

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS
ESCUELA DE AGRONOMÍA

CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN FENÓLICA DE VINOS
COMERCIALES DEL CV. CABERNET SAUVIGNON PROVENIENTES DE TRES
VALLES DE CHILE, DE LAS VENDIMIAS 2002 Y 2003

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

ROBERTO MARCELO KETTER BURGOS

PROFESORES GUÍAS:

Sr. Álvaro Peña N.

6,5

Dr. Ingeniero Agrónomo-Enólogo

Sr. Eduardo Loyola M.

6,0

Dr. Ingeniero Agrónomo-Enólogo

PROFESORES CONSEJEROS:

Sra. Berta Escobar A.

6,0

Prof. de Química y Cs. Naturales

Sr. Ítalo Chiffelle G.

6,3

Dr. Bioquímico

SANTIAGO - CHILE

2008

ÍNDICE

RESUMEN	1
PALABRAS CLAVES	3
SUMMARY	4
KEYWORDS	6
INTRODUCCIÓN	7
MATERIALES Y MÉTODO	9
Lugar de trabajo	9
Materiales	9
Método	9
Análisis de fenoles globales	9
Análisis pormenorizados	10
Diseño experimental y análisis estadístico	10
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	11
Análisis básicos	11
Índice de polifenoles totales	12
Taninos totales	13
Grado de polimerización de taninos poco condensados (DMACH)	14
Antocianos totales	15
Índice colorante y matiz	16
Índice de taninos combinados	17
Análisis discriminantes en relación a la procedencia del vino	18
Vendimia 2002	18
Vendimia 2003	20
Análisis discriminante en relación al año de vendimia	22
Análisis pormenorizado de compuestos fenólicos	26
Compuestos no flavonoides: Ácidos benzoicos	28
Ácido gálico	29
Ácido protocatéquico	29
Ácido siríngico	29
Compuestos no flavonoides: ácidos cinámicos	30
Ácido caféico	30

Ácido caftárico	30
Compuestos flavonoides: flavonoles	31
Compuestos flavonoides: flavanoles	32
Análisis discriminantes en relación a la procedencia del vino	33
Vendimia 2002	33
Vendimia 2003	35
Análisis discriminante en relación a la procedencia del vino	37
Compuestos antociánicos y vitisinas	40
CONCLUSIONES	44
BIBLIOGRAFÍA	45
APÉNDICE	48

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, Roberto y Gladys, por su cariño, sabiduría y la darme la oportunidad de crecer. A mis hermanos, Catherine y Ricardo, por acompañarme y darme ánimo. A Carolina, por estar junto a mí y motivarme.

A mi profesor guía Sr. Álvaro Peña, por su amistad, confianza, paciencia y apoyo incondicional, sin los cuales la realización de este trabajo hubiera sido prácticamente imposible.

A mi profesor guía Sr. Eduardo Loyola, por su buena disposición y valiosos juicios.

A mis profesores consejeros Sra. Berta Escobar y Sr. Italo Chiffelle por su tiempo y realmente provechosos consejos.

A mi compañera y amiga Vivianne Alamo, por darme el empujón final para concluir este trabajo. A mis compañeros de promoción, quienes siempre me han brindado su afecto y respaldo.

A Laura Cabello, por su amistad y ayuda en el Laboratorio de Enología.

A mi gran amigo Otto Ketter, por su alegre compañía.

A Lydia Ketter N.

RESUMEN

El presente estudio tuvo como objetivos cuantificar la composición fenólica total y pormenorizada en vinos comerciales de la vendimia 2002 y 2003, de la variedad Cabernet sauvignon, provenientes de tres valles de Chile (Maipo, Rapel y Curicó) y según su composición fenólica, determinar la existencia de la relación entre las mismas y la procedencia de los vinos.

Las muestras fueron sometidas a análisis fenólicos globales, tales como determinación de fenoles totales, taninos totales, grado de polimerización de taninos condensados, índice de taninos combinados, antocianos totales, color (intensidad y matiz) y análisis pormenorizados de los compuestos flavonoides, no flavonoides y de la composición antociánica mediante cromatografía líquida de alta eficacia, acoplada a un detector de fotodiodos alineados (HPLC-DAD).

Los resultados de los análisis globales determinaron valores promedio del índice de polifenoles totales en el rango de los 1193,4 y 938,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en miligramos equivalentes de ácido gálico. Los valores promedio observados para antocianos totales, oscilaron entre los 197,2 y 507,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en miligramos equivalentes de malvidina 3-glucósido y para los taninos totales, entre 3,0 a 4,4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en gramos equivalentes de procianadina. En general, los análisis globales efectuados a las muestras de vinos comerciales del cv. Cabernet sauvignon, no permitieron establecer una diferencia estadísticamente significativa respecto de la procedencia.

El análisis pormenorizado identificó y cuantificó un total de 17 compuestos fenólicos y 18 compuestos antociánicos. En los ácidos fenólicos, las concentraciones promedio de ácido gálico oscilaron entre los 2,40 y 3,74 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y de ácido cafeico entre los 0,67 y 9,17 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para los flavonoles, se detectaron valores promedio entre 1,80 y 9,03 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para la (+)-catequina y entre 1,84 y 20,34 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para la (-)-epicatequina. No se determinaron diferencias estadísticamente significativas entre los valles o año de vendimia.

En el análisis pormenorizado de la fracción antociánica, los porcentajes promedio obtenidos en ambas temporadas, para los tres valles, fueron 4,56% para la cianidina-3-glucósido; 7,29% para la delfinidina-3-glucósido; 3,83% para la peonidina-3-glucósido; 11,17% para la petunidina-3-glucósido y un 72,64% para la malvidina.

Sobre los resultados obtenidos se aplicó un análisis estadístico multivariante del tipo discriminante, entre los 3 valles, en función de los valores obtenidos en las diferentes variables cuantificadas analíticamente, a las muestras de los distintos orígenes analizadas, al nivel del 95% de confianza. Sólo utilizando los valores obtenidos en los análisis pormenorizados de fenoles las muestras de los diferentes valles fueron distinguibles entre sí y las funciones discriminantes calculadas fueron capaces de agrupar las muestras obtenidas, al nivel de confianza utilizado en el análisis.

En todos los resultados analíticos se apreció una gran variabilidad, debido a la alta desviación estándar entre muestras del mismo año. Lo anterior justifica la inexistencia de diferencias significativas para la gran mayoría de las variables determinadas, siendo sólo posible establecer diferencias con el empleo de análisis de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC-DAD).

PALABRAS CLAVES

Cabernet sauvignon
Compuestos fenólicos
Valles de Chile
HPLC-DAD

SUMMARY

The objectives of the present study were quantify the total and individualized phenolic composition in commercial wines of 2002 and 2003 vintages, of Cabernet sauvignon variety, from three valleys of Chile (Maipo, Rapel and Curicó) and, according to the phenolic characteristics, determine if exists a relation between the chemical composition of the samples and the origin of the wines..

The samples were submitted to phenolics global analyses, such as determination of total phenols, polymerization degree of condensed tannins, tannin's ethanol index, total tannins, total anthocyanins and color intensity. Detailed analyses of flavonoids, non-flavonoids compounds and of the anthocyanic composition of all the samples were carried out by using high performance liquid chromatography and a diode array detector (HPLC-DAD).

The results of the global analyses showed average values of total phenols in the rank of 938.1 and 1193.4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in galic acid equivalents. The observed average values of total anthocyanins oscillated between 197.2 and 507.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ in malvidin-3-glucoside equivalents and for total tannins, between 3.0 to 4.4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in procyanidin equivalents. In general, the global analyses submitted to the commercial wine samples of cv. Cabernet sauvignon, did not allow to establish a statistically significant difference with respect to the origin of these samples.

The detailed analysis identified and quantified a total of 17 phenolic compounds and 18 anthocyanic compounds. In phenolic acids, the average concentrations of galic acid oscillated between 2.40 and 3.74 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and for cafeic acid, between 0.67 and 9.17 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. For flavonols, the detected average values were between 1.80 and 9.03 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for the (+)-catechin and between 1.84 and 20.34 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ for (-)-epicatechin. Statistically significant differences between valleys or vintages were not observed.

In the detailed analysis of the anthocyanic composition, the obtained average percentage in both seasons, for three valleys, were 4.56% for the cyanidin-3-glucoside; 7.29% for the

delfinidin-3-glucoside; 3.83% for the peonidin-3-glucoside; 11.17% for petunidin-3-glucoside and a 72.64% for the malvidin-3-glucoside.

A multivariant statistical analysis between the samples of the 3 valleys, took place on the obtained results, at the level of 95% of confidence, based on the values obtained in the different variables quantified analytically. Only in the values obtained in the detailed analyses, the samples of different valleys were able to be distinguish from another one, and the discriminant functions were able to group the similar samples, at the level of confidence used in the analysis.

In all the analytical results a great variability was observed, due to the high standard deviation between samples of the same year. This justifies the nonexistence of significant differences for the majority of the determined variables, being only possible to establish differences with the use of analysis of high performance liquid chromatography (HPLC-DAD).

KEYWORDS

Cabernet sauvignon

Phenolic compounds

Chilean valleys

HPLC-DAD

INTRODUCCIÓN

La vitivinicultura es uno de los sectores más dinámicos de la agricultura chilena, lo que se ha reflejado en las últimas décadas en un incremento de las plantaciones de viñas, así como un gran desarrollo tecnológico. Asimismo, los procesos de globalización económica y la incursión de nuevos países productores de vino en el mercado internacional, han hecho indispensable el mejoramiento de la productividad y, más aún, de la calidad del vino cuyo mercado sea el externo.

La variedad Cabernet sauvignon es originaria de Burdeos, Francia y en Chile es la más cultivada entre las cepas tintas finas. Su adaptación a las condiciones naturales de Chile es notable, siendo el Valle Central la región donde se producen los mejores Cabernet sauvignon. Se destacan el Valle del Maipo y el Valle del Rapel, donde se obtienen vinos de alta calidad, tanto desde el punto de vista aromático como de estructura y que han sido protagonistas del gran renombre internacional alcanzado por el vino chileno (Pszczółkowski, 1998).

Un factor muy importante en la calidad del vino es la concentración y composición fenólica. En el vino, los fenoles son los compuestos responsables del color y astringencia, contribuyendo notablemente al sabor. Además, tienen efectos benéficos para la salud, gracias a su condición de moléculas antioxidantes (Peña-Neira, 2002). La concentración y naturaleza de estos compuestos depende, entre otros, de la variedad, momento de cosecha, condiciones de suelo y zona geográfica (Peña, 1998). Estos factores se hacen notar en las diferencias de contenido y naturaleza fenólica en las plantaciones de Chile, situación que hace necesaria una caracterización fenólica, que contribuya a una distinción de las particularidades de cada zona y valle del país.

De acuerdo con lo planteado y dada la importancia de la variedad tinta Cabernet sauvignon y la composición fenólica de sus vinos se propusieron, para esta investigación, los siguientes objetivos

- Cuantificar la composición fenólica total y pormenorizada en vinos comerciales de la vendimia 2002 y 2003, de la variedad Cabernet sauvignon, provenientes de tres valles de Chile.
- Determinar, según las características fenólicas, si existe relación entre las mismas y la procedencia de los vinos.

MATERIALES Y MÉTODO

Lugar de trabajo

Los análisis, tanto enológicos habituales como aquellos específicos para la determinación de las distintas fracciones fenólicas, se llevaron a cabo en el Laboratorio de Química Enológica perteneciente al Departamento de Agroindustria y Enología, de la Facultad de Ciencias Agronómicas de la Universidad de Chile.

Materiales

El estudio se realizó con vinos comerciales de la variedad Cabernet sauvignon de los años 2002 y 2003, provenientes de distintas viñas situadas en las Denominaciones de Origen de Chile: Valle del Maipo, Valle de Rapel y Valle de Curicó (SAG, 1995), adquiridas en el comercio, en un número mínimo de tres muestras por valle.

Método

Se realizaron las siguientes determinaciones analíticas, en todas las muestras:

Análisis de fenoles globales: Se llevaron a cabo las siguientes determinaciones:

- Índice de polifenoles totales (IPT): Índice D.O. 280 nm (García-Barceló, 1990).
- Grado de polimerización de taninos condensados: Método del DMACH, *p*-dimetilaminocinamaldehído (Vivas *et al.*, 1994).
- Taninos totales (TT): Reacción de Bate-Smith (Bate-Smith, 1981).

- Antocianos totales (AT): Determinación por decoloración por bisulfito (García-Barceló, 1990).
- Color: Intensidad: D.O. 420 nm + 520 nm + 620 nm (Glories, 1978).
- Matiz: D.O. 420 nm / 520 nm.
- Índice de taninos combinados: Determinación del índice de etanol (Glories, 1978).

Análisis pormenorizados: Se realizaron análisis de los compuestos flavonoides, no flavonoides y flavanoles por HPLC a todas las muestras (Peña, 1998). Se realizó también un análisis de la composición antociánica de todas las muestras de vino tinto mediante HPLC (Marx *et al.*, 1997).

Diseño experimental y análisis estadístico

En el presente estudio, se realizó un análisis discriminante, cuyo objetivo fue determinar si los grupos establecidos (muestras de vinos provenientes de tres valles, con un mínimo de tres muestras por valle) dentro de un conjunto de datos son estadísticamente diferentes, de acuerdo con las variables estudiadas (compuestos fenólicos). El análisis estadístico se llevó a cabo con el programa STATISTICA 4.3 para Windows, desarrollado por Stat Soft Inc, 1993.

Para el objetivo de caracterizar la composición fenólica de las muestras, se realizó un análisis mediante estadística descriptiva, utilizándose el programa STATGRAPHICS CENTURION 15.1 para Windows, desarrollado por Stat Point Inc, 2006.

La unidad experimental fue una botella de 750 mL.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis Básicos

En el Cuadro 1 se presentan los resultados correspondientes a los análisis físicos y químicos básicos realizados a las muestras de vinos comerciales del cv. Cabernet sauvignon, provenientes de los Valles del Maipo, Rapel y Curicó.

Cuadro 1. Análisis de vinos comerciales Cabernet sauvignon, vendimias 2002 y 2003.

Parámetros	Valles											
	2002						2003					
	Maipo		Rapel		Curicó		Maipo		Rapel		Curicó	
	Prom	DS	Prom	DS	Prom	DS	Prom	DS	Prom	DS	Prom	DS
IPT (EAG, mg*L ⁻¹)	1083,0 Aa	±101,1	978,5 Aa	±107,0	938,1 Aa	±47,8	1008,7 Aa	±71,1	1001,7 Aa	±245,0	1193,4 Aa	±303,7
TT (procianadina, g*L ⁻¹)	3,8 Aa	±0,5	3,1 Aa	±0,5	3,0 Aa	±0,5	3,0 Aa	±0,2	3,1 Aa	±0,6	4,4 Aa	±0,8
DMACH (%)	41,5 Aa	±10,2	49,0 Aa	±15,3	52,1 Aa	±9,2	44,7 Aa	±7,6	43,0 Aa	±17,9	41,6 Aa	±5,1
AT (malvidina, mg*L ⁻¹)	507,1 Aa	±101,0	372,4 Aa	±64,0	310,8 Aa	±12,1	255,6 Aa	±70,9	399,5 Aa	±177,4	197,2 Aa	±112,9
IC	11,2 Aa	±1,7	9,5 Aa	±1,6	8,5 Aa	±0,9	12,0 Aa	±3,3	11,9 Aa	±5,2	14,7 Aa	±2,6
Matiz	0,7 Aa	±0,1	0,7 Aa	±0,1	0,8 Aa	±0,1	0,8 Aa	±0,0	0,7 Aa	±0,1	0,8 Aa	±0,0
ITC (%)	19,7 Aa	5,3	25,7 Aa	8,5	29,4 Aa	16,5	38,9 Aa	18,7	30,3 Aa	5,7	32,8 Aa	6,4

IPT (Índice de polifenoles totales, expresado en EAG: equivalentes de ácido gálico), TT (Taninos totales), DMACH (Grado de polimerización de taninos poco condensados), AT (Antocianos totales), IC (Índice Colorante: D.O. 420nm+520nm+620nm), Matiz (D.O. 420nm/520nm), ITC (Índice de taninos combinados).

Prom: Promedio. DS: Desviación estándar. Letras iguales en una misma fila para cada año, implican que no existe diferencia estadística significativa para la prueba de t-Student con una significancia de 0,05. Letras mayúsculas y minúsculas se refieren a año y valle, respectivamente

Índice de Polifenoles Totales (IPT)

El índice de polifenoles totales da una idea global de los compuestos que se encuentran en el vino considerando el conjunto de flavanoles, antocianos, flavonoles, ácidos fenoles y taninos hidrolizables (Zamora, 2003). La absorbancia a 280 nm es característica de los electrones deslocalizados de los ciclos benzoicos de los polifenoles (Vivas y Nonier, 2003). Esto permite hacer una cuantificación espectrofotométrica a dicha longitud de onda.

En las muestras de la vendimia 2002, las mayores concentraciones fueron detectadas en el Valle del Maipo, con valores entre 921,54 y 1176,25 mg*L⁻¹ de equivalentes de ácido gálico (EAG), seguido por el Valle de Rapel con valores entre 826,03 y 1128,49 mg*L⁻¹ EAG y finalmente el Valle de Curicó con tenores del orden de 902,09 a 992,30 mg*L⁻¹ EAG.

En los vinos pertenecientes a la vendimia 2003, el promedio del Valle de Curicó supera a los Valles del Maipo y del Rapel, que presentan promedios similares. En el Valle del Maipo los valores oscilaron entre 955,15 y 1110,81 mg*L⁻¹ EAG, para el Valle de Rapel 762,35 y 1422,12; mientras que para el Valle de Curicó entre 921,54 y 1521,17 mg*L⁻¹ EAG. No se encontraron diferencias estadísticas significativas entre valles o cosechas.

En ambas cosechas, los resultados difieren significativamente de los encontrados por Álamo (2002), quien para el mismo cultivar, en la cosecha del año 2000 detectó valores promedio del orden de 3490,00 mg*L⁻¹ para el Valle del Maipo, 2910,00 mg*L⁻¹ para el Valle de Rapel y 2850,00 mg*L⁻¹ para el Valle de Curicó. Muñoz (2006), encontró valores semejantes en el Valle de Curicó y del Maule, con valores promedio observados de 1184,65 y 1223,45 respectivamente, para el cv. Carménère, en la cosecha 2005.

Taninos Totales

El método de análisis de taninos totales está fundado en la depolimerización oxidativa por calor, en un medio ácido mineral, de las proantocianidinas y la formación de antocianidinas absorbentes, según su naturaleza, del color rojo entre 500-550 nm: cianidina a 526 nm y delfinidina a 546 nm (Vivas y Nonier, 2003). Los compuestos que forman la base de las estructuras de los taninos de las uvas corresponden a las procianidinas: (+)-catequina y (-)-epicatequina y a las prodelfinidinas: galocatequina y epigalocatequina (Peña-Neira, 2006), aportando astringencia a los vinos debido a la precipitación de las proteínas salivales a causa de la reacción tanino-proteica que reduce la viscosidad de la saliva, aumentando la fricción (Broussard *et al.*, 2001). El parámetro de taninos totales indica en forma global el grado de taninos condensados que se encuentran en el vino.

En vinos provenientes de la cosecha 2002, el Valle del Maipo presenta el promedio más alto, con valores que oscilan entre 3,34 y 3,92 g*L⁻¹ de procianadina, seguido por el Valle de Rapel con un mínimo de 2,59 y un máximo de 3,75 g*L⁻¹ de procianadina, quedando en el tercer lugar el Valle de Curicó con concentraciones entre 2,57 y 2,90 g*L⁻¹ de procianadina. Este orden decreciente de concentraciones concuerda con el detectado por Álamo (2002), para los mismos valles y cultivar, en la cosecha 2000, con valores promedio de 3,49 g*L⁻¹ para el Valle del Maipo; 2,91 g*L⁻¹ para el Valle de Rapel y 2,85 g*L⁻¹ para el Valle de Curicó.

En la cosecha 2003, el valor promedio más alto se observa en el Valle de Curicó, con observaciones entre los 3,46 y 5,06 g*L⁻¹ de procianadina, detectándose también la mayor desviación estándar. Los Valles del Rapel y del Maipo, prosiguen en orden decreciente, con valores promedio muy similares (3,10 y 3,04 g*L⁻¹ de procianadina).

Según Zamora (2003), el rango frecuente de concentraciones de taninos está entre 1 y 5 g*L⁻¹, siendo valores ideales para crianza en barricas los mayores a 3 g*L⁻¹. De acuerdo a lo anterior, los vinos provenientes de ambas cosechas tendrían un nivel tánico mínimo apropiado para la guarda en barricas. No se observaron diferencias significativas, entre valles y temporada de cosecha.

Grado de polimerización de taninos poco condensados (DMACH)

En medio ácido, el *p*-dimetilaminocinamaldehído (DMACH), igual que otros aldehídos, reacciona con flavanoles y procianidinas diméricas y poco polimerizadas, dando un compuesto de coloración roja. Este reactivo permanece inalterado frente a fenoles simples, ácidos fenólicos, elagitaninos y galotaninos y prácticamente no reacciona con los antocianos. Esto permite cuantificar estos taninos poco condensados de forma selectiva. El cociente entre los taninos poco polimerizados y los taninos totales entrega un índice que informa sobre el grado de polimerización de los taninos presentes en la muestra (Vivas *et al.*, 1994).

En las muestras cosechadas en el año 2002, el mayor porcentaje de polimerización y menor desviación estándar la presenta el Valle de Curicó, con valores que fluctúan entre 45,73 y 62,62%, seguido por el Valle de Rapel con mediciones entre 52,24 y 66,37%, correspondiendo los valores más bajos al Valle del Maipo, con lecturas entre 36,82 y 51,26% y la mayor desviación estándar.

En el año 2003, el mayor porcentaje de polimerización lo presentan en Valle del Maipo, con valores que oscilan entre los 33,90 y 51,35%. El Valle de Rapel sigue en orden de creciente con valores en el rango de 13,62 y 62,87% presentando la mayor desviación estándar. En el Valle Curicó se observan tenores entre 38,21 y 47,44%.

Se determinó que no existen diferencias significativas entre temporadas de cosecha o entre los valles estudiados, lo que indicaría un homogéneo estado de madurez fenólica al momento de cosecha, el cual es comprobado por evaluaciones en terreno de astringencia y amargor.

Los porcentajes de polimerización detectados son mayores a los determinados por Álamo (2002), quien en la temporada 2000 encontró porcentajes promedio del orden de 16,9% para el Valle del Maipo; 14,15% para Rapel y 14,4% para el Valle de Curicó, para la misma variedad. Por su parte Muñoz (2006), determinó valores similares al presente estudio para la variedad Carménère, encontrando valores que en el Valle de Curicó fluctuaron entre 32,32 y 56,93%, en la vendimia 2005.

Antocianos Totales (AT)

Según Mazza *et al.* (1999), la concentración y composición de fenoles en el vino varían según la especie, variedad, temporada, manejos agronómicos y factores ambientales, tales como clima y suelo. Los niveles de antocianos en las plantas varían de acuerdo a la época del año, ubicación geográfica, el genotipo y los diversos tipos de metodologías usadas en su extracción (Moyer *et al.*, 2002), encontrándose diferencias en la concentración de antocianos con diferentes exposiciones a la luz del sol (Crippen y Morrison, 1986). Las concentraciones de antocianos totales se expresan en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de malvidina.

En los vinos de la vendimia 2002, las muestras del Valle del Maipo son las que presentaron mayores concentraciones, con valores entre los 311,40 y 630,59 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, presentando este valle una alta desviación estándar. Segundo en orden decreciente es el Valle del Rapel, con mediciones entre 321,78 y 384,93 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, seguidas de las muestras de Curicó con concentraciones entre los 301,02 y 324,38 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

En la cosecha 2003, la mayor concentración promedio de malvidina la presentaron los vinos del Valle del Rapel, con valores entre 286,32 y 749,96 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, observándose también una alta desviación estándar ($\pm 177,43$). El Valle del Maipo prosigue en el orden decreciente, con concentraciones entre 191,17 y 351,19 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de malvidina. El menor promedio lo posee el Valle de Curicó con concentraciones entre 103,80 y 322,65 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de malvidina. No se observaron diferencias estadísticamente significativas en los promedios obtenidos entre valles o temporada de cosecha.

Morales (2001), observó similares concentraciones en vinos Cabernet sauvignon cosecha 1999, con valores promedio de 237,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para el Valle del Maipo; 264,9 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ en el Valle de Rapel y 343,4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de malvidina para el Valle de Curicó.

Índice Colorante (IC) y Matiz

La intensidad colorante corresponde a la suma de las absorbancias a 420, 520 y 620 nm. La primera (420 nm) corresponde a la fracción amarilla producida principalmente por los compuestos fenólicos flavonoides (flavonoles), que se encuentran en piel y semillas. La absorbancia a 520 nm corresponde al color rojo del vino, responsabilidad de los antocianos del hollejo. La absorbancia a 620 nm corresponde al color azul presente en vinos jóvenes debido a reacciones afectadas por el pH y la copigmentación (Zamora, 2003). Intensidades bajo el orden de 12,0 resultan bajas para vinos comerciales jóvenes.

En las muestras de la vendimia 2002, el mayor promedio se observa en el Valle del Maipo con valores que oscilan entre 8,14 y 11,15; seguido por el Valle de Rapel con tenores entre 9,19 y 9,89. El menor promedio se observa en el Valle de Curicó, con índices entre los 7,70 y 8,29. Estos rangos de intensidad colorante son similares a los encontrados por Álamo (2002) en Cabernet sauvignon, cosecha 2000: para el Valle del Maipo una intensidad de 10,74; para el Valle de Rapel 9,61 y 9,89 para el Valle de Curicó.

En los vinos de la cosecha 2003, se encontraron valores de intensidad colorante entre 11,72 y 16,47 en el Valle de Curicó, que posee el promedio más alto. En el Valle del Maipo se midieron valores entre los 8,31 y 15,32 y en Valle del Rapel, índices entre 7,88 y 21,95. Los promedios, aunque no presentaron diferencia estadísticamente significativa, fueron ligeramente mayores a los de la cosecha 2002 y similares a los detectados por Morales (2001), quien para la cosecha 1999 determinó valores de intensidad colorante del orden de 11,29 para el Valle del Maipo; 12,0 para el Valle de Rapel y 11,66 para el Valle Curicó. Cabe destacar que la mayor intensidad colorante corresponde al Valle de Curicó, que posee también el menor promedio de antocianos totales. Esta aparente incongruencia estaría explicada por el hecho de poseer este valle un alto promedio de taninos totales: estos compuestos aportan a la fracción amarilla del color (420 nm), al igual que los flavonoles y algunas quinonas.

El matiz es un parámetro indicativo de la importancia relativa del componente amarillo sobre el rojo y puede indicar procesos de oxidación o envejecimiento. No se encontraron diferencias

significativas entre los valles o temporadas estudiadas. En la cosecha 2002, el mayor valor se presenta en el Valle de Curicó (0,78), el cual presentó una mayor componente amarilla, seguido del Valle de Rapel (0,73) y del Maipo (0,69). En las muestras de la vendimia 2003, la mayor componente amarilla se observó en el Valle de Curicó (0,80), seguido del Valle del Maipo (0,78) y Rapel (0,74). La tendencia hacia el color amarillo es la evolución inevitable del color de un vino: la rapidez de este proceso estará determinada por las características particulares de cada año y composición fenólica. La capacidad para crianza es definida en gran parte por su capacidad para mantener el color a través del tiempo (Zamora, 2003).

Índice de Taninos Combinados

Para la determinación del índice de taninos combinados se utilizó el índice de etanol, que indica el porcentaje de taninos que están combinados con sus sales y polisacáridos y es inversamente proporcional al grado de astringencia en los vinos (Glories, 1978).

En las muestras de vino cosechadas el año 2002, el mayor porcentaje se observa en el Valle de Curicó, con índices que varían entre 19,42 y 48,49%. En el Valle del Rapel, los porcentajes varían entre 12,62 y 34,29 % y para el Valle del Maipo se detectaron porcentajes entre los 8,88 y 24,85%, siendo el menor promedio.

La cosecha 2003 presenta el mayor promedio en el Valle del Maipo, con valores entre 18,45 y 61,47%. Le sigue en orden decreciente el Valle de Curicó con índices entre 25,55 y 37,47% y el Valle de Rapel con porcentajes entre 21,48 y 37,86%.

Los resultados obtenidos en ambas temporadas son mayores a los obtenidos por Álamo (2002), en Cabernet sauvignon, vendimia 2000, quien encontró concentraciones del orden de 11,62 para el Valle del Maipo; 14,01 para el Valle de Rapel y 9,89 para en Valle de Curicó.

Análisis discriminantes en relación a la procedencia del vino

Los valores resultantes de los análisis efectuados, se estudiaron realizando un análisis estadístico del tipo multivariante (análisis discriminante), de manera de lograr determinar si se podían diferenciar los distintos valles de origen a partir de la utilización de varias variables a la vez. Con este propósito se creó la variable “Procedencia”, que se enfrenta a todas las otras variables cuantitativas (obtenidas de los análisis globales) para realizar el análisis multivariante. Esta variable presenta los siguientes niveles para cada valle de origen:

Maipo	:	1
Rapel	:	2
Curicó	:	3

Para el análisis de las muestras de las vendimias 2002 y 2003, se utilizaron las siguientes variables cuantitativas: índice de polifenoles totales, grado de polimerización de taninos condensados, taninos totales, antocianos totales, intensidad de color, matiz e índice de taninos.

Vendimia 2002: Las 7 variables cuantitativas utilizadas dan origen a 2 funciones discriminantes, las cuales se presentan en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Análisis discriminante de los compuestos fenólicos vinos de distinta procedencia, vendimias 2002.

Función discriminante	Valor específico	Porcentaje relativo	Correlación canónica	
1	2,16306281	96,6355375	0,8269527	
2	0,07530919	3,36446253	0,26464111	
Funciones derivadas	Wilks Lambda	Chi-cuadrado	GL	<i>p</i>
0	0,29400778	15,91393757	14	0,318718314
1	0,92996508	0,943906844	6	0,98764801

En la segunda columna de la tabla aparece el valor específico, que representa la varianza total de los datos y que explica cada una de las funciones discriminantes. En la tercera columna se

encuentra el porcentaje relativo de la varianza respecto al total de los valores específicos, es decir, la suma de las varianzas de cada función discriminante. El modelo se evalúa a partir de funciones derivadas y de pruebas de ajuste, como el de Wilks-Lambda y de Chi-cuadrado. De acuerdo a los grados de libertad (GL), se establece un nivel de significación (p) de cada una de las funciones discriminantes, el cual se presenta en la cuarta columna de la tabla. Para considerar estadísticamente significativa cada función con una probabilidad del 95%, el valor de significación (p) ha de ser menor o igual a 0,05.

Se observa que ninguna de las funciones discriminantes obtenidas logra un nivel de confianza significativo ($p \leq 0,05$).

En el Cuadro 3, se comprueba el contraste realizado en el modelo de análisis discriminante. Las funciones obtenidas se enfrentan a los datos experimentales, verificándose si las funciones discriminantes obtenidas asignan las muestras al conjunto real al que corresponden, esto es, los valles de origen de las muestras, los cuales se muestran en la primera columna.

Cuadro 3. Clasificación de las muestras de vino de distintas procedencias, de acuerdo con las funciones discriminantes obtenidas, vendimia 2002.

Valles	Maipo	Rapel	Curicó	Porcentaje correcto de clasificación de muestras
Maipo	6	0	1	85,71
Rapel	0	6	3	66,67
Curicó	0	2	1	33,33
Total	6	8	5	68,42

En este caso el modelo permite clasificar las muestras con un máximo de 68,42% de aciertos, observándose el mayor porcentaje de aciertos para el caso del Valle del Maipo y el menor para el Valle de Curicó. Este resultado indica que entre los 3 valles, las muestras de los distintos orígenes analizadas, no se pueden diferenciar estadísticamente entre sí con un 95% de confianza, en función de los valores obtenidos en las diferentes variables cuantificadas analíticamente.

En la Figura 1 se representan las muestras de los tres valles respecto de las funciones discriminantes obtenidas.

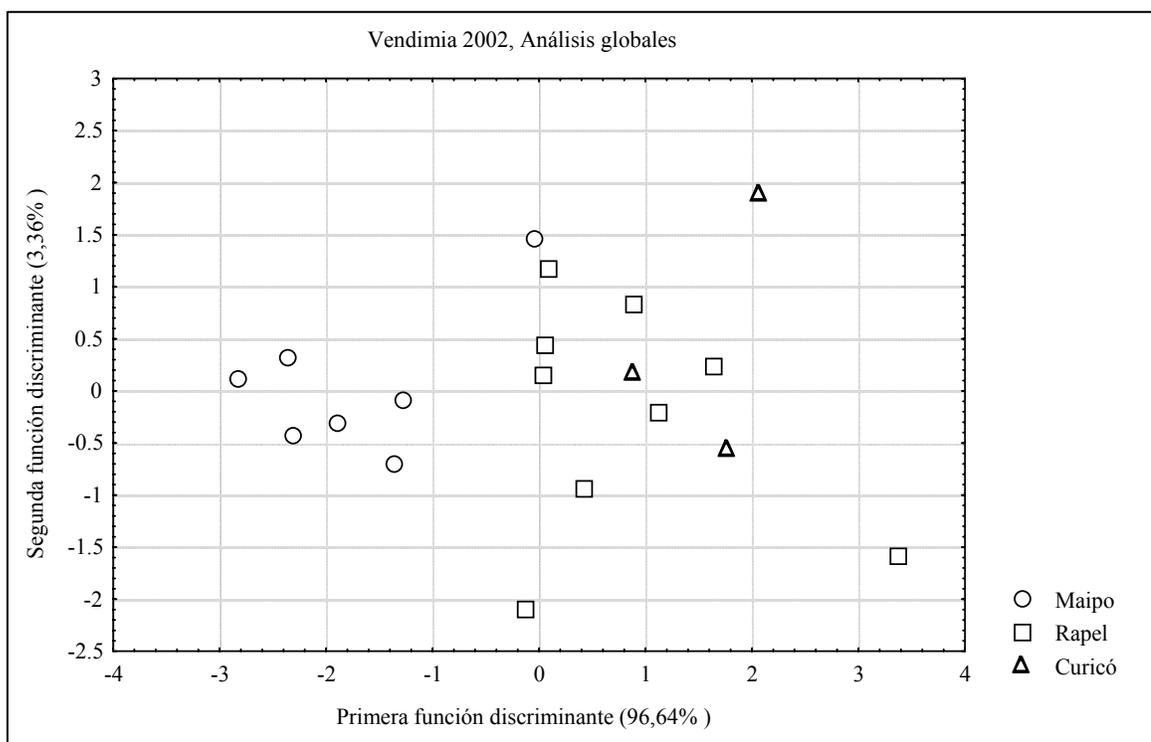


Figura 1. Representación de las muestras de vinos cv. Cabernet sauvignon, de tres valles, cosecha 2002.

En este modelo, la primera función discriminante, influenciada principalmente por la variable índice de taninos, explica un 96,64% de la varianza y separa claramente al Valle del Maipo de los valles restantes. La segunda función discriminante explica un 3,36% de la varianza.

Vendimia 2003: Se estudiaron los resultados analíticos utilizando el análisis estadístico discriminante. Las 7 variables analizadas originaron 2 funciones discriminantes, que aparecen ordenadas según su valor específico, en la primera columna del Cuadro 4.

Cuadro 4. Análisis discriminante de los compuestos fenólicos vinos de distinta procedencia, vendimia 2003.

Función discriminante	Valor específico	Porcentaje relativo	Correlación canónica	
1	20,250021	97,964885	0,97618711	
2	0,42067239	2,03511503	0,54415804	
Funciones derivadas	Wilks Lambda	Chi-cuadrado	GL	<i>p</i>
0	0,0331243	23,852417	14	0,04779604
1	0,70389205	2,45791173	6	0,87314141

Se puede observar que la primera función discriminante, relacionada fundamentalmente con las variables índice de polifenoles totales e índice de color, explica un 97,96% de la varianza entre las muestras y posee un nivel de confianza estadísticamente significativo (con una probabilidad del 95,22%)

En el Cuadro 5 se observa el porcentaje clasificación de las muestras en la vendimia 2003.

Cuadro 5. Clasificación de las muestras de vino de distintas procedencias, de acuerdo con las funciones discriminantes obtenidas, vendimia 2003.

Valles	Maipo	Rapel	Curicó	Porcentaje correcto de clasificación de muestras
Maipo	2	2	0	50
Rapel	0	6	0	100
Curicó	0	0	3	100
Total	2	8	3	84,62

El modelo clasifica con un 84,62% de aciertos las muestras y en los Valles del Maipo y de Curicó, se observa un 100% de aciertos. El Valle de Rapel posee sólo el 50% de correspondencias en el modelo.

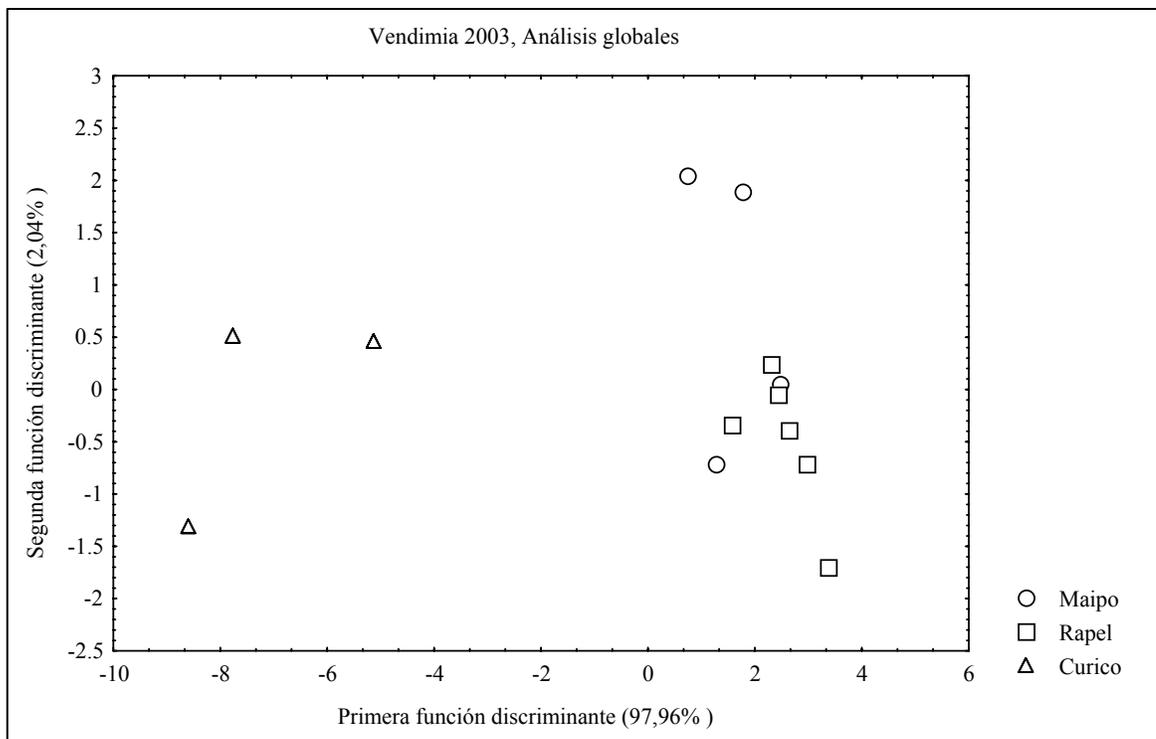


Figura 2. Representación de las muestras de vinos cv. Cabernet sauvignon, de tres valles, cosecha 2003.

En la Figura 2 se observa que la primera función discriminante, principalmente relacionada en las variables índice de polifenoles totales e índice de color, explica el 97,96% del modelo. Se observa claramente una separación del conjunto de muestras pertenecientes al Valle de Curicó, con respecto a las muestras provenientes de los Valles del Maipo y del Rapel.

Análisis discriminante en relación al año de vendimia

Con el objetivo de determinar si las variables (análisis globales) establecidas para los vinos comerciales del cv. Cabernet sauvignon permiten diferenciar muestras de la misma procedencia y de diferente año de cosecha, se creó la variable “Procedencia”, que se enfrenta a todas las otras variables cuantitativas (obtenidas del análisis global) para realizar el análisis. La variable presenta los siguientes niveles, para cada valle y cosecha:

Maipo, cosecha 2002 : m1 Maipo, cosecha 2003 : m2
 Rapel, cosecha 2002 : r1 Rapel, cosecha 2003 : r2
 Curicó, cosecha 2002 : c1 Curicó, cosecha 2003 : c2

Para el análisis de las muestras de las vendimias 2002 y 2003 se utilizaron las siguientes variables cuantitativas: índice de polifenoles totales, grado de polimerización de taninos condensados, taninos totales, antocianos totales, intensidad de color, matiz e índice de taninos.

Las 7 variables cuantitativas utilizadas dan origen a 5 funciones discriminantes, las cuales aparecen en la Cuadro 6.

Cuadro 6. Análisis discriminante de los compuestos fenólicos vinos de distinta procedencia, vendimias 2002 y 2003

Función discriminante	Valor específico	Porcentaje relativo	Correlación canónica	
0	4,595458508	75,27840359	0,90624702	
1	1,023025632	16,75822691	0,711119473	
2	0,393666416	6,44866651	0,531477332	
3	0,068237521	1,117801764	0,252742171	
4	0,024229301	0,396901225	0,153805494	
Funciones derivadas	Wilks Lambda	Chi-cuadrado	GL	<i>p</i>
0	0,057934742	69,78673553	35	0,000430386
1	0,324171454	27,59882736	24	0,27742961
2	0,655807137	10,33626938	15	0,798043132
3	0,913976312	2,203790188	8	0,974113166
4	0,976343811	0,586542547	3	0,899505258

En el modelo obtenido, sólo la primera función discriminante cumple con el 95% de confianza, al obtener un nivel de significación (*p*) inferior a 0,05. Esta función explica el 75,28% de las diferencias presentes entre todas las muestras. La segunda función discriminante explica el 16,76% de las diferencias entre las muestras, pero su nivel de significación (*p*) no es revelador al nivel del análisis realizado ($p \geq 0,05$). Ambas funciones obtenidas, permiten en conjunto explicar el 92,04% de las diferencias entre las muestras.

En el Cuadro 7, se comprueba el contraste realizado en el modelo de análisis discriminante. Las funciones obtenidas se enfrentan a los datos experimentales, verificándose si las funciones

discriminantes obtenidas asignan las muestras al conjunto real al que corresponden, esto es, los valles de origen de las muestras, los cuales se muestran en la primera columna.

Cuadro 7. Clasificación de las muestras de vino de distintas procedencias, de acuerdo con las funciones discriminantes obtenidas.

Valles	Porcentaje Correcto	Maipo 2002	Rapel 2002	Curicó 2002	Maipo 2003	Rapel 2003	Curicó 2003
Maipo 2002	71,43	5	2	0	0	0	0
Rapel 2002	77,78	1	7	0	0	1	0
Curicó 2002	33,33	0	2	1	0	0	0
Maipo 2003	50,00	0	0	1	2	1	0
Rapel 2003	66,67	0	1	0	1	4	0
Curicó 2003	100,00	0	0	0	0	0	3
Total	68,75	6	12	2	3	6	3

En este caso el modelo permite clasificar las muestras con un máximo de 68,75% de aciertos, observándose el mayor porcentaje de aciertos para el caso del Valle de Curicó, cosecha 2003, con un 100% y el mínimo porcentaje de aciertos (33,3%) se observa en el mismo valle, en la vendimia 2002.

Este resultado indica que entre los tres valles y dos vendimias las muestras de los distintos orígenes analizadas no se pueden diferenciar entre sí en función de los valores obtenidos en las diferentes variables cuantificadas analíticamente.

A continuación, la Figura 3 grafica las muestras de los tres valles y dos vendimias, enfrentadas a las funciones discriminantes obtenidas.

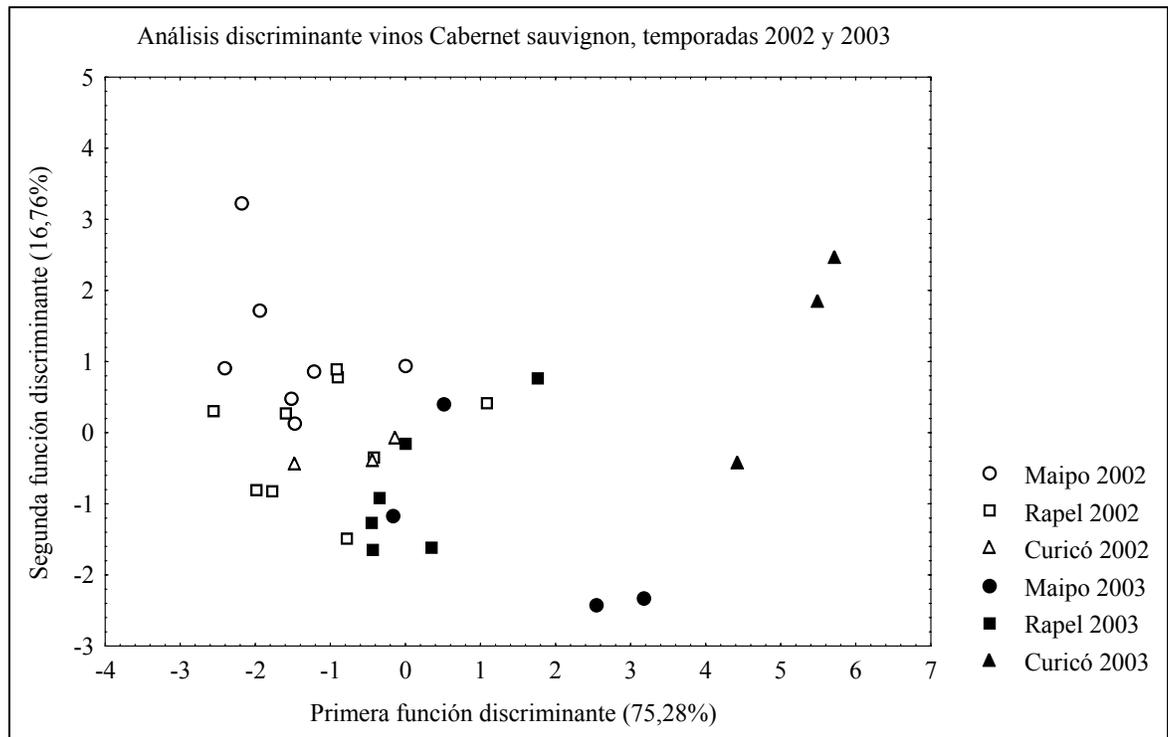


Figura 3. Representación de las muestras de vinos cv. Cabernet sauvignon, de tres valles, cosechas 2002 y 2003, frente a las dos funciones discriminantes.

La Figura 3 grafica claramente como la primera función genera una separación de las muestras analizadas pertenecientes al Valle de Curicó, cosecha 2003, con respecto a los otros grupos de muestras. Esta función está relacionada principalmente con las variables índice de color e índice de polifenoles totales. No obstante, se observa una alta dispersión de las muestras en relación a su respectivo centroide, que revelaría una heterogeneidad entre las mismas, en relación a las variables determinadas analíticamente.

Análisis pormenorizado de compuestos fenólicos

En la Figura 4 se presenta un cromatograma tipo de compuestos fenólicos de bajo peso molecular de un vino comercial del cv. Cabernet sauvignon.

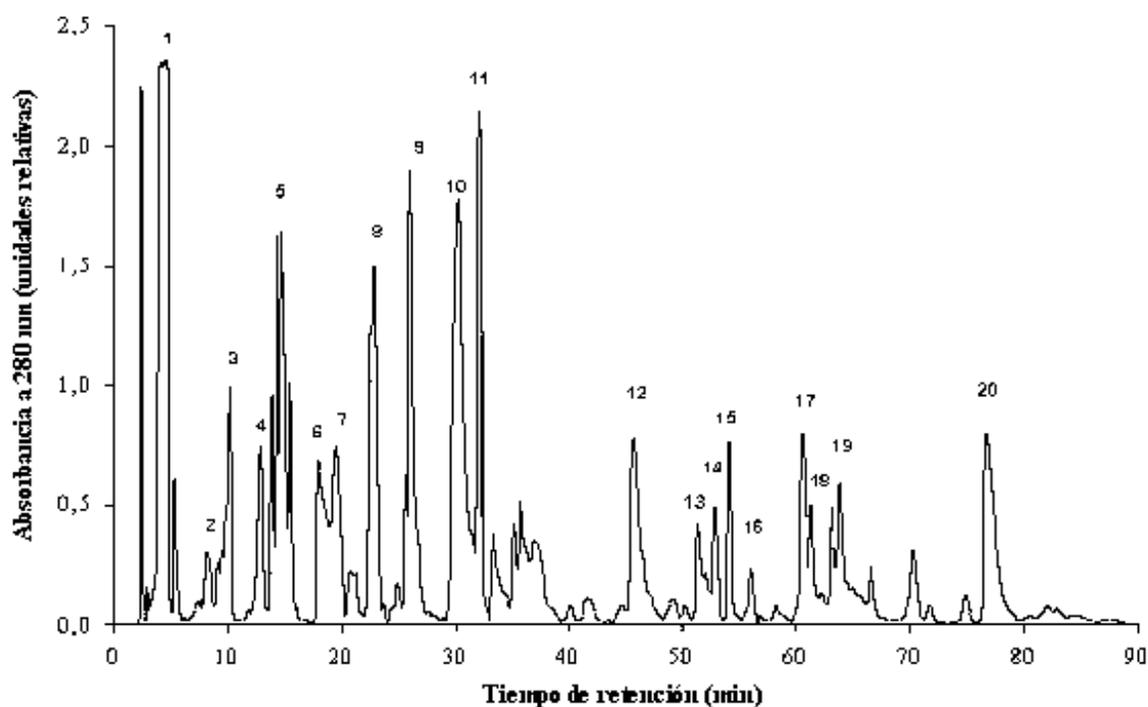


Figura 4. Cromatograma tipo de los compuestos fenólicos de un vino comercial cv. Cabernet sauvignon. **1:** ácido gálico; **2:** ácido protocatéquico; **3:** ácido caftárico; **4:** galato de procianadina; **5:** tirosol; **6:** procianadina B1; **7:** (+)-catequina; **8:** ácido cafeico; **9:** ácido siringico; **10:** (-)-epicatequina; **11:** ácido ferúlico; **12:** miricetina-3-*O*-galactósido; **13:** quercetina-3-*O*-galactósido; **14:** quercetina-3-*O*-glucurónido; **15:** quercetina-3-*O*-glucósido; **16:** kaempferol-3-*O*-glucósido; **17:** kaempferol; **18:** isorhamnetina-3-*O*-glucósido **19:** miricetina; **20:** quercetina.

Las concentraciones promedio y desviaciones estándar de los 16 compuestos fenólicos cuantificados en vinos comerciales cv. Cabernet sauvignon de las vendimias 2002 y 2003, se presentan en los Cuadros 8 y 9.

Cuadro 8. Concentraciones de los 16 compuestos fenólicos cuantificados, vendimia 2002.

Compuestos (mg*L ⁻¹)	Valles					
	Maipo		Rapel		Curicó	
	Prom	DS	Prom	DS	Prom	DS
Ácido gálico	2,40 a	±0,77	3,74 a	±1,39	3,37 a	±1,73
Ácido protocatéquico	1,26 a	±1,01	1,75 a	±1,28	1,75 a	±1,19
Ácido caftárico	1,65 a	±0,50	1,22 a	±0,88	0,45 a	±0,12
(+)-catequina	8,20 a	±5,55	3,46 a	±5,93	9,03 a	±6,05
Ácido caféico	9,17 a	±2,66	6,18 a	±3,33	3,06 a	±2,90
Ácido siríngico	2,66 a	±1,51	2,40 a	±1,70	1,47 a	±0,32
(-)-epicatequina	17,98 a	±8,10	14,00 a	±10,95	20,34 a	±11,42
Miricetina-3- <i>O</i> -galactósido	21,52 a	±10,05	3,58 a	±3,17	0,94 a	±1,63
Quercetina-3- <i>O</i> -galactósido	5,22 a	±1,43	2,40 a	±2,55	5,76 a	±2,86
Quercetina-3- <i>O</i> -glucurónido	4,14 a	±2,69	3,42 a	±4,62	0,07 a	±0,12
Quercetina-3- <i>O</i> -glucósido	5,89 a	±4,39	4,24 a	±5,14	0,24 a	±0,42
Kaempferol-3- <i>O</i> -glucósido	1,80 a	±0,98	1,91 a	±1,81	1,39 a	±2,41
Kaempferol	6,76 a	±3,23	3,19 a	±3,40	3,88 a	±2,13
Isorhamnetina-3- <i>O</i> -glucósido	6,14 a	±1,93	4,09 a	±4,51	0,62 a	±1,08
Miricetina	9,81 a	±2,82	6,78 a	±6,06	4,86 a	±1,63
Quercetina	21,73 a	±8,87	6,82 a	±6,25	4,78 a	±5,87

Prom: Promedio, DS: Desviación estándar. Letras iguales en una misma fila, implican que no existe diferencia estadística significativa entre valles para la prueba de t-Student con una significancia de 0,05.

Cuadro 9. Concentraciones de los 16 compuestos fenólicos cuantificados, vendimia 2003.

Compuestos (mg*L ⁻¹)	Valles					
	Maipo		Rapel		Curicó	
	Prom	DS	Prom	DS	Prom	DS
Ácido gálico	2,84 a	±0,70	2,60 a	±0,71	3,35 a	±0,59
Ácido protocatéquico	2,17 a	±0,56	2,13 a	±1,13	3,57 a	±1,42
Ácido caftárico	2,36 a	±0,54	1,62 a	±1,58	1,27 a	±2,17
(+)-catequina	4,84 a	±2,47	3,01 a	±5,07	1,80 a	±3,11
Ácido caféico	0,67 a	±1,05	2,44 a	±2,14	4,45 a	±4,18
Ácido siríngico	5,87 a	±3,21	1,40 a	±1,71	4,76 a	±6,22
(-)-epicatequina	16,24 a	±20,23	1,84 a	±4,51	10,43 a	±15,93
Miricetina-3- <i>O</i> -galactósido	5,79 a	±1,02	4,19 a	±4,37	4,28 a	±7,42
Quercetina-3- <i>O</i> -galactósido	3,17 a	±3,67	2,44 a	±3,11	2,59 a	±4,20
Quercetina-3- <i>O</i> -glucurónido	4,27 a	±2,66	2,29 a	±3,11	5,06 a	±4,83
Quercetina-3- <i>O</i> -glucósido	3,06 a	±2,02	2,10 a	±3,20	2,47 a	±4,29
Kaempferol-3- <i>O</i> -glucósido	1,96 a	±2,44	1,67 a	±3,31	0,94 a	±0,93
Kaempferol	2,59 a	±0,93	2,43 a	±2,17	3,04 a	±4,06
Isorhamnetina-3- <i>O</i> -glucósido	2,99 a	±1,83	7,00 a	±11,07	1,51 a	±2,62
Miricetina	2,27 a	±2,65	7,22 a	±7,92	3,98 a	±5,77
Quercetina	7,28 a	±3,01	4,16 a	±2,98	8,10 a	±8,91

Prom: Promedio, DS: Desviación estándar. Letras iguales en una misma fila, implican que no existe diferencia estadística significativa entre valles para la prueba de t-Student con una significancia de 0,05.

Compuestos no flavonoides: ácidos benzoicos

A este grupo pertenece el ácido gálico, ácido *p*-hidroxibenzoico, ácido protocatéquico y el ácido siríngico. Carecen de color al espectro visible, pero pueden oxidarse y dar lugar a pardeamiento del mosto y del vino. Su principal aporte al color del vino lo hacen al formar copigmentos, asociándose a moléculas antocianicas. Los ácidos benzoicos cuantificados son los siguientes:

Ácido gálico: Presente en hollejo y semilla, este compuesto aporta la sensación de amargor al vino. Su concentración está en directa relación con el manejo de campo, así como con las técnicas de vinificación, tales como remontajes y maceraciones con las pieles (Peña, 1998).

Para este compuesto, no se observaron diferencias significativas entre los valles o temporadas. En la cosecha 2002, las muestras provenientes del Valle de Rapel fueron las que presentaron mayor concentración ($3,74 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y en la cosecha 2003, las muestras del Valle de Curicó fueron las con mayor concentración ($3,35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Éstas concentraciones son menores que los determinados por Álamo (2002) para vinos comerciales Cabernet sauvignon de la vendimia 2000, con valores promedio entre $6,92 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para el Valle del Maipo; $11,18 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para el Valle de Rapel y $8,52 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para el Valle de Curicó y que las determinadas por Muñoz (2006) para Carménère, con un promedio de $7,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para el Valle de Curicó. Flanzky (2000) propone rangos de ácido gálico en vino de entre 2 a $130 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Las diferentes concentraciones de ácido gálico pueden indicar diferentes tipos de vinificación, con la respectiva extracción de este compuesto desde las semillas y los galatos de (+)-catequina y (-)-epicatequina que al hidrolizarse hacen aumentar la concentración de ácido gálico (Muñoz, 2002).

Ácido protocatéquico: Este compuesto presentó su mayor promedio en la temporada 2003, en el Valle de Curicó con $3,57 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ y la menor en la cosecha 2002 en el Valle del Maipo, con $1,26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. No se detectaron diferencias significativas entre temporadas o entre los valles en estudio. Estos rangos son superiores a los encontrados en Cabernet sauvignon por Álamo (2002), con promedios de 1,06; 0,95 y $1,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para los Valles de Maipo, Rapel y Curicó, respectivamente. Las diferencias en la concentración de este compuesto estarían dadas por la materia prima y el sistema de vinificación.

Ácido sirínigico: Es un compuesto exclusivo de las pieles de variedades tintas. En las muestras analizadas, no se detectaron diferencias significativas entre años o valles, y se observó la mayor concentración en el Valle del Maipo, cosecha 2003, con promedio de $5,87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, con una gran desviación estándar (122%). El menor valor se detectó el mismo año en el Valle de Rapel con una concentración promedio de $1,40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Compuestos no flavonoides: ácidos cinámicos

A este grupo pertenecen el ácido caféico, el ácido *trans p*-cumárico y el ácido *trans* caftárico. Los ácidos caféico y caftárico se encuentran en mayor concentración en las pieles, y en menor concentración en las células de la pulpa. El ácido caftárico está altamente relacionado con el pardeamiento en vinos, al asociarse a la (+)-catequina, especialmente en vinos blancos (Peña-Neira, 2002).

Ácido caféico: Las enzimas pectolíticas comerciales utilizadas en enología, poseen actividad esterasa, que es en parte causal de la aparición de ácido caféico, producto de la ruptura de uniones ésteres en el ácido caftárico (Cheyner *et al.*, 2000).

No se detectaron diferencias significativas entre las muestras de los valles o entre las temporadas de vendimia. Aún así, la vendimia 2002 obtuvo un promedio mayor a la vendimia 2003, con una concentración de 6,79 mg*L⁻¹ y valores del orden de 9,17 mg*L⁻¹ para el Valle del Maipo; 6,18 mg*L⁻¹ para el Valle de Rapel y 3,06 mg*L⁻¹ para el Valle de Curicó. Este promedio está dentro del rango de concentraciones esperadas según Frankel *et al.* (1995), quienes determinaron para vinos tintos que las concentraciones de ácido caféico varían entre 5 y 13 mg*L⁻¹. En la temporada 2000, Álamo (2002) encontró valores similares en muestras de vinos del cv. Cabernet sauvignon, con promedios de 6,14 mg*L⁻¹ para el Valle del Maipo; 4,27 mg*L⁻¹ para el Valle de Rapel y 4,79 mg*L⁻¹ en el Valle de Curicó.

En la cosecha 2003 se detectó una concentración promedio más baja de 2,52 mg*L⁻¹, con promedios de 0,67; 2,44 y 4,45 mg*L⁻¹ para los Valles de Maipo, Rapel y Curicó, respectivamente. Éstos valores, a su vez, son similares a los encontrados por Morales (2001), quien determinó para la cosecha 1999, valores promedio del orden de 3,05; 1,84 y 2,14 mg*L⁻¹ para los Valle del Maipo, Rapel y Curicó respectivamente, para el cv. Cabernet sauvignon.

Ácido caftárico: Es precursor del ácido caféico a través reacciones de hidrólisis, que estarían influenciadas naturalmente por la radiación solar (Price *et al.*, 1995).

En el presente estudio no existen diferencias significativas entre temporadas o valles en análisis. En las temporadas 2002 y 2003, el Valle del Maipo muestra la mayor concentración con 1,65 y 2,36 mg*L⁻¹ respectivamente. El menor valor del estudio se detectó en el Valle de Curicó con 0,45 mg*L⁻¹, en la vendimia 2002. Menores son los valores para Cabernet sauvignon encontrados por Álamo (2002), con contenidos promedio del orden de 1,06 mg*L⁻¹ en el Valle del Maipo; 1,54 mg*L⁻¹ en el Valle de Rapel y 1,51 mg*L⁻¹ para el Valle de Curicó.

Compuestos flavonoides: flavonoles

A este grupo pertenecen los flavonoles miricetina, quercetina, kaempferol y sus glucósidos. Estos compuestos se encuentran en las pieles de las bayas y su importancia radica en su aporte a la componente amarilla en vinos, así como por su alto poder antioxidante, benéfico para la salud (Peña-Neira, 2002).

En el presente estudio, las mayores concentraciones promedio de miricetina y su glucósido, miricetina-3-*O*-galatósido, se observaron en la cosecha 2002, en el Valle del Maipo, con valores del orden de 9,81 mg*L⁻¹ y 21,52 mg*L⁻¹ respectivamente. Para los vinos elaborados en 2003, se observaron las mayores concentraciones promedios de miricetina en el Valle de Rapel (con 7,22 mg*L⁻¹) y del glucósido en el Valle del Maipo (5,79 mg*L⁻¹). Los valores observados de miricetina son inferiores a los detectados por Muñoz (2006) quien determinó concentraciones promedio del orden de 18,67 mg*L⁻¹ para del Valle de Curicó, en el cv. Carménère, cosecha 2005.

En la quercetina, la mayor concentración se observó en la cosecha 2002 con 21,73 mg*L⁻¹ en el Valle del Maipo y la menor concentración en el Valle de Rapel con 4,16 mg*L⁻¹, en la cosecha 2003. Estos valores son superiores a los detectados por Morales (2001) el año 1999 en el cv. Cabernet sauvignon, que determinó contenidos promedio de 4,83 mg*L⁻¹ en el Valle del Maipo; 3,54 mg*L⁻¹ en el Valle de Rapel y 3,74 mg*L⁻¹ en el Valle de Curicó. Se observó al mismo tiempo una alta concentración promedio de la quercetina-3-*O*-glucósido, con 11,72 mg*L⁻¹ en el Valle del Maipo vendimia 2002, con relación a lo notificado por Morales (2001),

con 4,23 y 3,75 mg*L⁻¹ para el mismo valle y cultivar, en la vendimia del año 1998 y 1999, respectivamente.

El flavonol kaempferol presentó valores promedios que fluctuaron entre los 2,43 mg*L⁻¹ en el Valle del Rapel, año 2003 y 6,76 mg*L⁻¹ en el Valle del Maipo, cosecha 2002. Muñoz (2006) observó valores inferiores al presente estudio con magnitudes del orden de los 0,18 mg*L⁻¹ en el Valle de Curicó, en vinos de la variedad Carménère, vendimia 2005.

Para los flavonoles, en general, no se detectaron diferencias estadísticas significativas entre las temporadas o el valle de origen de las muestras analizadas.

Compuestos flavonoides: flavanoles

Esta categoría incluye a la (+)-catequina, (-)-epicatequina y sus derivados. Estos compuestos son de gran importancia en la calidad sensorial del vino, ya que son la base de la estructura de los taninos condensados, participando sensorialmente en la astringencia, amargor y cuerpo. Se encuentran principalmente en semillas y en menor proporción en hollejos (Peña-Neira, 2002). Además, contribuyen a la componente amarilla del color y son partícipes de la capacidad de envejecimiento (Zamora, 2003). Son muy reactivos en su unión con los antocianos y generan compuestos rojos, si la unión es directa o compuestos rojo-azulados, si la unión es mediada por el etanal (Zamora, 2003). Este fenómeno da mayor estabilidad al color del vino, considerándose a la (-)-epicatequina como el mejor copigmento flavonoide (Flanzy, 2000). La alta concentración de flavanoles es, por ende, fundamental en la elaboración de un vino de calidad.

En el presente estudio, en el caso de los vinos provenientes de la cosecha 2002, en el Valle de Curicó se detectó la mayor concentración promedio de (+)-catequina con un valor de 9,03 mg*L⁻¹, así como de (-)-epicatequina, con una concentración de 20,34 mg*L⁻¹.

En el caso de la vendimia 2003, los mayores promedios observados para la (+)-catequina y la (-)-epicatequina, se verifican en el Valle del Maipo, con valores de 4,84 y 16,24 mg*L⁻¹, respectivamente.

El análisis de los datos obtenidos no permitió determinar diferencias estadísticas entre temporadas de vendimia o procedencia de las muestras de vino.

Análisis discriminantes en relación a la procedencia del vino

Los valores obtenidos en los análisis pormenorizados efectuados por medio de cromatografía líquida de alta eficacia, se estudiaron realizando un análisis estadístico del tipo multivariante (análisis discriminante), para determinar si se lograban diferenciar las distintas procedencias a partir de la composición fenólica. Se utilizó la misma metodología que en el análisis multivariante de las variables cuantitativas obtenidas de los análisis globales.

Con el fin de obtener las funciones discriminantes, fueron empleadas las siguientes variables cuantitativas: ácido gálico, ácido protocatéquico, ácido caftárico, (+)-catequina, ácido caféico, ácido siríngico, (-)-epicatequina, kaempferol, miricetina y quercetina.

Vendimia 2002: Las 10 variables cuantitativas determinadas, generan 2 funciones discriminantes, las cuales aparecen en el Cuadro 10.

Cuadro 10. Análisis discriminante de los compuestos fenólicos vinos de distinta procedencia, vendimia 2002.

Función discriminante	Valor específico	Porcentaje relativo	Correlación canónica	
1	9,26723766	75,9695706	0,95005411	
2	2,93138027	24,0304294	0,86350238	
Funciones derivadas	Wilks Lambda	Chi-cuadrado	GL	<i>p</i>
0	0,0247743	42,5264091	20	0,00237174
1	0,2543636	15,743391	9	0,07248576

La primera función discriminante logra explicar el 75,97% de la varianza y posee un nivel de significación ($p \leq 0,05$), por lo tanto posee un nivel de significancia superior al 95%. La segunda función discriminante, que explica el 24,03% de la varianza, pero no es estadísticamente significativa con una probabilidad del 95%. El Cuadro 11 verifica el contraste realizado por las funciones obtenidas en el modelo de análisis discriminante.

Cuadro 11. Clasificación de las muestras de vino de distintas procedencias, de acuerdo con las funciones discriminantes obtenidas, vendimia 2002.

Valles	Maipo	Rapel	Curicó	Porcentaje correcto de clasificación de muestras
Maipo	7	0	0	100
Rapel	0	9	0	100
Curicó	0	0	3	100
Total	7	9	3	100

El modelo propuesto logró clasificar las muestras con un 100% de aciertos. En la Figura 5 se representan las muestras de los tres valles respecto de las funciones discriminantes obtenidas.

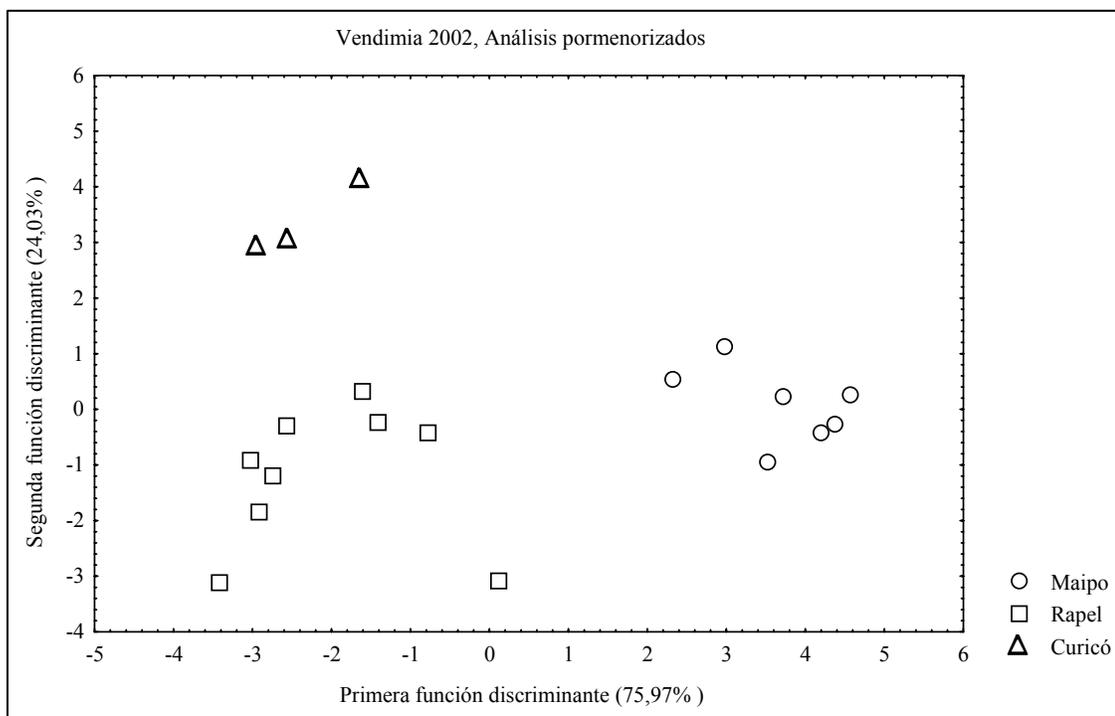


Figura 5. Representación de las muestras de vinos cv. Cabernet sauvignon, de tres valles, cosecha 2002.

En el modelo obtenido, la primera función discriminante logra separar al Valle del Maipo independiente del año de vendimia. Esta función esta principalmente influenciada por las variables cuantitativas kaempferol, miricetina, ácido protocatéquico y ácido caftárico. A su vez, la segunda función discriminante, esencialmente relacionada con las variables cuantitativas quercetina, (-)-epicatequina y ácido caféico, logra agrupar las muestras provenientes del Valle de Curicó en un bloque independiente de las muestras de los restantes valles.

Vendimia 2003: Se obtienen 2 funciones discriminantes con las 10 variables cuantitativas, indicadas en el Cuadro 12.

Cuadro 12. Análisis discriminante de los compuestos fenólicos vinos de distinta procedencia, vendimia 2003.

Función discriminante	Valor específico	Porcentaje relativo	Correlación canónica	
1	114,025978	77,0830167	0,99564368	
2	33,9002228	22,9169833	0,9855693	
Funciones derivadas	Wilks Lambda	Chi-cuadrado	GL	<i>p</i>
0	0,0002491	45,6370811	20	0,00090935
1	0,02865311	19,5387135	9	0,02101007

Ambas funciones obtenidas poseen un valor de significancia *p* inferior a 0,05, por lo tanto entregan nivel de confianza superior al 95%. En el Cuadro 13 se observa el porcentaje clasificación obtenido con el modelo. La primera función es responsable del 77,08% de la varianza y la segunda función responde al 22,91%.

Cuadro 13. Clasificación de las muestras de vino de distintas procedencias, de acuerdo con las funciones discriminantes obtenidas, vendimia 2003.

Valles	Maipo	Rapel	Curicó	Porcentaje correcto de clasificación de muestras
Maipo	4	0	0	100
Rapel	0	6	0	100
Curicó	0	0	3	100
Total	4	6	3	100

En este caso en particular, el modelo permitió clasificar las muestras con un 100% de aciertos. Este resultado señala que es posible determinar la procedencia de las muestras a partir de los resultados de los análisis pormenorizados efectuados.

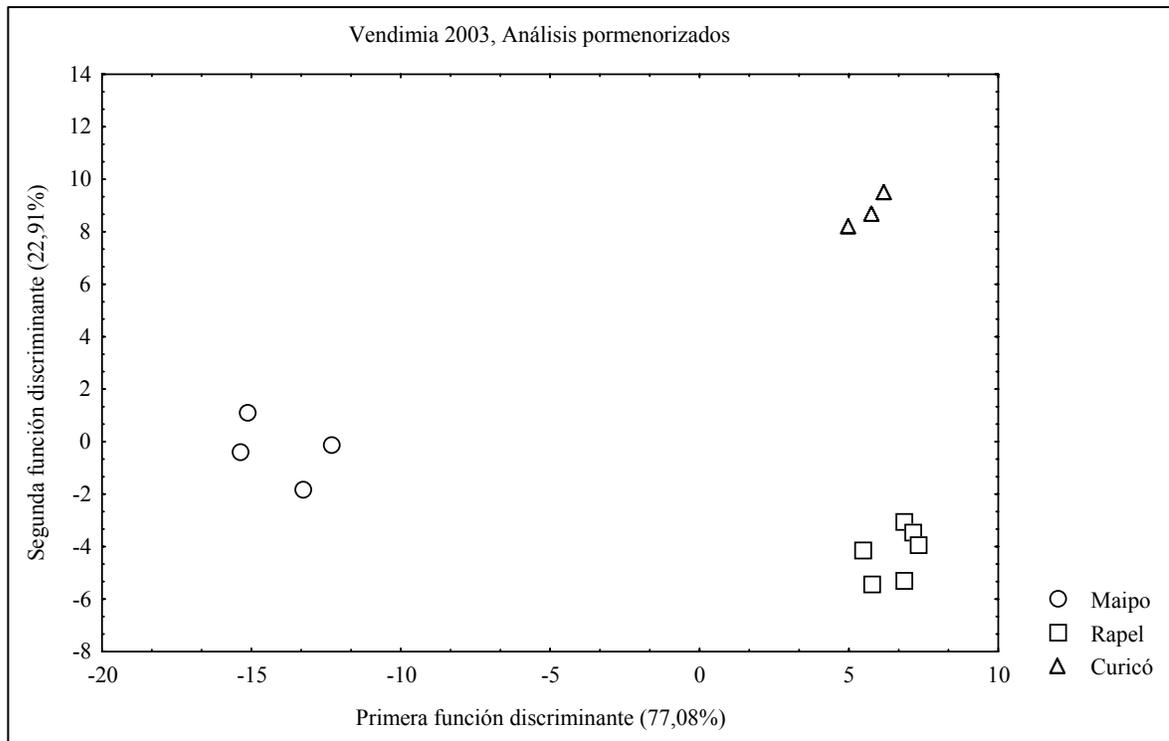


Figura 6. Representación de las muestras de vinos cv. Cabernet sauvignon, de tres valles, cosecha 2003.

La Figura 6 grafica como las funciones discriminantes son capaces de agrupar las muestras obtenidas. La primera función discriminante esta principalmente relacionada con la variable miricetina y logra separar claramente el Valle del Maipo del conjunto conformado por los Valles del Rapel y Curicó. La segunda función, fundamentada esencialmente en la variable miricetina y logra diferenciar visiblemente los tres valles en estudio, para la temporada de vendimia 2003.

Análisis discriminante en relación a la procedencia del vino

Los resultados de los análisis pormenorizados a la fracción fenólica, se estudiaron utilizando la misma metodología estadística multivariante (análisis discriminante), con el objetivo de determinar si se pueden diferenciar las distintas procedencias a partir de múltiples variables. La variable cualitativa “Procedencia”, se coteja con las variables cuantitativas obtenidas del análisis pormenorizado:

Maipo, cosecha 2002	:	m1	Maipo, cosecha 2003	:	m2
Rapel, cosecha 2002	:	r1	Rapel, cosecha 2003	:	r2
Curicó, cosecha 2002	:	c1	Curicó, cosecha 2003	:	c2

Con el fin de obtener las funciones discriminantes, fueron empleadas las siguientes variables cuantitativas: ácido gálico, ácido protocatéquico, ácido caftárico, (+)-catequina, ácido caféico, ácido siríngico, (-)-epicatequina, miricetina-3-*O*-galactósido, quercetina-3-*O*-galactósido, quercetina-3-*O*-glucurónido, quercetina-3-*O*-glucósido, kaempferol-3-*O*-glucósido, kaempferol, isorhamnetina-3-*O*-glucósido, miricetina y quercetina. Estas 16 variables originaron 5 funciones discriminantes, señaladas en el Cuadro 14.

Cuadro 14. Análisis discriminante de los compuestos fenólicos vinos de distinta procedencia, vendimias 2002 y 2003

Función discriminante	Valor específico	Porcentaje relativo	Correlación canónica	
1	5,578937531	47,73062894	0,920869052	
2	2,842305422	24,31735876	0,860081136	
3	1,569839716	13,43077182	0,781582177	
4	1,229244113	10,51680438	0,742574871	
5	0,468053728	4,004436098	0,56464684	
Funciones derivadas	Wilks Lambda	Chi-cuadrado	GL	<i>p</i>
0	0,004703777	107,1877899	80	0,023115128
1	0,030945854	69,51032257	60	0,18801561
2	0,118903428	42,58887100	42	0,445711523
3	0,305562735	23,7120018	26	0,59242326
4	0,68117398	7,678750515	12	0,809683442

En el modelo obtenido, sólo la primera función discriminante cumple con el 95% de confianza, al obtener un nivel de significación (p) inferior a 0,05. Esta función explica el 47,73% de las diferencias presentes entre todas las muestras. La segunda función discriminante explica el 24,32% de las diferencias entre las muestras, pero su nivel de significación (p) no es revelador al nivel del análisis realizado ($p \geq 0,05$). Ambas funciones obtenidas, permiten en conjunto explicar el 72,05% de las diferencias entre las muestras.

Cuadro 15. Clasificación de las muestras de vino de distintas procedencias, de acuerdo con las funciones discriminantes obtenidas.

Valles	Porcentaje Correcto	Maipo 2002	Rapel 2002	Curicó 2002	Maipo 2003	Rapel 2003	Curicó 2003
Maipo 2002	85,71	6	0	0	0	0	1
Rapel 2002	88,89	0	8	0	0	0	1
Curicó 2002	100,00	0	0	3	0	0	0
Maipo 2003	100,00	0	0	0	4	0	0
Rapel 2003	83,33	0	1	0	0	5	0
Curicó 2003	100,00	0	0	0	0	0	3
Total	90,63	6	9	3	4	5	5

Como indica el Cuadro 15, el modelo obtenido permite clasificar las muestras con un máximo de 90,63% de aciertos. Los Valles de Curicó 2002 y 2003 y del Maipo 2003, obtienen un 100% de aciertos y el mínimo porcentaje de aciertos se observa en el Valle del Rapel, en la vendimia 2003.

La Figura 7 representa las muestras de los tres valles y dos vendimias, respecto de las funciones discriminantes obtenidas.

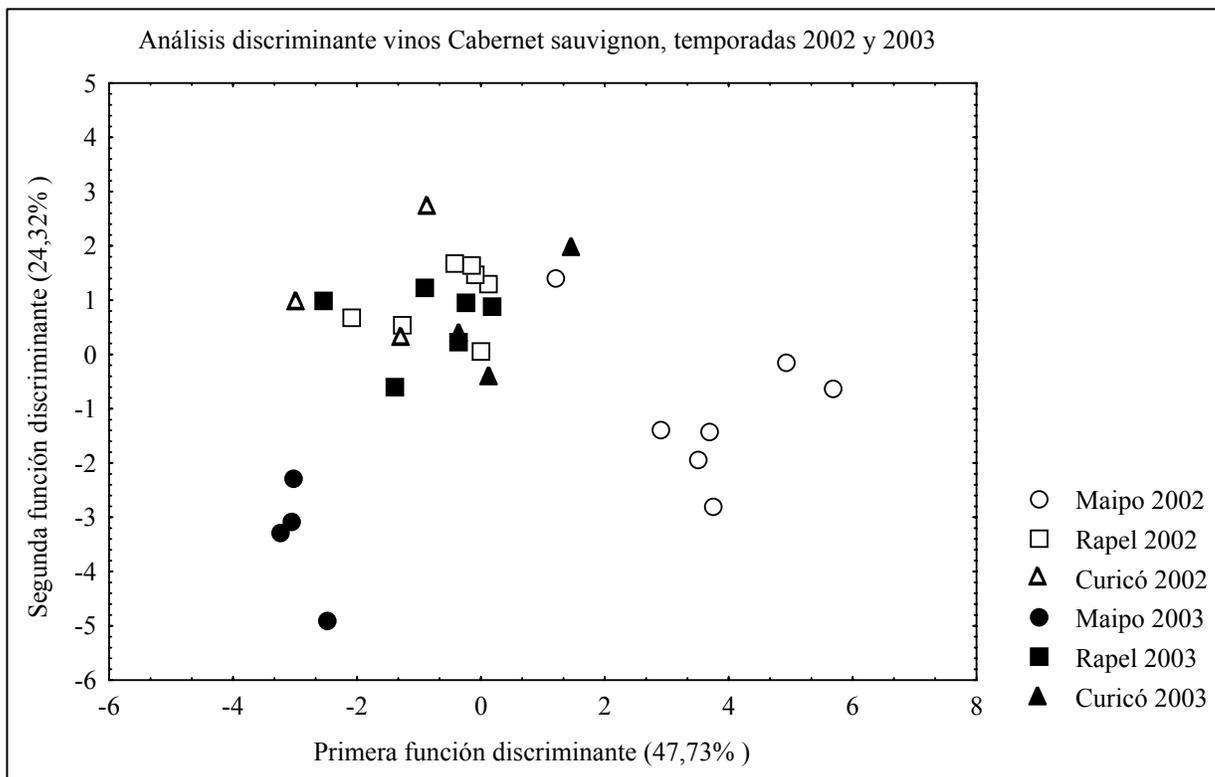


Figura 7. Representación de las muestras de vinos cv. Cabernet sauvignon, de tres valles, cosechas 2002 y 2003, frente a las dos funciones discriminantes.

En relación a la primera función discriminante, es posible observar que, salvo para las muestras procedentes del Valle del Maipo, el año de elaboración no afecta las muestras de vinos estudiadas. Esta función esta basada fundamentalmente en el flavonol quercetina y el ácido protocatéquico. La segunda función discriminante no permite discernir grupos entre las muestras analizadas.

Los resultados obtenidos confirman la heterogeneidad observada entre las muestras estudiadas, en relación a las variables determinadas analíticamente.

Compuestos Antociánicos y Vitisinas

A continuación se presentan los resultados de la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC-DAD) realizada en vinos cv. Cabernet sauvignon para la porción antociánica.

En la Figura 8 se presenta un cromatograma tipo de un vino comercial del cv. Cabernet sauvignon en el cual se detallan los compuestos cuantificados.

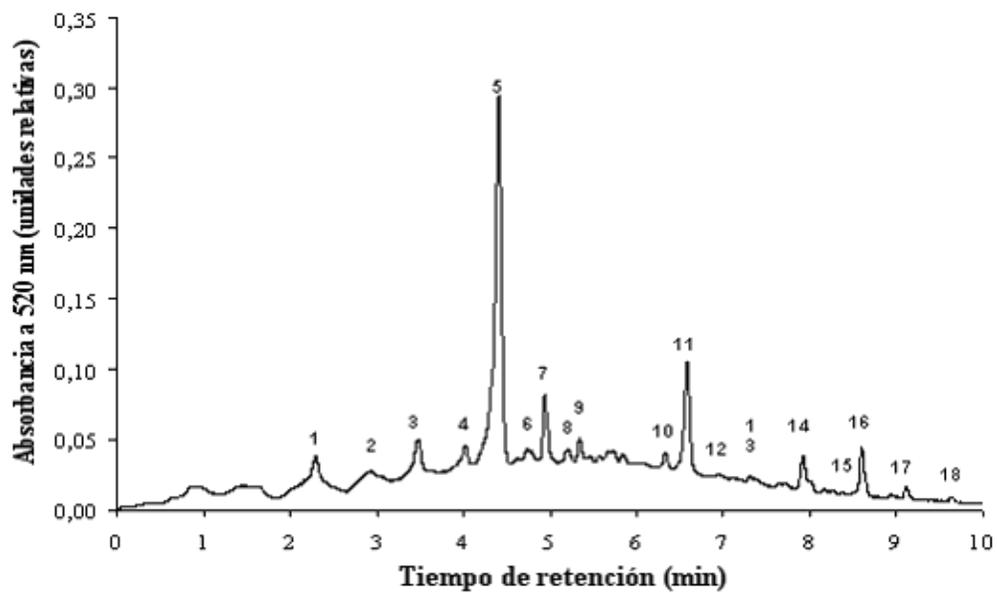


Figura 8. Cromatograma tipo de los compuestos antociánicos de un vino comercial cv. Cabernet sauvignon. **1** delphinidina-3-glucósido, **2** cianidina-3-glucósido, **3** petunidina-3-glucósido, **4** peonidina-3-glucósido, **5** malvidina-3-glucósido, **6** delphinidina-acetil-glucósido, **7** cianidina-acetil-glucósido, **8** vitisina B, **9** petunidina-acetil-glucósido, **10** peonidina-acetil-glucósido, **11** malvidina-acetil-glucósido, **12** delphinidina-*p*-cumaril-glucósido, **13** cianidina-*p*-cumaril-glucósido, **14** petunidina-*p*-cumaril-glucósido, **15** peonidina-*p*-cumaril-glucósido, **16** malvidina-*p*-cumaril-glucósido, **17** malvidina-guayasil-glucósido, **18** malvidina-siringuil-glucósido.

En el Cuadro 16 se muestran los compuestos fenólicos antociánicos determinados para vinos comerciales cv. Cabernet sauvignon provenientes de los Valles del Maipo, Rapel y Curicó, de las temporadas 2002 y 2003.

Cuadro 16. Concentraciones de los compuestos antocianos cuantificados para vinos cv. Cabernet sauvignon

Compuestos (mg*L ⁻¹)	Valles										
	Maipo n=7		2002 Rapel n=8		Curicó n=3		Maipo n=4		2003 Rapel n=6		Curicó n=1
	Prom	DS	Prom	DS	Prom	DS	Prom	DS	Prom	DS	*
Delfinidina-3-glucósido	5,67	±4,15	5,72	±2,98	5,96	±5,10	5,51	±1,58	14,94	±15,92	4,49
Cianidina-3-glucósido	1,07	±0,94	0,23	±0,05	0,73	±0,91	1,33	±1,37	0,67	±0,70	4,50
Petunidina-3-glucósido	6,17	±3,26	6,98	±2,96	5,63	±3,43	8,58	±1,56	9,76	±7,44	1,79
Peonidina-3-glucósido	2,44	±1,14	2,61	±0,79	3,10	±2,23	2,96	±0,54	3,62	±1,59	1,80
Malvidina-3-glucósido	59,00	±26,72	55,38	±12,58	52,08	±15,72	69,64	±10,58	78,00	±19,40	65,68
Total glucosilados	74,35	±36,21	70,92	±19,37	67,49	±27,39	88,02	±15,63	106,99	±45,04	78,25
Delfinidina-acetil-glucósido	1,77	±1,19	0,91	±0,09	1,11	±0,63	0,95	±0,12	2,38	±2,56	1,28
Cianidina-acetil-glucósido	2,54	±1,90	3,14	±0,97	2,89	±0,97	3,79	±1,38	3,53	±1,34	4,44
Petunidina-acetil-glucósido	1,19	±1,21	1,04	±0,25	1,12	±0,23	1,77	±0,53	1,72	±0,89	1,84
Peonidina-acetil-glucósido	0,89	±0,44	1,44	±0,38	1,33	±0,74	1,82	±0,31	2,14	±0,95	2,29
Malvidina-acetil-glucósido	15,31	±6,73	14,14	±3,65	14,13	±5,23	21,64	±3,98	28,04	±16,05	18,10
Total acetilados	21,70	±11,47	20,67	±5,34	20,58	±7,79	29,98	±6,32	37,81	±21,78	27,94
Delfinidina- <i>p</i> -cumaryl-glucósido	0,31	±0,30	0,16	±0,07	0,13	±0,09	0,24	±0,05	0,21	±0,09	0,42
Cianidina- <i>p</i> -cumaryl-glucósido	0,31	±0,21	0,59	±0,52	0,44	±0,28	0,30	±0,15	0,44	±0,33	0,50
Petunidina- <i>p</i> -cumaryl-glucósido	3,86	±1,69	3,56	±1,60	3,86	±1,73	5,90	±0,89	6,60	±2,94	6,90
Peonidina- <i>p</i> -cumaryl-glucósido	0,02	±0,04	0,03	±0,06	0,04	±0,04	0,01	±0,02	0,01	±0,03	0,00
Malvidina- <i>p</i> -cumaryl-glucósido	1,87	±1,29	1,61	±0,37	1,46	±0,93	1,89	±0,46	1,51	±0,44	1,56
Total <i>p</i>-cumarilados	6,36	±3,53	5,96	±2,62	5,93	±3,08	8,34	±1,58	8,77	±3,83	9,39
Malvidina-guayasil-glucósido	0,54	±0,45	0,45	±0,06	0,38	±0,22	0,61	±0,24	0,49	±0,20	0,60
Malvidina-siringuil-glucósido	0,35	±0,38	0,17	±0,06	0,57	±1,15	0,36	±0,14	0,22	±0,13	0,27
Vitisina B	0,42	±0,45	0,57	±0,48	0,76	±0,36	0,75	±0,28	0,77	±0,27	0,24
Total compuestos antocianos y derivados	103,73	±52,48	98,75	±27,93	95,72	±39,99	128,06	±24,20	155,05	±71,25	116,69

Prom: Promedio, DS: Desviación estándar. *: Debido a problemas instrumentales, sólo se dispuso de una muestra para el Valle de Curicó.

Los antocianos son los responsables del color rojo azulado de la piel de las uvas tintas y naturalmente del color del vino tinto. Los antocianos se localizan en las vacuolas de las células del hollejo (y en las de la pulpa, para las variedades tintoreras). En el hollejo existe un gradiente positivo de concentración desde el exterior hacia el interior; las células más próximas a la pulpa

son las más ricas en antocianos. Están formados por una molécula de antocianidina, que está glucosilada en posición 3. Asimismo esta glucosa puede estar acilada (esterificada en posición 3) por diferentes ácidos principalmente los ácidos acético, *p*-cumárico y caféico. Las moléculas presentes en la uva son malvidina, delphinidina, cianidina, peonidina y petunidina. En el género *Vitis*, el antociano mayoritario es la malvidina monoglucosilada (Zamora, 2003).

Las vitisinas son pigmentos derivados de los antocianos, recientemente descritos, que se caracterizan por presentar un color rojo anaranjado, ser poco sensibles a los cambios del pH y a la decoloración por SO₂ y ser químicamente muy estables. Estas características los convierten en candidatos para ser una componente importante del color de los vinos añejos (Zamora 2003). La vitisina identificada en este estudio es la vitisina B, detectándose su mayor concentración en el Valle del Rapel, cosecha 2003, con 0,77 mg*L⁻¹ y la menor en el Valle de Curicó, para la misma temporada, con 0,27 mg*L⁻¹.

El Cuadro 17 muestra el detalle de los porcentajes correspondientes a cada compuesto antociánico, del total obtenido.

Cuadro 17. Compuestos antociánicos cuantificados en Cabernet sauvignon, en tres valles de Chile, en dos temporadas.

Compuesto	2002			2003		
	Maipo (%)	Rapel (%)	Curicó (%)	Maipo (%)	Rapel (%)	Curicó (%)
Malvidina-3-glucósido	74,30	72,66	71,69	73,51	69,82	73,88
Petunidina-3-glucósido	10,82	11,73	11,08	12,69	11,66	9,02
Delfinidina-3-glucósido	7,47	6,88	7,52	5,23	11,31	5,30
Cianidina-3-glucósido	3,78	4,01	4,24	4,23	2,99	8,09
Peonidina-3-glucósido	3,23	4,13	4,67	3,74	3,72	3,51

Según Blouin y Guimberteau (2004), en la variedad Cabernet sauvignon, las proporciones de la composición antociánica es la siguiente: cianidina-3-glucósido 0,35%; delphinidina-3-glucósido 5,00%; peonidina-3-glucósido 2,52%; petunidina-3-glucósido 8,8% y malvidina-3-glucósido 83,33%. Los porcentajes promedios obtenidos en ambas temporadas, para los tres valles señalan: cianidina-3-glucósido 4,56%; delphinidina-3-glucósido 7,29%; peonidina-3-glucósido 3,83%; petunidina-3-glucósido a 11,17% y malvidina-3-glucósido 72,64%.

Los resultados presentan como antocianina mayoritaria la malvidina-3-glucósido, como sucede con la mayoría de variedades de vino. Luego de los derivados glucosilados, los derivados

acetilados se hallan en concentraciones relativas más elevadas, seguidas por los *p*-cumarilados. Además, en los resultados obtenidos se observó que la sumatoria total de compuestos antociánicos es mayor en la cosecha 2003 con respecto a la 2002. Esto puede explicarse debido a diferencias climáticas entre temporadas, incluyendo factores tales como iluminación y temperatura, que inciden directamente en la síntesis de antocianos.

CONCLUSIONES

De acuerdo a las condiciones empleadas en el presente estudio, es posible concluir que:

Las muestras de vino del cv. Cabernet sauvignon presentan en su gran mayoría el mismo perfil de compuestos fenólicos de bajo peso molecular y antocianinas, independientemente de su origen y año de elaboración.

Los análisis globales efectuados a las muestras de vinos comerciales del cv. Cabernet sauvignon, no permitieron establecer una diferenciación estadísticamente significativa respecto a la procedencia de éstas.

Se determinó que la composición fenólica pormenorizada de vinos comerciales del cv. Cabernet sauvignon de los Valles del Maipo, Rapel y Curicó, permitió diferenciar el año de elaboración y la procedencia geográfica de las muestras.

El análisis estadístico multivariante entre los 3 valles, fue capaz de diferenciar estadísticamente entre sí las muestras de los distintos orígenes analizadas, en función de los valores obtenidos en las diferentes variables cuantificadas analíticamente. En los valores obtenidos en los análisis pormenorizados, se puede aseverar que las muestras de los diferentes valles son distinguibles entre sí, al nivel de confianza aplicado en este estudio.

BIBLIOGRAFÍA

ÁLAMO, V. 2002. “Características de la composición fenólica de vinos comerciales Cabernet sauvignon y Chardonnay de la vendimia 2000, provenientes de cinco valles de Chile”. Memoria Ing. Agr. Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile, Santiago, Chile. 33 p.

BATE-SMITH, E. 1981. “Astringent tannins of the leaves of geranium species”. *Phytochem.* 20:211-216.

BLOUIN J. y G. GUIMBERTEAU. 2004. “Maduración y madurez de la Uva”. Ed. Mundi-Prensa. 151 p.

BROUSSARD, R., V. CHEYNER and A. NOBLE. 2001. “Bitterness and astringency of grape and wine polyphenols”. *Australian Journal of Grape and Wine Reseach.* 7:33-39

CHEYNER, V., P. SARNI-MANCHADO, M. MONTONET, 2000. “Los compuestos fenólicos”. *In: Seminario Internacional de Microbiología y Polifenoles del Vino.* Universidad de Chile. 114-136 p.

CRIPPEN D. and J. MORRISON, 1986. “The effects of sun exposure on the compositional development of Cabernet sauvignon berries”. *American Journal of Enology and Viticulture.* 37:235-247

FLANZY, C., 2000. “Enología: fundamentos científicos y tecnológicos”. Ed. Mundi-Prensa. Madrid, España. 415 p.

FRANKEL, E., A. WATERHOUSE and P. TEISSEDRE. 1995. “Principal phenolics phytochemicals in selected California wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low density lipoproteins”. *American Journal of Enology and Viticulture.* 43:890-894

GARCÍA-BARCELÓ, J. 1990. “Técnicas analíticas para vinos”. Ediciones FAB. Barcelona, España. 1713p.

GLORIES, Y. 1978. “Recherches sur la matière colorante des vins rouges”. Thèse doctorat détat, Université de Bordeaux, Francia. 364p.

MARX R., B. HOLBACH and H. OTTENDER 1997. “Determination of nine characteristic Anthocyanins in Wine by HPLC”. Bulletin de la Office International de la Vigne et du Vin. pp 3-7.

MAZZA G., L. FUKUMOTO, P. DELAQUIS, B. GIRARD and B. EWERT. 1999. “Anthocyanins, phenolics and color of Cabernet franc, Merlot and Pinot noir wines from British Columbia”. J. Agric. Food Chem. 47:4009-4017

MORALES, C., 2001. “Caracterización de la fracción fenólica del cv. Cabernet sauvignon en cinco valles de Chile, en dos temporadas”. Memoria Ing. Agr. Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile, Santiago, Chile. 98 p.

MOYER, R., K. HUMMER, C. FINN, B. FREI and R. WROLSTAD. 2002. “Anthocyanins, phenolics and antioxidant capacity in diverse small fruits: *Vaccinum*, *Rubus* and *Ribes*”. J. Agric. Food Chem. 50:519-525.

MUÑOZ, A., 2006. “Composición fenólica y evaluación sensorial de vinos comerciales de la cosecha 2005 del cv. Carménère de las D.O. Curicó y Maule”. Memoria Ing. Agr. Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile, Santiago, Chile. 55 p.

MUÑOZ, L., 2002. “Características de la composición fenólica de vinos comerciales Merlot y Sauvignon blanc, de la vendimia 2000, provenientes de cinco valles de Chile”. Memoria Ing. Agr. Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile, Santiago, Chile. 36 p.

PEÑA, A. 1998. "Contribución al conocimiento del origen de problemas sensoriales en vinos. Su relación con la composición fenólica y la presencia de compuestos organoclorados". Tesis doctoral. E.T.S.I. Agrónomos. Universidad Politécnica de Madrid. 277p.

PEÑA-NEIRA, A. 2002. "Composición fenólica de vinos comerciales chilenos". Revista Vitivinicultura, Chile. 4:46-51.

PEÑA-NEIRA, A. 2006. "Los taninos y su importancia en la calidad de uvas y el vino". Revista Vendimia, Chile. Abril. 50:18-20

PRICE, S., P. BREEN, M. VALLADO and B. WATSON. 1995. "Cluster sun exposure and quercetin in Pinot noir grapes and wine". American Journal of Enology and Viticulture 46:187-194

PSZCZOLKOWSKI, P. 1998. "Encepado de vides finas de Chile: problemática y diversificación". En: Tópicos de actualización en Viticultura y Enología. Pontificia Universidad Católica de Chile. 234p.

SERVICIO AGRÍCOLA Y GANADERO (SAG), 1995. Departamento de Protección Agrícola, Subdepartamento viñas y vinos. Decreto n° 464: zonificación vitícola y denominación de origen. 16 p.

VIVAS, N., Y. GLORIES, L. LAGUNE, C. SAUCIER et M. AUGUSTIN, 1994. "Estimation du degré de polymérisation des procyanidines du raisin et du vin par la méthode au *p*-dimethylaminocinnamaldehyde". J. Int. Sci. Vignes et Vin. 28(4):316-319

VIVAS, N. et M. NONIER, 2003. "Sur l'estimation et le quantification des composés phenoliques des vins". Bulletin de la Office International de la Vigne et du Vin. 76 (865-866):281-303

ZAMORA, F. 2003. "Elaboración y crianza del vino tinto: aspectos científicos y prácticos". Ed. A. Madrid Vicente y Mundi-Prensa. Madrid, España. 225 p.

APÉNDICE

Cuadro I. Resultados de los análisis básicos de laboratorio.

Valle	Vendimia	IPT	TT	GPTC	AT	IC	Matiz	IT
Maipo	2002	921,545	3,924	36,825	630,585	1,115	0,632	18,250
Maipo	2002	1126,726	4,775	21,384	559,655	1,009	0,661	8,880
Maipo	2002	1176,252	3,653	49,352	558,790	1,224	0,698	22,384
Maipo	2002	1165,639	3,847	41,412	530,245	1,325	0,677	22,861
Maipo	2002	1126,726	3,363	47,957	470,560	1,207	0,692	22,086
Maipo	2002	1105,500	3,576	42,449	488,725	1,161	0,719	24,845
Maipo	2002	958,690	3,344	51,255	311,400	0,814	0,782	18,492
Rapel	2002	930,389	2,590	66,365	384,925	0,919	0,738	31,895
Rapel	2002	863,174	2,532	51,891	350,325	0,705	0,791	24,040
Rapel	2002	1063,049	3,847	26,542	454,990	1,158	0,621	12,628
Rapel	2002	826,030	2,803	59,582	427,310	0,787	0,724	18,841
Rapel	2002	1128,494	3,518	53,439	439,420	1,124	0,679	32,493
Rapel	2002	895,013	2,552	50,557	268,150	0,873	0,727	28,466
Rapel	2002	994,066	3,557	20,946	310,535	0,872	0,835	14,647
Rapel	2002	1004,678	3,073	59,835	394,440	1,149	0,736	33,851
Rapel	2002	1101,962	3,750	52,240	321,780	0,989	0,762	34,290
Curicó	2002	919,776	2,571	62,624	324,375	0,770	0,756	20,342
Curicó	2002	992,297	3,479	47,853	307,075	0,954	0,859	48,490
Curicó	2002	902,088	2,900	45,732	301,020	0,829	0,738	19,423
Maipo	2003	955,152	2,977	33,929	351,190	1,015	0,779	30,000
Maipo	2003	965,765	3,151	51,352	265,555	0,831	0,793	18,453
Maipo	2003	1110,806	3,189	47,939	191,165	1,532	0,759	61,474
Maipo	2003	1002,910	2,861	45,581	214,520	1,410	0,773	45,741
Rapel	2003	1091,350	3,557	62,867	333,890	1,291	0,738	27,986
Rapel	2003	999,372	2,378	56,570	412,605	1,111	0,813	28,210
Rapel	2003	972,840	3,151	13,362	317,455	0,920	0,757	21,480
Rapel	2003	762,353	2,706	32,370	296,695	0,856	0,767	32,215
Rapel	2003	1422,115	3,924	48,598	749,955	2,195	0,619	33,867
Rapel	2003	762,353	2,880	44,477	286,315	0,788	0,757	37,862
Curicó	2003	1137,338	4,639	47,444	322,645	1,584	0,761	25,545
Curicó	2003	921,545	3,460	38,207	165,215	1,172	0,813	35,294
Curicó	2003	1521,168	5,064	39,076	103,800	1,647	0,841	37,469

IPT (Índice de polifenoles totales, expresado en EAG: equivalentes de ácido gálico), TT (Taninos totales), DMACH (Grado de polimerización de taninos poco condensados), AT (Antocianos totales), IC (Índice Colorante: D.O. 420nm+520nm+620nm), Matiz (D.O. 420nm/520nm), Índice de taninos (Índice de etanol).

Cuadro II. Resultados de los análisis pormenorizados a la fracción fenólica, mediante HPLC.

Vendimia	Valle	Ácido gálico	Ácido protocatequico	Ácido caftarico	(+)Catequina	Ácido Cafeico	Ácido siríngico	(-)-Epicatequina	Miricetina-3-- <i>O</i> -galactósido
2002	Maipo	2,12	0,68	2,02	5,71	10,94	3,50	14,41	25,26
2002	Maipo	2,16	0,48	1,80	9,17	9,68	1,33	6,20	21,31
2002	Maipo	1,97	1,22	2,39	13,61	5,82	5,37	30,04	24,62
2002	Maipo	4,06	0,59	1,75	12,29	8,12	1,42	18,82	22,74
2002	Maipo	2,45	1,10	1,35	13,98	10,36	2,84	15,63	31,82
2002	Maipo	1,69	1,33	1,36	ND	13,15	2,93	26,64	24,86
2002	Maipo	2,32	3,43	0,86	2,62	6,08	1,20	14,10	ND
2002	Curicó	1,98	1,34	0,35	15,36	ND	1,45	15,01	ND
2002	Curicó	2,83	3,10	0,41	8,41	3,43	1,80	33,45	2,82
2002	Curicó	5,31	0,83	0,58	3,31	5,76	1,16	12,57	ND
2002	Rapel	4,67	1,06	0,20	ND	8,37	2,04	17,03	6,81
2002	Rapel	5,10	1,88	0,82	ND	2,64	4,06	ND	ND
2002	Rapel	2,21	0,89	1,18	5,74	8,15	4,29	15,42	10,04
2002	Rapel	2,38	1,18	3,10	18,17	3,02	5,36	34,26	ND
2002	Rapel	4,48	1,98	2,01	1,98	8,03	1,21	16,27	2,99
2002	Rapel	4,45	0,81	1,30	0,63	1,95	1,41	15,08	3,42
2002	Rapel	2,23	4,95	0,37	ND	4,62	1,36	ND	3,53
2002	Rapel	5,65	1,16	0,80	ND	6,88	1,20	22,36	2,14
2002	Rapel	2,52	1,82	1,17	4,62	11,93	0,66	5,63	3,31
2003	Maipo	3,56	2,29	1,93	5,49	0,25	4,36	0,24	4,38
2003	Maipo	1,88	2,88	2,48	1,25	0,13	7,43	22,65	6,43
2003	Maipo	3,01	1,98	1,96	5,67	2,23	2,24	42,06	6,64
2003	Maipo	2,92	1,54	3,07	6,93	0,06	9,47	ND	5,69
2003	Rapel	2,09	2,90	2,65	ND	4,75	0,33	ND	3,05
2003	Rapel	2,30	2,38	0,12	ND	0,85	1,24	ND	3,76
2003	Rapel	2,31	2,62	2,03	5,86	ND	ND	ND	6,22
2003	Rapel	3,07	3,05	0,80	ND	4,22	4,23	ND	ND
2003	Rapel	2,01	ND	4,06	12,18	4,11	ND	ND	11,77
2003	Rapel	3,84	1,84	0,08	ND	0,70	2,61	11,06	0,37
2003	Curicó	2,67	2,12	3,78	ND	5,03	2,49	28,76	12,85
2003	Curicó	3,73	4,94	ND	ND	0,02	11,79	0,04	ND
2003	Curicó	3,64	3,64	0,03	5,39	8,32	ND	2,48	ND

ND: No detectado.

Cuadro II. (continuación)

Vendimia	Valle	Quercetina-3-O-galactósido	Quercetina-3-O-glucurónido	Quercetina-3-O-glucósido	Kaempferol-3-O-glucósido	Kaempferol	Isorhamnetina-3-O-glucósido	Miricetina	Quercetina
2002	Maipo	7,21	3,78	6,43	1,91	9,89	6,11	8,87	27,04
2002	Maipo	6,32	2,76	6,05	1,56	8,41	5,29	7,43	23,82
2002	Maipo	3,85	5,42	9,60	1,49	7,41	8,65	14,35	25,08
2002	Maipo	6,21	5,38	8,03	1,91	5,76	5,63	9,59	23,95
2002	Maipo	4,61	8,60	ND	2,70	7,63	4,15	10,08	26,00
2002	Maipo	5,04	3,05	11,12	3,02	8,24	4,25	12,32	24,44
2002	Maipo	3,26	ND	ND	ND	ND	8,87	6,04	1,78
2002	Curicó	3,42	ND	ND	ND	3,63	ND	6,12	0,77
2002	Curicó	4,92	ND	ND	4,18	1,89	1,87	3,03	2,05
2002	Curicó	8,95	0,21	0,73	ND	6,12	ND	5,44	11,52
2002	Rapel	3,17	2,59	0,22	1,00	2,39	13,75	3,00	4,71
2002	Rapel	ND	ND	ND	ND	ND	6,07	6,11	ND
2002	Rapel	3,90	ND	2,81	1,18	6,51	ND	9,28	6,66
2002	Rapel	ND	ND	11,51	2,86	10,89	ND	19,27	21,00
2002	Rapel	ND	13,85	13,95	1,38	2,61	6,12	10,81	10,99
2002	Rapel	ND	7,24	5,62	1,40	1,02	3,32	8,98	2,47
2002	Rapel	7,12	3,63	2,12	5,24	1,78	0,59	1,45	2,48
2002	Rapel	3,35	3,45	0,74	ND	1,90	6,15	ND	4,96
2002	Rapel	4,10	ND	1,19	4,12	1,64	0,81	2,12	8,11
2003	Maipo	ND	1,61	5,91	5,50	1,76	4,09	ND	4,87
2003	Maipo	6,01	3,15	1,19	ND	2,98	4,96	ND	9,12
2003	Maipo	6,67	7,86	2,82	0,77	1,90	1,82	4,12	4,58
2003	Maipo	ND	4,46	2,32	1,58	3,71	1,09	4,96	10,54
2003	Rapel	ND	8,51	3,20	ND	2,21	0,34	1,38	5,60
2003	Rapel	2,74	0,99	0,03	ND	4,86	0,60	2,15	8,73
2003	Rapel	7,66	1,23	0,95	0,63	ND	14,96	11,56	0,93
2003	Rapel	4,22	1,19	8,16	8,37	4,82	ND	3,85	5,50
2003	Rapel	ND	1,80	0,25	1,03	ND	26,13	21,52	1,41
2003	Rapel	ND	ND	ND	ND	2,71	ND	2,88	2,83
2003	Curicó	7,43	9,62	ND	1,86	7,70	4,53	10,59	18,13
2003	Curicó	0,34	ND	ND	ND	0,30	ND	ND	1,13
2003	Curicó	ND	5,55	7,42	0,95	1,13	ND	1,35	5,04

ND: No detectado.