa |
| Promedio (s) | 16,6 | 19,5 | 16,6 |
| Tiempo de duración de la dominancia de astringencia (D) | | | |
| VT₀ | 23,9 ± 5,1 abA | 26,5 ± 5,1 abA | 20,8 ± 5,1 abA |
| VT₁ | 17,9 ± 5,1 aA | 27,5 ± 5,1 abAB | 29,3 ± 5,1 abB |
| VT₃ | 18,0 ± 5,1 aA | 29,7 ± 5,1 bB | 24,2 ± 5,1 abAB |
| VT₄ | 18,0 cd ± 5,1 aA | 29,0 ± 5,1 abAB | 24,5 ± 5,1 abAB |
| VT₆ | 17,9 d ± 5,1 aA | 18,9 ± 5,1 aA | 22,8 ± 5,1 abAB |
| VT₉ | 25,3 ± 5,1 abAB | 18,4 ± 5,1 aA | 20,8 ± 5,1 abA |
| VT₁₁ | 26,3 ± 5,1 abA | 28,0 ± 5,1 abA | 25,6 ± 5,1 abA |
| Promedio (s) | 21,0 | 25,4 | 24,0 |

Promedios ± desviación estándar. Letras minúsculas distintas en una misma columna indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Las letras mayúsculas distintas dentro de una misma fila indican diferencia significativas en el tiempo de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$).

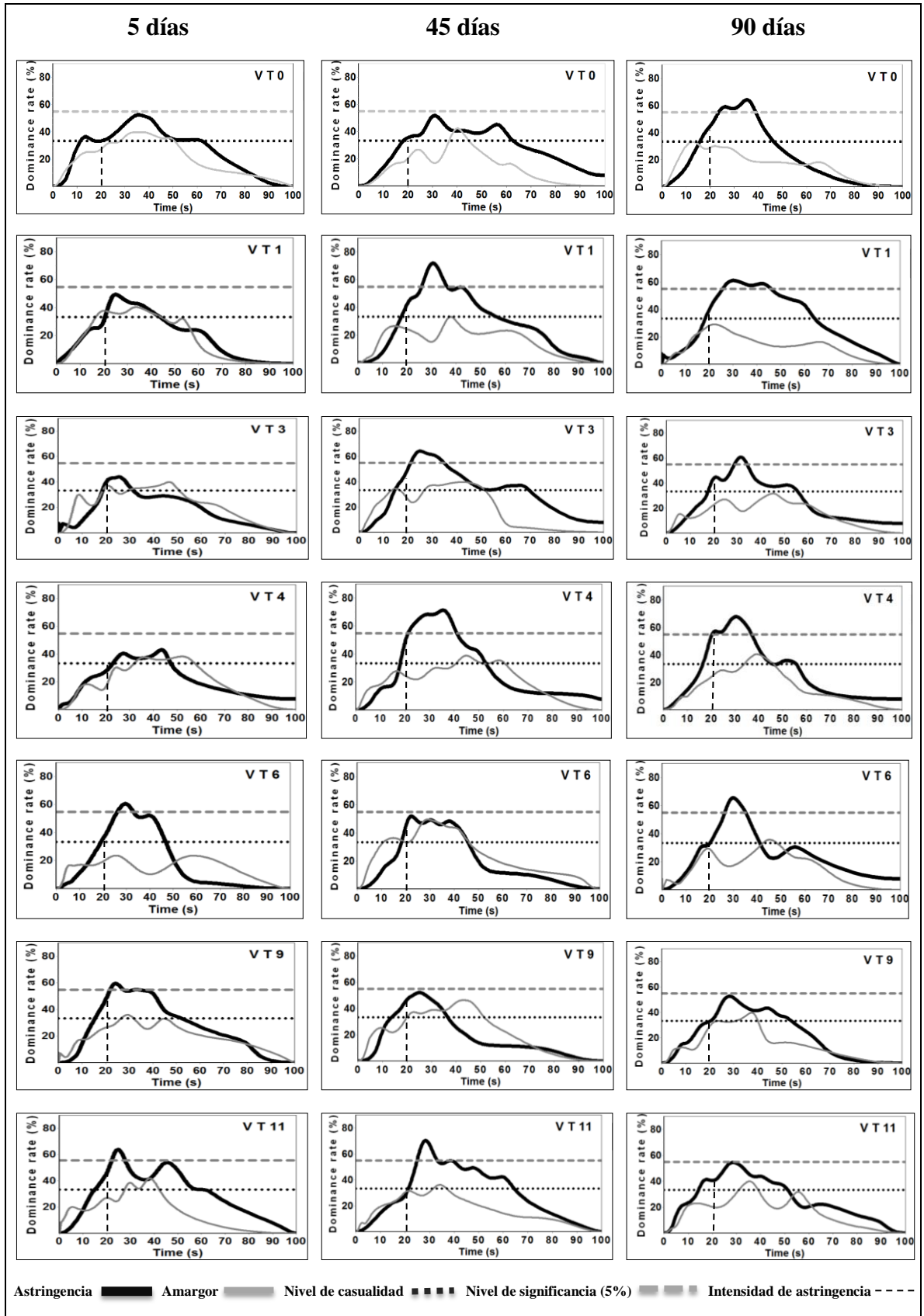


Figura 7. Perfil temporal de los vinos en presencia de los distintos TECs.

A pesar que en el tercer muestreo no hubo diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos, respecto al tiempo de duración de la dominancia de la astringencia (D) (Cuadro 10), se observa un porcentaje de dominancia significativamente mayor para el vino VT₄ con respecto a los demás tratamientos (Figura 7). En el Cuadro 10, se muestra que el panel discriminó una diferencia en la duración de dominancia de astringencia del VT₁ entre el primer muestreo y el tercer muestreo, mientras que VT₃ mostró diferencias significativas entre los dos primeros muestreo en el mismo parámetro. Comparativamente, no se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos en el tercer muestreo, mientras que en el segundo muestreo VT₃ fue diferente a VT₆ y VT₉. Por otra parte, en la Figura 7 se muestra que no se encontró dominancia significativa del amargor durante el tiempo del estudio.

Por otro lado, la intensidad de astringencia fue determinada a los 20 segundos de la evaluación según el método descriptivo (Figura 7 y Cuadro 12). No se observaron diferencias significativas entre los distintos tratamientos en cada uno de los muestreos. Asimismo, el panel sensorial no evidenció ninguna diferencia estadísticamente significativa de la intensidad de astringencia durante las tres fechas del ensayo.

Cuadro 12. Intensidad de astringencia de los vinos en presencia de TECs.

| Intensidad de astringencia | | | |
|-----------------------------------|---------------|----------------|----------------|
| | 5 días | 45 días | 90 días |
| VT₀ | 9,8 ± 2,9 aA | 10,3 ± 3,4 aA | 8,9 ± 3,0 aA |
| VT₁ | 8,2 ± 3,0 aA | 10,9 ± 4,1 aA | 10,2 ± 2,8 aA |
| VT₃ | 7,8 ± 3,2 aA | 9,5 ± 3,4 aA | 9,6 ± 4,1 aA |
| VT₄ | 9,2 ± 2,6 aA | 10,1 ± 3,3 aA | 8,9 ± 3,4 aA |
| VT₆ | 9,3 ± 2,8 aA | 9,5 ± 3,9 aA | 8,7 ± 4,5 aA |
| VT₉ | 9,4 ± 2,6 aA | 9,9 ± 3,9 aA | 8,9 ± 4,4 aA |
| VT₁₁ | 9,6 ± 2,5 aA | 9,3 ± 2,3 aA | 8,8 ± 3,7 Aa |

Promedios ± desviación estándar. Letras minúsculas distintas en una misma columna indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Las letras mayúsculas distintas dentro de una misma fila indican diferencia significativas de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$).

DISCUSIÓN

Los polifenoles corresponden a metabolitos secundarios de amplia distribución en el Reino Vegetal (Díaz-García et al., 2013; Gómez et al., 2014). En el caso del vino, los compuestos fenólicos provienen principalmente de las semillas y hollejos. Uno de los grupos de alta relevancia corresponde a los taninos, los cuales se clasifican en condensados e hidrolizables. Los taninos condensados o proantocianidinas provienen esencialmente de la uva vinífera, mientras que los taninos hidrolizables son extraídos desde la madera durante de la crianza de los vinos (Malacarne et al., 2016). Ambos polifenoles se han relacionado con diversas propiedades químicas y sensoriales del vino, tales como, el color (Figueiredo-González et al. 2013), aroma, amargor y astringencia (Ferrer-Gallego et al., 2011; Obreque-Slier et al., 2010). Actualmente, diversos proveedores ofrecen una amplia variedad de taninos enológicos comerciales (TECs), los cuales corresponden a sustancias de origen vegetal ricas en compuestos polifenólicos derivados de una misma especie botánica o mezclas de varias especies (Malacarne, 2016; Obreque-Slier et al., 2009). A pesar de la importancia de estos productos comerciales para la industria enológica, limitada información existe acerca de su composición y del efecto sobre las propiedades químicas y sensoriales de los vinos.

En el presente estudio se caracterizaron 11 TECs de origen vegetal, procedentes de la madera de roble (9) y de semilla y piel de uva (2). Para ello, se prepararon soluciones hidroalcohólicas enriquecidas con los distintos TECs, las cuales fueron posteriormente caracterizadas mediante técnicas espectrofotométricas y de HPLC-DAD. En cuanto a los fenoles totales, se observó que la concentración varió entre 185,4 (T₁₁) y 1199,4 (T₈) mg EAG/g TEC. Por su parte el contenido de taninos totales alcanzó valores entre 402,5 y 2559,8 mg EE/g TECs. Los valores de ambos parámetros superan sustancialmente a lo reportado previamente en pieles y semillas de uva vinífera. En el caso de las pieles de uva se han detectado concentraciones de fenoles y taninos totales de 5-15 mg EAG/g y 5-20 mg taninos totales/g, respectivamente, mientras que en semillas de uva alcanzan valores de 10-30 mg EAG/g y 10-60 mg taninos totales/g, respectivamente (Canales et al., 2005; Obreque Slier et al., 2010, 2012, 2013). No obstante lo anterior, el contenido promedio de polifenoles y taninos totales coincidió con los observado en estudios previos realizados en otros TECs (Obreque-Slier et al., 2009; Bautista-Ortín et al., 2014).

Comparativamente, se observó que cuatro de los TECs estudiados (T₅, T₇, T₈ y T₁₀) presentaron las concentraciones más altas de fenoles y taninos totales. Además, los TECs T₇ y T₈ presentaron los mayores valores de capacidad antioxidante. Estos resultados demuestran que algunos TECs de origen de “roble” (T₁, T₂ y T₅-T₁₁) presentaron un potencial fenólico mayor que sus símiles de origen de uva (T₃ y T₄), lo que probablemente estaría relacionado con la disponibilidad de estos compuestos en ambas matrices, ya que se ha observado que las matrices provenientes de la madera son más abundantes en estos compuestos que aquellas provenientes de la uva vinífera. No obstante lo anterior, se observó que algunos TECs de origen de roble presentaron valores de fenoles totales (T₁₁), taninos totales y capacidad antioxidante (T₁ y T₂) incluso más bajos que aquellos provenientes de “uva”, lo cual podría estar relacionado con diferentes factores, tales como,

métodos de extracción y características de la materia prima, lo cual afectaría la composición diferencial de los TECs de origen de roble.

Por otro lado, diversos autores han mencionado que las semillas y hollejos de uva poseen cantidades importantes de monómeros, oligómeros y polímeros de flavan-3-oles, mientras que las maderas usadas durante la crianza serían pobres en estos compuestos (Cadaña et al., 1998). Sin embargo, estas últimas matrices serían ricas en elagitaninos, mientras que las semillas y hollejos de uvas no evidenciarían la presencia de estos compuestos (Zhentian et al., 1999; Chira y Teissedre, 2013; Barros et al., 2014). Ambas observaciones serían fuertemente respaldadas por los resultados de este estudio, donde se muestra que los TECs de origen de madera presentaron concentraciones significativamente menores de las distintas fracciones de proantocianidinas, mientras que los TECs de origen de uva presentaron cantidades insignificantes de elagitaninos. Del mismo modo, se observó que los valores de las fracciones de proantocianidinas superan significativamente lo descrito en pieles y semillas de uva vinífera. En el caso de las pieles de uva se han detectado concentraciones de fracción mono, oligo y polimérica de 0,30, 0,10 y 0,04 mg/g de proantocianidina, respectivamente (Rinaldi et al., 2014), mientras que en el contenido de estos compuestos en semillas de uva alcanza valores de 3,2; 8,5 y 9,5 mg/g, respectivamente (Obreque et al., 2012). En el caso de las fracciones de proantocianidinas, es importante observar que el T₄, presentó las mayores concentraciones de las distintas fracciones (mono, oligo y polímera de flavan-3-oles). Esta observación estaría estrechamente relacionada con las mayores cantidades de estas fracciones observadas en semillas con respecto a las pieles de uva vinífera descrita en estudios previos (Obreque-Slier et al 2012; Rinaldi et al., 2014; Kyraleou et al., 2016). Es importante señalar que de acuerdo al análisis de HPLC-DAD, los TECs de origen de “uva” presentaron los contenidos mayores de los monómeros de (+)-catequina y (-)-epicatequina, mientras que el T₄ presentó las concentraciones más altas de otras proantocianidinas identificadas y cuantificadas mediante HPLC-DAD. Esta última observación respaldaría la idea de la importancia de estos TECs de origen de “uva” como fuente relevante de polifenoles proantocianidínicos.

En el caso de los elagitaninos, algunos TECs de este estudio evidenciaron una concentración significativamente mayor que lo reportado en maderas de roble (1-25,8 mg/g) (Klumpers, 1993; Cadaña et al., 1998). En el caso de los elagitaninos, se observó que los TECs T₈ y T₁₀ presentaron las concentraciones más altas de este parámetro. Es interesante observar la gran variabilidad del contenido de elagitaninos en los TECs de origen de “roble” (entre 8,5 y 66,3 mg EAE/g TEC), lo cual estaría estrechamente relacionado con los métodos de extracción y características del material que originalmente fue utilizado para la elaboración de estos productos (Peng et al., 1991; Zhentian. et al, 1999; Hartzfeld et al., 2002).

Asimismo, se observó que los TECs T₅, T₈ y T₁₀, presentaron las mayores concentraciones de ácido elágico, mientras los TECs T₁ y T₂, presentaron los mayores contenidos de elagitaninos, ambos detectados como fenoles de bajo peso molecular por HPLC-DAD. Este significativo contenido de ácido elágico en los TECs señalados, es coherente con la concentración de elagitaninos totales determinados previa hidrólisis ácida y posterior cuantificación por HPLC-DAD. Sin embargo, no existiría una relación en la determinación del contenido de elagitaninos por ambas metodologías. Es muy probable que estas diferencias se relacionen con que el método de Chira y Teissedre (2013) utiliza una hidrólisis en un medio fuertemente ácido (Chira y Teissedre, 2013), mientras que en la

evaluación por HPLC-DAD se realiza una extracción líquido-líquido desde los distintas soluciones enriquecidas con TECs. Así, en el primero se cuantificaría tanto al ácido elágico en su estado libre como aquel que deriva de la hidrólisis en medio ácido de los elagitaninos, mientras que en el método de HPLC-DAD se cuantificaría independientemente el ácido elágico y sus derivados, los cuales presentan el mismo espectro de absorción pero distinto tiempo de retención, debido a un mayor peso molecular o esterificaciones, que modificarían la polaridad del compuesto. De hecho es interesante mencionar que de acuerdo al método sin hidrólisis, el TEC T₈ no presenta elagitaninos, pero si una importante concentración de ácido elágico, mientras que con el método con hidrólisis este TEC presentó la mayor concentración de elagitaninos. Finalmente, es relevante indicar que estos mismos TECs (T₅, T₇, T₈ y T₁₀) presentaron las mayores concentraciones de ácido gálico y galotaninos. Ambos compuestos están presentes de forma importante en la madera de roble (y en el caso del ácido gálico también en la uva vinífera) y diversos estudios reportan que afectarían algunos aspectos sensoriales relacionados con el amargor y la astringencia (Bautista-Ortín et al., 2014).

Posteriormente, se procedió a realizar una evaluación sensorial para determinar la intensidad de astringencia de estas soluciones de TECs. Según el panel de degustadores, los TECs T₄, T₈ y T₁₀ fueron evaluados como más astringentes, mientras que los TECs T₁, T₆ y T₉ fueron distinguidos como los menos astringentes. Es interesante mencionar que los TECs descritos como más astringentes presentaron las mayores concentraciones (T₈ y T₁₀) de fenoles, taninos y elagitaninos totales. En el caso del TEC T₄ destacó por sus altas concentraciones de las fracciones mono, oligo y polimérica. Ambas observaciones indicarían que la intensidad de astringencia no estaría correspondida exclusivamente con la presencia de proantocianidinas, sino que los polifenoles no flavonoides tendrían un rol de alta relevancia en esta percepción.

Luego de realizar una caracterización química y sensorial de los distintos TECs utilizados en este estudio, se procedió a evaluar el efecto de algunos productos enológicos comerciales en las características de un vino. Para ello, se seleccionaron 6 de los TECs los cuales habían demostrado poseer características químicas evidentemente distintas entre ellos (T₃ y T₄ corresponden a TECs de origen de uva, mientras que T₁, T₆, T₉ y T₁₁ de origen de madera). Además, de acuerdo a los resultados de la evaluación sensorial, se seleccionaron estos TECs por su baja (T₁, T₆, T₉ y T₁₁) y alta astringencia (T₃ y T₄). Luego de la adición de los TECs a los vinos, se procedió a realizar un seguimiento durante 90 días en tres fechas de muestreo, enfatizando en las diferencias observadas en cada muestreo para cada uno de los vinos enriquecidos con un TEC específico. El vino de la variedad Carménère utilizado en este estudio, presentó valores de pH, acidez total y volátil, grado alcohólico, azúcares reductores, anhídrido sulfuroso libre y total que se encuentran dentro de los rangos de un vino tinto comercial de similares características, es decir, químicamente estable (Pineda et al., 2012; Chira et al., 2011; Fracassetti et al., 2016; García-Guzmán et al., 2015).

Inicialmente, se evaluaron distintas variables espectrofotométricas, es decir, fenoles, taninos, antocianos y elagitaninos totales, capacidad antioxidante y fracción mono, oligo y polimérica de proantocianidinas, intensidad colorante y matiz. Los resultados de éstos parámetros están en concordancia con los observados en estudios previos (García-Guzmán

et al., 2015; Zúñiga, et al., 2014; Chira et al. 2011, Bimpilas et al., 2016; Fanzone et al., 2012; Michel et al., 2016). Específicamente, se ha reportado que los vinos tintos alcanzarían concentraciones de 834-2808 mg EAG/L de fenoles totales, 290-2090 mg/L de taninos totales.

Es importante señalar que en general, se observó una disminución significativa o invariabilidad de estos parámetros entre el primer y último muestreo, con excepción del matiz de los vinos, el cual aumentó progresivamente en el último muestreo, lo que indicaría un aumento de la componente amarilla y/o disminución de la componente roja, lo cual no contribuiría a la estabilización de color. Además, la fracción oligomérica de los flavan-3-oles presentó un aumento paulatino hacia el final del estudio en la mayoría de los tratamientos. Del mismo modo, es interesante notar que la adición de los TECs a los distintos vinos provocó una disminución mayor de fenoles y antocianos totales entre el primer y tercer muestreo. Así, en el vino sin TECs, el contenido de fenoles y antocianos totales disminuyó en promedio un 7% y 15% durante el estudio, respectivamente, mientras que en los vinos con adición de TECs decreció en promedio un 14% y 17,5%, respectivamente. Contrariamente, en el caso de los taninos totales y capacidad antioxidante, se observó que la adición de los TECs al vino provocó una amortiguación de la disminución de ambos parámetros. Más aún, en el caso de los taninos totales la mitad de los vinos enriquecidos con TECs presentaron concentraciones mayores de estos compuestos hacia el final del estudio, mientras que el vino sin TECs presentó una disminución de taninos totales cercana al 64%. Las observaciones descritas anteriormente indicarían que la adición de TECs a los vinos provocó cambios fenólicos en ellos, los cuales están relacionados con reacciones de polimerización y/o copigmentación entre los distintos polifenoles que les otorgaría una mayor estabilización y disponibilidad en el tiempo (González-Manzano et al., 2009; Kunsági-Máté et al., 2005). Contrariamente, la adición de estos TECs a los vinos auspiciaría la generación de polímeros insolubles que podrían precipitar o aumentar su capacidad de oxidarse, lo que generaría una disminución en los parámetros mencionados anteriormente (Zamora, 2003; Hidalgo, 2003).

Al comparar el contenido de los distintos parámetros mencionados anteriormente, se observó que los vinos enriquecidos con los distintos TECs presentaron concentraciones significativamente distintas de los distintos parámetros analizados, con respecto al vino control. Específicamente, se observó que los vinos enriquecidos con TECs provenientes de la uva no evidenciaron la presencia de elagitaninos, debido a que éstos compuestos se encuentran disponibles principalmente en los TECs provenientes de la madera (Michel et al., 2016; Chira y Teissedre, 2013; Barros et al., 2014). Asimismo, se observó que los vinos con adición de TECs provenientes de la semilla de uva presentaron los valores más bajos de antocianos totales y capacidad antioxidante en dos muestreos. En el caso de los vinos adicionados con TECs de origen de madera, se demostró que el VT₁ presentó los mayores contenidos de fenoles totales y matiz, mientras que el VT₆ presentó el mayor contenido de taninos totales durante todo el estudio. Por su parte el VT₉ destacó por menor valor de capacidad antioxidante en todos los muestreos. Es interesante notar que el vino control presentó los mayores valores de antocianos totales e intensidad colorante en los 3 muestreos. Esta observación podría explicarse por la unión de éstos con polifenoles otorgados por los TECs, lo que haría disminuir los antocianos libres en los vinos enriquecidos con TECs (González-Manzano et al., 2009; Bimpilas et al., 2016).

Estas observaciones demostrarían que la aplicación de un TEC en específico afectaría amplificando o reduciendo algunas propiedades espectrofométricas particulares de los vinos. Así, el uso de los TECs no garantizaría un efecto generalizado de las propiedades polifenólicas del vino. Esta observación sería respaldada por los resultados de las fracciones mono, oligo y poliméricas de las proantocianidinas, pues ningún tratamiento destacó por sus altas concentraciones con respecto al resto de los tratamientos durante el estudio. No obstante lo anterior, al observar los resultados de solo dos muestreos, se reporta que VT₄ presentó las mayores concentraciones de fracción mono y polimérica, mientras que VT₉ y VT₁₁ mostraron los mayores contenidos de las fracciones oligoméricas. En la fracción polimérica, se observó que los vinos enriquecidos con TECs provenientes de uva (VT₃ y VT₄) destacaron por sus altas concentraciones de polímeros de flavan-3-oles. Es importante mencionar que estas fracciones provienen principalmente de la uva vinífera (Barros et al., 2014), pues tal como se observó al caracterizar los TECs en medio hidroalcohólico, se observó que aquellos provenientes de la madera presentaron concentraciones bajísimos de estas fracciones (Malacarne et al., 2016). No obstante, los resultados reportados en los vinos del estudio demostrarían que a pesar del limitado aporte cuantitativo de estos TECs a estas fracciones, estos productos comerciales serían de alta relevancia en el aumento de algunas fracciones flavánicas en los vinos. Así, se observó que en dos muestreos, dos vinos enriquecidos con TECs de origen de madera (VT₉ y VT₁₁) presentaron concentraciones significativas de fracción oligomérica, lo cual podría indicar que ambos TECs favorecerían este tipo de polimerización. Sin embargo, este probable efecto estaría limitado por el aumento sostenido del grado de polimerización de los taninos, pues se observó que estos TECs no presentaron las mayores concentraciones de la fracción polimérica (Echeverry et al., 2005). En este último caso, los vinos adicionados con T₃ y T₄ presentaron los más altos valores de esta fracción, lo que indicaría que estos productos comerciales favorecerían a la generación de polímeros de flavanol de mayor tamaño. Las observaciones descritas con respecto a las distintas fracciones serían de alta relevancia pues se ha observado que un mayor grado de polimerización de los flavanoles provocaría una disminución en la astringencia y amargor de los vinos (Chira et al., 2011; Chira et al., 2015; Ma et al., 2014; Rinaldi et al., 2014).

En el caso de los fenoles de bajo peso molecular identificados por HPLC-DAD se observaron modificaciones puntuales en la concentración de algunos polifenoles entre el primer y tercer muestreo. En general, se observó que con la adición de algunos TECs (por ejemplo VT₁, VT₃ y VT₄) la concentración de ciertos ácidos fenólicos (por ejemplo el ácido *p*-cumárico, ferúlico y siríngico), los galatos de procianidina y las astilbinas aumentó durante el estudio. Contrariamente, se observó que la adición de ciertos TECs provocaron un decrecimiento en el contenido de algunos polifenoles, específicamente, (+)-catequina, (-)-epicatequina, triptofol y *trans*-resveratrol. Es interesante notar que la adición de los TECs utilizados en este estudio, provocaron la desaparición del *trans*-resveratrol en el último muestreo. Ambos comportamientos estarían muy probablemente relacionados con los compuestos de bajo peso molecular que originalmente poseían estos TECs, los cuales enriquecieron fenólicamente a estos vinos. Por su parte, la disminución de ciertos polifenoles podría estar asociado a reacciones entre estos compuestos que generarían polímeros más sensibles a condiciones de precipitación u oxidación en el tiempo (Michel et al., 2016; Revilla y González-San José, 2000; Figueiredo-González et al., 2014; Del Barrio-Galán et al., 2015).

Al comparar el efecto de los distintos TECs sobre la composición pormenorizada de polifenoles de bajo peso molecular en los vinos, se observó que el vino con TECs T₄ presentó concentraciones significativas de (+)-catequina y (-)-epicatequina durante todo el estudio, mientras que el VT₁₁ presentó los mayores contenidos de astilbinas. Ahora bien, si se consideran los resultados de los últimos dos muestreos se observó que el VT₆ presentó los menores valores de (+)-catequina, (-)-epicatequina, proantocianidinas y galatos de proantocianidinas, mientras que el VT₉ y VT₁₁ presentaron las mayores concentraciones de éstos últimos polifenoles. Finalmente, VT₁ presentó las mayores concentraciones de ácido elágico en todos los muestreos. Para el resto de los compuestos las diferencias entre tratamientos fueron puntuales limitándose solo a algunos muestreos. Por otro lado, se observó que en general, el contenido de cada una de las 14 analizadas por HPLC-DAD disminuyó significativamente entre el primer y tercer. De acuerdo a diversos autores estos polifenoles serían afectados por diversos factores, entre ellos, oxígeno, pH, anhídrido sulfuroso, entre otros (González-Manzano et al., 2008; García-Guzmán et al., 2015; Casassa et al., 2015; Michel et al., 2016). Es muy probable que el contenido de oxígeno inicial de los vinos, generaron condiciones para la oxidación y pérdida de estos compuestos en el tiempo que pudiesen haber sido amplificadas con el uso de estos productos comerciales. Más aún, se observó que la aplicación de TECs a los vinos no generó una estabilización de estos compuestos en el tiempo. Comparativamente, los resultados de este estudio demostraron que a los 5 días de aplicación de los TECs, casi no existieron diferencias entre los tratamientos con respecto a los antocianinas individualizadas. Las mayores diferencias entre los tratamientos se observaron a los 45 días luego de la aplicación de los TECs, donde por ejemplo los VT₃ y VT₄ presentaron las mayores concentraciones de 4 de las antocianinas identificadas, mientras que VT₁₁ presentó la mayor concentración de delfinidin-3-acetil-glucósido y cianidina-3-acetil-glucósido. A pesar de las limitadas diferencias descritas, el tratamiento VT₁ presentó las menores concentraciones de cuatro y cinco antocianinas, luego de 90 y 45 días de la aplicación de estos TECs, respectivamente. Esto indicaría que el uso de TECs de origen de uva provocaría la mayor estabilización de algunas antocianinas, debido muy probablemente a la presencia de polifenoles que actuarían como copigmentos de los antocianos (Revilla et al., 2000; Bimpilas et al., 2016; Casassa et al., 2015; Chira et al., 2015; Malacarne et al., 2016). Por su parte, el VT₁ provocaría un efecto adverso, es decir, permitiría la mayor degradación de estos polifenoles en el tiempo.

Para complementar los resultados anteriormente descritos, se procedió a evaluar los vinos sensorialmente. Para ello, se utilizaron dos métodos complementarios para el análisis sensorial de los vinos. De este modo, el DTS evalúa sólo los atributos dominantes obteniendo la evolución en el tiempo de varios atributos hasta el final de la percepción (Meillon et al., 2009), mientras el análisis descriptivo mide las características representativas del vino y se obtiene la percepción en un instante. Los valores obtenidos en el análisis descriptivo (intensidad de astringencia) coinciden con los reportados por Vidal et al. (2016) en vinos de la variedad Tannat. Además, en el análisis descriptivo no se encontraron diferencias significativas en la intensidad de astringencia medida a los 20 segundos, lo cual coincide con el tiempo de aparición de la astringencia en el método DTS. Esto se manifestó entre los 16,6 segundos en promedio (a los 5 y a los 90 días) y 19,5 segundos en promedio (a los 45 días) para todos los tratamientos, coincidiendo con lo

observado por Valentova (2002). Asimismo, luego de los 20 segundos, el panel discriminó el tiempo de duración de la astringencia entre algunos tratamientos y en al menos dos muestreos.

De acuerdo a los resultados del DTS, en los vinos de los tratamientos VT₁ (origen de roble) y VT₃ (origen de uva), se discriminó en el tiempo de duración de la percepción de astringencia y el porcentaje de dominancia de la misma en dos muestreos. Esto podría estar relacionado con el comportamiento de las fracciones monoméricas y oligoméricas de estos vinos, ya que mientras la primera disminuye, la segunda aumenta contribuyendo a una mayor duración en la percepción de la astringencia (Robichaud y Noble, 1990; Naish et al., 1993). Asimismo, en el segundo muestreo el panel discriminó la diferencia en la duración de dominancia de astringencia entre los tratamientos que contuvieron tanino procianidínico (VT₃) y tanino de naturaleza química hidrolizable (VT₆ y VT₉), lo cual podría deberse a la naturaleza química de ambos tipos de taninos presentes en los vinos, contribuyendo a que VT₃ tuviera mayor fracción polimérica que VT₆ y VT₉. Asimismo, el porcentaje de dominancia de astringencia significativo presentado por el vino VT₄ en el último muestreo estaría relacionado con la característica química de este vino al aumentar ligeramente su fracción oligomérica y polimérica hacia a los 90 días de estudio, pues el aumento de polimerización y el peso molecular de las proantocianidinas aumenta la astringencia percibida (Gawel, 2001) e incluso su dominio de percepción en boca (Romero, 2016).

CONCLUSIONES

Los TECs utilizados en este estudio presentaron concentraciones diferenciales de los distintos parámetros fenólicos analizados. Del mismo modo, en algunos parámetros polifenólicos, tales como fenoles, taninos y elagitaninos totales, se observaron diferencias evidentes entre los TECs de origen de madera, lo que implicaría que un origen en común, no garantiza una composición fenólica similar.

De acuerdo a los resultados de este estudio, se rechaza la hipótesis planteada, pues un vino enriquecido con TECs proveniente de uva, no presenta mayores valores en los parámetros estudiados, en comparación a un vino con adición de TECs de origen de madera. Específicamente, un vino enriquecido con TECs de origen de uva, presentó menores valores de elagitaninos totales, matiz y fracción oligomérica de flavanoles, con respecto a un vino con adición de TECs de origen de madera. Además, desde el punto de vista sensorial solo se observó que un vino con adición del TEC proveniente de la semilla de uva presentó una mayor dominancia de la astringencia con respecto al resto de los tratamientos.

LITERATURA CITADA

AOAC (Association of Official Analytical Chemist). 2000. Official Methods of Analysis. 17th edición. Gaithersburg, MD, USA. Association Analytical Chemists.

Amerine, A. and E. Roessler. 1965. Principles of Sensory Evaluation of Food. New York, United States of America. United Kingdom Edition, published by *Academic Press* Inc. 583h.

Baker, A. and C. Ross. 2014. Wine finish in red: The effect of ethanol and tannin concentration. *Food Quality and Preference*, 38: 65-74.

Barros, A.; Gironés-Vilaplana, A.; Teixeira, A.; Colado-González, J.; Moreno, D.; Gil-Izquierdo, A.; Rosa, E. and R. Domínguez-Perles. 2014. Evaluation of grape (*Vitis vinífera* L.) stems from Portuguese varieties as a resource of (poly) phenolic compounds: A comparative study. *Food Research International*, 65: 375-384.

Bautista-Ortín, A.; M. Cano-Lechuga; Y. Ruíz-García and E. Gómez-Plaza. 2014. Interactions between grape skin cell wall material and comercial enological tannins. Practical implications. *Food Chemistry*, 152: 558-565.

Bimpilas, A.; M. Panagopoulou; D. Tsimogiannis and V. Oreopoulou. 2016. Anthocyanins copigmentation and color of wine: The effect of naturally obtained hydroxycinnamic acids as cofactors. *Food Chemistry*, 197: 39-46.

Brand-Williams, W.; M.Cuvelier and C. Berset. 1995. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensm. Wiss. Technol.* 28: 25-30.

Büyüktuncel, E.; E. Porgali and C. Çolak. 2014. Comparison of total phenolic content and total antioxidant activity in local red wines determined by spectrotometric methods. *Food and Nutrition Sciences*, 2014, 5, 1660-1667.

Canals, R.; M. Llaudy; J. Valls; J. Canals and F.Zamora. 2005. Influence of ethanol concentration on the extraction of color and compounds from the skin and seeds of Tempranillo grapes at different stage of ripening. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53: 4019-4025.

Cadahía, E.; E. Conde; B. Fernández de Simón and M. García-Vallejo. 1998. Changes in tannic Composition of Reproduction Cork *Quercus suber* throughout Industrial Processing. *Journal Agricultural Food Chemistry*, 466, 2332-2336.

Cadahía, E.; L. Muñoz; B. Fernández de Simón and C. García-Vallejo. 2001. Changes in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French, and American oak wood during natural seasoning and toasting. *Journal Agricultural Food Chemical*, 49, 1790-1798.

Chira, K. and P. Teissedre. 2013. Relation between volatile composition, ellagitannin content and sensory perception of oak wood chips representing different toasting processes. *European Food Research Technology*, 236: 735 –746.

Chira, K.; N. Pacella; M. Jourdes and P. Teissedre. 2011. Chemical and sensory evaluation of Bordeaux wine (Cabernet-Savignon and Merlot) and correlation with wine age. *Food Chemistry*, 126: 1971-1977.

Chira, K.; Zeng, A. Le Floch; L. Péchamat; M. Jourdes and P. Teissedre. 2015. Compositional and sensory characterization of grape proanthocyanidins and oak wood ellagitannin. *Tetrahedron*, 71: 2999-3006.

Codex Alimentarius Commission joint FAO/WHO food standards programme. 2014. Report of the forty-sixth session of the codex committee on food additives: Hong Kong, China, 17-21.

Del Barrio-Galán, R.; M. Medel-Marabolí and A. Peña-Neira. Effect of different agins techniques on polysaccharide and phenolic composition and sensory characteristic of Syrah red wines fermented using different yeast strains. *Food Chemistry*, 179:116-126.

Díaz-García, M.; J. Obon; M. Castellar; J. Collado and M. Alacid. 2013. Quantification by UHPLC of total individual polyphenols in fruit juices. *Food Chemistry*, 138, 938-949.

Díaz-Gómez, R., R. López-Solís; E. Obreque-Slier and H. Toledo-Araya. 2013. Comparative antibacterial effect of gallic acid and catechin against *Helicobacter pylori*. LWT. *Food Science Technology*, 54 (2):331-335.

Echeverry, C.; M. Ferreira; M. Reyes-Parada; J. Abin-Carriquiry; F. Blasina; G. González-Neves and F. Dajas. 2005. Changes in antioxidant capacity of Tannat red wine during early maturation. *Journal of Food Engineering*, 69:147-154.

De Freitas, V and N. Mateus. 2001. Structural features of procyanidin interactions with salivary proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (2):940-945.

Fanzone, M.; A. Peña-Neira; M. Gil; V. Jofré; M. Assof and F. Zamora. 2012. *Food Research International*, 45: 402-414.

Ferrer-Gallego, R.; J. Hernández-Hierro; J. Rivas-Gonzalo; and T. Escribano-Ballón. 2011. Multivariate analysis of sensory data of *Vitis vinifera* cv, Graciano during ripening. Correlation with the phenolic composition of the grape skins. *Cita-Journal of Food*, 9, 290-294.

Figueiredo-Gonzalez, M.; B. Cancho-Grande and J. Simal-Gandara. 2013. Garnacha Tintorera based sweet wines: Chromatic properties and global phenolic composition by means of UV-Vis spectrofotometry. *Food Chemistry*, 140 (1-2), 217-224.

- Figueiredo-González, M.; B. Cancho-Grande; J. Simal-Gándara; N. Teixeira; N. Mateus and V. De Freitas. 2014. The phenolic chemistry and spectrochemistry of red sweet wine-making and oak-aging. *Food Chemistry*, 152: 522-530.
- Figuroa-Espinoza, M; A. Zafimahova; P. Maldonado; E. Dubreucq and C. Poncet-Legrand. 2015. Grape seed and Apple tannins: Emulsifying and antioxidant properties. *Food Chemistry*, 178 (2015) 38-44.
- Fracassetti, D.; M. Gabrielli; C. Costa; F. Tomás-Barberán and A. Tirelli. 2016. Characterization and suitability of polyphenols-based formulas to replace sulfur dioxide for storage of sparkling white wine. *Food Control*, 60: 606-6014.
- García-Guzmán, J.; M. Hernández-Artiga; L. Palacios-Ponce de León and D. Bellido-Milla. 2015. Selective methods for polyphenols and sulphurs dioxide determination in wine. *Food Chemistry*, 182: 47-54.
- Gawel, P.; P. Iland and I. Francis. 2001. Characterization the astringency of red wine: a case study. *Food Quality and Preference*, 12: 83-94.
- Gómez, A.; V. Verardo; A. Segura-Carretero; A. Fernández-Gutiérrez and M. Caboni. 2014. Phenolic compounds and saponins in plants grown under different irrigation regimes. In *Polyphenols in Plants: Purification and Extract Preparation*; Waston, R.R., Ed.; *Academic Press*, London, UK; pp. 37-52.
- González-Manzano, S.; M. Dueñas; C. Rivas-Gonzalo; M. Escribano-Bailón and C. Santos-Buelga. 2009. Studies on the copigmentation between anthocyanins and flavan-3-ols and their influence in the color expression of red wine. *Food Chemistry*, 114: 649-656.
- Hartzfeld, P.; R. Forkner; M. Hunter and E. Hagerman. 2002. Determination of hydrolyzable tannins (Gallotannins and Ellagitannins) after reaction with potassium iodate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 1785-1790.
- Hidalgo, J. 2003. Tratado de enología. Tomo II. Madrid, España. Ediciones Mundi Prensa. 1423h.
- Keller, M. 2003. Grapevine anatomy and physiology. Washington State University Editions, United States. 282h.
- Klumper, J.; A. Scalbert and G. Janin. 1993. Ellagitannins in European oak wood: Polymerization during wood ageing. *Phytochemistry*, 0031-9422(93)F.
- Kyrleou, M.; Y. Kotseridis; S. Koundouras; K. Chira; P. Teissedre and S. Kallithraka. 2016. Effect of irrigation regime on perceived astringency and proanthocyanidin composition of skins and seeds of *Vitis vinifera* L. cv. Syrah grapes under semiarid conditions. *Food Chemistry*, 203: 292-300.

Laghi, L.; G. Parpinello; D. Del Rio; L. Calani; A. Mattioli; and A. Versari. 2010. Fingerprint of enological tannins by multiple techniques approach. *Food Chemistry*, 121: 783-788.

Ma, W.; A. Guo; Y. Zhang; H. Wang; Y. Liu and H. Li. 2014. A review on astringency and bitterness perception of tannins in wine. *Food Science & Technology*, 40: 6-19.

Malacarne, M.; T. Nardin; D. Bertoldi; G. Nicolini and R. Larcher. 2016. Verifying the botanical of commercial tannins through sugar and simple phenols profiles. *Food Chemistry*, 206: 274-283.

Martelo-Vidal, M. and M.Vásquez. 2014. Determination of polyphenolic compounds of red wine by UV-VIS-NIR spectroscopy and chemometrics tools. *Food Chemistry*, 158: 28-34.

Meillon, S.; C. Urbano and P. Schlich. 2009. Contribution of the Temporal Dominance of Sensations (TDS) method to the sensory description of subtle differences in partially desalcoholized red wines. *Food Quality and Preference*, 20: 490 – 499.

Mercurio, M.; M. Damberg; M. Herderich, and Smith, P. 2007. High throughput analysis of red wine and grape phenolic 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.

Michel, J.; W. Albertin; M. Jourdes; A. Le Floch; T. Giordanengo; N. Mourey and P. Teissedre. 2016. Variations in oxygen and ellagitannins, and organoleptic properties of red aged in French oak barrels classified by a near infrared system. *Food Chemistry*, 204: 381-390.

Monagas, M.; B. Bartolomé and C.Gómez-Cordovés. 2005. Update knowledge about the presence of phenolic compounds in wine. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42, 485-118.

Muhacir-Güzel, N.; Turkyilmaz, M; Yemiş, O.; Taği, S. and M. Özkan. 2014. Changes in hydrolysable and condensed tannins of pomegranate (*Punica granatum L., cv. Hicaznar*) juices saca and whole fruits during production and their relation with antioxidant activity. *Food Science and Technology*, 59: 933-940.

Muñoz, A. and F. Ramos. 2007. Componentes fenólicos de la dieta y sus propiedades biomedicinales. *Revista Horizonte Médico*, 7:23-31.

Naish, M.; M. Clifford, and C. Birch. 1993. Sensory astringency of 5-O-caffeoylquinic acid, tannic acid and grape-seed tannin by time-intensity procedure. *Journal Science Food Agriculture*, 61 (1), 57-64.

Nicholasa, K; M. Mathews; D. Lobell; N. Willits and C. Field. 2011. Effect of vineyard—scale climate variability on Pinot Noir phenolic composition. *Agricultural and Forest Meteorology*, 151: 1556-1567.

Obreque-Slier, E.; A. Peña; R. López; C. Ramírez and F. Zamora. 2009. Phenolic characterization of commercial enological tannins. *European Food Research Technology*, 229: 859-866.

Obreque-Slier, E.; A. Peña and R. López. 2010a. Tannin- protein interaction is more closely associated with astringency than tannin-protein precipitation: experience with two enology tannins and a gelatin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 2629-2636.

Obreque-Slier, E.; A. Peña and R. López. 2010b. Enhancement of both salivary protein-enological tannin interactions and astringency perception by ethanol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 3729-3735.

Obreque-Slier, E.; A. Peña and R. López. 2011. Interactions of enological tannins with the protein fraction of saliva and astringency perception are affected by pH. *Food Science and Technology*, 45: 88-93.

Obreque-Slier, E.; López-Solís, R.; Castro-Ulloa, L.; Romero-Díaz, C. and A. Peña-Neira. 2012. Phenolic composition and physicochemical parameters of Carménère, Cabernet Sauvignon, Merlot and Cabernet Franc grape seed (*Vitis vinífera L.*) during ripening. *Food Science and Technology*, 48: 134-141.

OIV (Organización Internacional de la Viña y el Vino). 2012. Compendium of international methods of wine and must analysis. Edition 2012. Paris, Francia. 619h. (Vol 2).

Pineau, N.; P. Schilich; S. Cordelle; C. Mathonnière; S. Issanchou; A. Imbert; M. Rogeaux; P. Etiévant and E. Köster. 2009. Temporal Dominance of Sensations: Construction of the TDS curves and comparison with time-intensity. *Food Quality and Preference*, 20: 450 – 455.

Pineda, A.; J. Carrasco; C. Peña; K. Henríquez-Aesdo and M. Aranda. 2012. Preliminary evaluation of biogenic amines content in Chilean Young varietal wine by HPLC. *Food Control*, 23: 251-257.

Peng, S.; A. Scarlbet and B. Moties. 1991. Insoluble ellagitannins in castanea and *Quercus Petraea* woods. *Phytochemistry*, 30(3):75 –778.

Pérez-Magariño, S. and M. González-San José. 2004. Evolution of flavanols, anthocyanins, and their derivatives during the aging of wines elaborated from grapes harvested at different stages of ripening. *Journal Agricultural Chemical*, 10;52(5):1181-9.

Revilla, I. and M. González-San José. 2003. Compositional changes during storage of red wines treated with pectolytic enzymes: low molecular-weight phenols and flavan-3-ol derivative levels. *Food Chemistry*, 80: 205-214.

Rinaldi, A.; M. Jourdes; Teissedre and L. Moio. 2014. A preliminary characterization of Aglianico (*Vitis vinifera L. cv.*) grape proanthocyanidins and evaluation of reactivity towards salivary proteins. *Food Chemistry*, 164: 124 -149.

Robichaud, J and A. Noble. 1990. Astringency and bitterness of selected phenolics in wine. *Journal Science of Food Agriculture*, 4, 469-174.

Rodríguez-Montealegre, R.; R. Romero-Peces; J. Chacón –Vozmediano; J. Martínez-Gascuña and E. Romero. 2006. Phenolic compounds in skins and seed of *Vitis vinifera* varieties grow in a warm climate. *Journal of Food Composition Analysis*, 19, 687-693.

Romero, J. 2016. Efecto de un tanino comercial y el espacio de cabeza sobre la temporalidad sensorial de la astringencia. Tesis para optar al Grado de Ingeniero Agronomo y Magister Agronómicas. Mención Enología y Vitivinicultura. Santiago, Chile. Facultad de Ciencias Agronómicas. Universidad de Chile. 46h.

Sáenz, M.; M. Tena and F. Zurbano. 2009. Study of hydroxycinnamic acids and malvidin 3-monoglucoside derivatives using capillary zone electrophoresis and ultra-performance liquid chromatography. *Food Chemistry*, 115:766-774.

Sanz, M.; I. Martínez and M. Moreno. 2008. Identification of the origin of commercial enological tannins by the analysis of monosaccharides and polyalcohols. *Food Chemistry*, 111: 778- 783.

Sun, B.; L. Conceição; J. Ricardo Da Silva and I. Spranger. 1998. Separation of grape and wine proanthocyanidins according to their degree of polymerization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 1390-1396.

Teissedre, P.; E. Frankel; A. Waterhouse; H. Peleg and J. German. 1996. Inhibition of in vitro human LDL oxidation by phenolics antioxidants from grapes and wine. *Journal Science Food Agriculture*, 70:55.

Valentova, H.; S. Skrovanková; Z. Panovská and J. Pokorný. 2002. Time-intensity studies of astringent taste. *Food Chemistry*, 78: 29-37.

Vidal, L.; L. Antúnez; A. Giménez; K. Medina; Boido, E. and G. Ares. 2016. Dynamic characterization of red wine astringency: Case study with Uruguayan Tannat wines. *Food Research International*, 82: 128-135.

Zamora, F. 2003. Elaboración y crianza del vino tinto: Aspectos científicos y prácticos. Madrid, España. Ediciones Mundi Prensa. 225h.

Zanchi, D.; A. Vernhet; C. Poncet-Legrand; D. Cartalade; C. Tribet; R. Schweins et al. 2007. Colloidal dispersions of tannins in water-ethanol solutions. *Langmuir*, 23 (20): 9949 –9959.

Zhentian, L.; J. Jervis and F. Richard. 2001. Use of Methanolysis for the determination of total ellagic and gallic acid contents of wood and food products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 1165-1168.

Zhentian, L.; Jervis, J. and R. Helm. 1999. C-Glycosidic ellagitannins from white oak heartwood and callus tissues. *Phytochemistry*, 51: 751-756.

Zúñiga, M.; Pérez-Roa, E.; Olea-Azar, C.; Laurie, F. and E. Agosin. 2014. Contribution of metals sulfur-dioxide and phenolic compounds to the antioxidant capacity of Carménère wines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 35: 37-43.

ANEXOS

Anexo 1

Cuadro 1. Composición fenólica de los taninos enológicos comerciales

| TECs | Fenoles totales ¹ | Taninos totales ² | Elagitaninos totales ³ | Cap. Antioxidante ⁴ |
|-----------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| T ₁ | 414,6 ± 11,68 c | 250,8 ± 51,50 a | 33,05 ± 2,60 cd | 795,81 ± 14,97 a |
| T ₂ | 326,2 ± 3,87 b | 123,4 ± 34,8 a | 29,87 ± 5,00 cd | 823,80 ± 9,04 a |
| T ₃ | 305,2 ± 2,92 b | 450,2 ± 117,29 ab | 0,17 ± 0,05 a | 867,67 ± 14,81 b |
| T ₄ | 303,3 ± 11,12 b | 480,7 ± 102,82 ab | 0,42 ± 0,01 a | 935,66 ± 14,67 de |
| T ₅ | 883,9 ± 4,28 d | 1667,7 ± 140,91 c | 14,04 ± 2,11 b | 933,26 ± 13,03 de |
| T ₆ | 330,1 ± 3,15 b | 276,7 ± 19,30 ab | 24,48 ± 3,89 c | 883,95 ± 15,15 bc |
| T ₇ | 1133,0 ± 10,96 f | 2241,7 ± 419,96 de | 15,30 ± 3,53 c | 956,67 ± 18,61 ef |
| T ₈ | 1199,4 ± 14,79 g | 2559,8 ± 175,79 e | 37,32 ± 5,03 d | 974,50 ± 2,61 f |
| T ₉ | 301,9 ± 11,01 b | 503,4 ± 95,33 ab | 13,86 ± 2,21 b | 908,76 ± 1,07 cd |
| T ₁₀ | 947,63 ± 29,79 e | 2023,5 ± 171,33 cd | 66,28 ± 2,02 e | 922,95 ± 16,21 de |
| T ₁₁ | 185,35 ± 0,33 a | 759,12 ± 189,73 b | 8,49 ± 1,93 ab | 869,22 ± 3,37 b |

Promedios ± desviación estándar. Letras minúsculas distintas en una misma columna indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Expresado en ¹ mg equivalente de ácido gálico/g TEC; ² mg equivalente de epicatequina./g TEC; ³ mg equivalente de ácido elágico /g TEC; ⁴ μ moles equivalente de Trolox/g TEC.

Cuadro 2. Concentración de fracciones de mono, oligo y poliméricas de proantocianidinas de los TECs

| TECs | Monómeros ¹ | Oligómeros ¹ | Polímeros ¹ |
|-----------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| T ₁ | 3,17 ± 0,69 a | 1,28 ± 0,02 a | 4,05 ± 0,08 a |
| T ₂ | 1,98 ± 0,31 a | 1,47 ± 0,20 a | 2,54 ± 0,16 a |
| T ₃ | 11,91 ± 2,63 b | 57,09 ± 6,77 b | 337,14 ± 4,96 b |
| T ₄ | 22,53 ± 1,96 c | 158,54 ± 13,48 c | 427,18 ± 16,84 c |
| T ₅ | 0,67 ± 0,12 a | 0,99 ± 0,14 a | 4,02 ± 0,73 a |
| T ₆ | 1,87 ± 0,40 a | 1,47 ± 0,22 a | 5,57 ± 1,84 a |
| T ₇ | 2,70 ± 0,68 a | 1,11 ± 0,31 a | 3,86 ± 0,78 a |
| T ₈ | 1,41 ± 0,36 a | 1,12 ± 0,14 a | 7,12 ± 1,54 a |
| T ₉ | 0,78 ± 0,05 a | 0,81 ± 0,08 a | 4,36 ± 0,84 a |
| T ₁₀ | 1,28 ± 0,16 a | 1,01 ± 0,07 a | 3,86 ± 0,89 a |
| T ₁₁ | 1,01 ± 0,14 a | 0,86 ± 0,32 a | 3,38 ± 0,87 a |

Promedios ± desviación estándar. Letras minúsculas distintas en una misma columna indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Expresado en ¹ mg /L proantocianidinas.

Anexo 2

Cuadro 3. Concentración promedio de polifenoles, antocianos totales y capacidad antioxidante, para los vinos en presencia de TECs.

| Fenoles totales¹ | | | |
|---|-------------------|------------------|--------------------|
| Tratamiento | 5 días | 45 días | 90 días |
| VT₀ | 1699,2 ± 16,4 aC | 1434,0 ± 9,8 aA | 1584,9 ± 59,5 abB |
| VT₁ | 1810,8 ± 25,3 bC | 1500,1 ± 19,9 bA | 1643,4 ± 23,0 bB |
| VT₃ | 1775,1 ± 25,1 abB | 1542,0 ± 19,5 cA | 1510,5 ± 20,8 abA |
| VT₄ | 1776,9 ± 32,8 abC | 1486,0 ± 10,1 bA | 1559,64 ± 20,1 abB |
| VT₆ | 1813,3 ± 62,3 bB | 1491,3 ± 11,9 bA | 1555,1 ± 98,2 abA |
| VT₉ | 1784,0 ± 16,1 abB | 1499,0 ± 12,5 bA | 1465,7 ± 23,2 aA |
| VT₁₁ | 1758,9 ± 33,9 abB | 1492,9 ± 5,7 bA | 1516,9 ± 66,7 abA |
| Antocianos totales² | | | |
| VT₀ | 715,3 ± 1,6 cB | 729,3 ± 7,6 cB | 608,5 ± 11,1 cA |
| VT₁ | 713,8 ± 2,3 cC | 671,2 ± 4,6 aB | 572,4 ± 8,5 aA |
| VT₃ | 700,6 ± 2,3 abC | 680,4 ± 5,9 aB | 586,6 ± 3,3 abcA |
| VT₄ | 690,7 ± 5,0 aB | 665,8 ± 5,5 aB | 576,6 ± 16,9 abA |
| VT₆ | 712,9 ± 3,2 cB | 698,5 ± 2,3 bB | 601,5 ± 11,1 abcA |
| VT₉ | 730,7 ± 4,0 dC | 672,6 ± 8,5 aB | 581,4 ± 12,7 abcA |
| VT₁₁ | 701,8 ± 5,8 bB | 701,9 ± 8,4 bB | 604,4 ± 8,2 bcA |
| Capacidad antioxidante³ | | | |
| VT₀ | 505,4 ± 9,1 cAB | 537,7 ± 44,2 bB | 416,9 ± 41,7 abA |
| VT₁ | 487,1 ± 26,5 cB | 524,9 ± 11,9 abB | 328,1 ± 89,3 abA |
| VT₃ | 466,1 ± 16,1 cAB | 486,6 ± 16,3 abB | 426,8 ± 26,2 bA |
| VT₄ | 443,0 ± 8,1 bcA | 432,3 ± 56,5 aA | 418,3 ± 51,1 aA |
| VT₆ | 390,0 ± 9,1 bAB | 442,6 ± 23,1 abB | 340,4 ± 57,3 abA |
| VT₉ | 400,35 ± 49,2 bAB | 429,3 ± 11,9 aB | 291,9 ± 74,7 aA |
| VT₁₁ | 303,1 ± 9,2 aA | 467,9 ± 48,9 abB | 318,1 ± 20,5 abA |

Promedios ± desviación estándar. Letras minúsculas distintas en una misma columna indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Las letras mayúsculas distintas dentro de una misma fila indican diferencia significativas en el tiempo de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Expresado en ¹ mg equivalente de ácido gálico/L, ² mg equivalente malvidina-3-glucósido/L, ³ μ moles equivalente Trolox/L.

Cuadro 4. Contenido de taninos y elagitaninos totales de los vinos en presencia de TECs.

| Taninos totales¹ | | | |
|---|--------------------|---------------------|--------------------|
| Tratamiento | 5 días | 45 días | 90 días |
| VT₀ | 1098,2 ± 52,9 abB | 1434,4 ± 154,9 cC | 402,5 ± 70,5 aA |
| VT₁ | 1076,72 ± 67,7 abB | 858,1 ± 54,0 aA | 1308,4 ± 30,5 bC |
| VT₃ | 1175,0 ± 6,7 bA | 1293,4 ± 116,5 bcA | 1293,1 ± 106,8 bA |
| VT₄ | 1147,6 ± 39,1 bB | 1038,4 ± 131,2 abB | 443,2 ± 46,6 aA |
| VT₆ | 1573,6 ± 80,3 cB | 1527 ± 113,7 cB | 1043,8 ± 273,7 bA |
| VT₉ | 1083,5 ± 141,6 abA | 1254,45 ± 186,1 bcA | 972,5 ± 152,6 bA |
| VT₁₁ | 908, ± 52,6 aA | 1342,2 ± 174,1 bcB | 1003,1 ± 190,6 bAB |
| Elagitaninos totales² | | | |
| VT₀ | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA |
| VT₁ | 7,5 ± 0,4 cC | 4,9 ± 0,4 dB | 2,0 ± 0,1 bA |
| VT₃ | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA |
| VT₄ | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA | 0,0 ± 0,0 aA |
| VT₆ | 3,9 ± 0,4 bB | 1,6 ± 0,40 bA | 3,8 ± 0,5 cB |
| VT₉ | 4,0 ± 0,5 bB | 3,2 ± 0,2 cB | 2,0 ± 0,3 bA |
| VT₁₁ | 0,0 ± 0,0 aA | 1,8 ± 0,7 bB | 1,8 ± 0,2 bB |

Promedios ± desviación estándar. Letras minúsculas distintas en una misma columna indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Las letras mayúsculas distintas dentro de una misma fila indican diferencia significativas en el tiempo de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Expresado en ¹ mg equivalente de (-)-epicatequina/L, ² mg equivalente de ácido elágico/L.

Cuadro 5. Propiedades cromáticas de los vinos en presencia de TECs.

| Intensidad de color | | | |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Tratamiento | 5 días | 45 días | 90 días |
| VT₀ | 11, 2 ± 0,2 aA | 11,7 ± 0,7 aA | 11, 6 ± 0,4 aA |
| VT₁ | 11, 2 ± 0,0 aA | 2, 0 ± 0,5 abA | 12,2 ± 0,7 aA |
| VT₃ | 13,7 ± 0,7 bB | 13,0 ± 0,4 bAB | 12,1 ± 0,4 aA |
| VT₄ | 13,2 ± 0,3 bB | 12,2 ± 0,4 abA | 12,4 ± 0,3 aAB |
| VT₆ | 13,1 ± 0,4 bA | 11,9 ± 0,3 aA | 12,6 ± 0,7 aA |
| VT₉ | 11, 6 ± 0,3 aA | 12,1 ± 0,2 abA | 11,6 ± 0,2 aA |
| VT₁₁ | 11,5 ± 0,3 aA | 12,2 ± 0,2 abB | 11,8 ± 0,1 aAB |
| Tonalidad | | | |
| VT₀ | 0,62 ± 0,0 cA | 0,60 ± 0,0 abA | 0,63 ± 0,0 aB |
| VT₁ | 0,62 ± 0,0 cB | 0,60 ± 0,0 aA | 0,64 ± 0,0 aC |
| VT₃ | 0,58 ± 0,0 abA | 0,61 ± 0,0 abB | 0,63 ± 0,0 aC |
| VT₄ | 0,58 ± 0,0 aA | 0,62 ± 0,0 abB | 0,63 ± 0,0 aC |
| VT₆ | 0,59 ± 0,0 bA | 0,62 ± 0,0 bB | 0,64 ± 0,0 aB |
| VT₉ | 0,62 ± 0,0 cAB | 0,62 ± 0,0 abA | 0,63 ± 0,0 aB |
| VT₁₁ | 0,62 ± 0,0 cAB | 0,61 ± 0,0 abA | 0,63 ± 0,0 aB |

Promedios ± desviación estándar. Letras minúsculas distintas en una misma columna indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Las letras mayúsculas distintas dentro de una misma fila indican diferencia significativas en el tiempo de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$).

Cuadro 6. Concentración de fracciones de mono, oligo y poliméricas de proantocianidinas de los vinos en presencia de TECs.

| Fracción monomérica¹ | | | |
|---|--------------------|-------------------|-------------------|
| Tratamiento | 5 días | 45 días | 90 días |
| VT₀ | 13,1 ± 0,1 aA | 11,5 ± 2,4 bcA | 15,3 ± 2,6 abA |
| VT₁ | 20,2 ± 2,0 bcB | 9,1 ± 0,0 bA | 10,1 ± 1,5 aA |
| VT₃ | 23,0 ± 1,6 cC | 2,3 ± 0,6 aA | 14,5 ± 3,6 abB |
| VT₄ | 21,6 ± 4,9 cB | 4,6 ± 0,2 aA | 18,0 ± 3,4 bB |
| VT₆ | 12,1 ± 0,8 aB | 12,2 ± 0,8 bcdB | 9,8 ± 0,5 aA |
| VT₉ | 14,6 ± 0,2 abB | 15,9 ± 2,3 dB | 9,8 ± 1,7 aA |
| VT₁₁ | 10,9 ± 1,9 aA | 15,1 ± 1,6 cdA | 15,5 ± 2,9 abA |
| Fracción oligomérica¹ | | | |
| VT₀ | 68,1 ± 7,6 aA | 67,9 ± 7,8 aA | 74,7 ± 14,8 aA |
| VT₁ | 67,4 ± 5,9 aAB | 59,4 ± 3,0 aA | 86,4 ± 14,0 abB |
| VT₃ | 51,8 ± 10,3 aA | 58,1 ± 1,7 aA | 67,9 ± 7,6 aA |
| VT₄ | 59,5 ± 8,1 aA | 61,8 ± 7,5 aA | 66,3 ± 5,5 aA |
| VT₆ | 55,9 ± 6,6 aA | 75,9 ± 17,4 aAB | 89,9 ± 6,6 abB |
| VT₉ | 115,3 ± 14,5bB | 116,7 ± 11,1 bB | 78,9 ± 7,2 abA |
| VT₁₁ | 65,2 ± 9,4 aA | 113,9 ± 16,3 bB | 104,7 ± 8,9 bB |
| Fracción polimérica¹ | | | |
| VT₀ | 803,7 ± 41,8 aA | 907,2 ± 65,4 bA | 910,1 ± 211,0 aA |
| VT₁ | 1167,6 ± 26,5 bcC | 602,2 ± 93,3 aA | 865,6 ± 36,2 aB |
| VT₃ | 1245,2 ± 53,5 cA | 1235,2 ± 58,6 cA | 1154,8 ± 86,9 abA |
| VT₄ | 1162,8 ± 107,1 bcA | 1300,5 ± 111,1 cA | 1224,9 ± 119,5 bA |
| VT₆ | 884,9 ± 59,5 aA | 61,3 ± 105,8 abA | 1013,9 ± 70,9 abA |
| VT₉ | 957,1 ± 103,7 abA | 865,8 ± 82,9 abA | 986,8 ± 87,9 abA |
| VT₁₁ | 856,5 ± 119,8 aA | 947,1 ± 141,2 bA | 1079,1 ± 11,2 abA |

Promedios ± desviación estándar. Letras minúsculas distintas en una misma columna indican diferencia estadísticamente significativa entre tratamientos de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Las letras mayúsculas distintas dentro de una misma fila indican diferencia significativas en el tiempo de acuerdo a la prueba de Tukey ($p \leq 0,05$). Expresado en ¹ mg/L proantocianidina.