



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS

ESCUELA DE POSTGRADO

**EVOLUCIÓN DEL PERFIL QUÍMICO DE BAYAS Y VINOS DE LA
VARIEDAD SYRAH (*Vitis vinifera L.*) DURANTE LA MADURACIÓN EN DOS
ZONAS VITÍCOLAS CONTRASTANTES DE LA ZONA CENTRO DE CHILE.**

Tesis para optar al Título Profesional de Ingeniero Agrónomo y al Grado de
Magíster en Ciencias agropecuarias

MARCO ANDRÉS BUSTAMANTE QUIÑONES

Director de Tesis

Claudio Pastenes Villarroel

Álvaro Peña Neira

Profesores consejeros

Mauricio Galleguillos Torres

Marco Garrido Salinas

Profesor colaborador

Mariona Gil Cortiella

SANTIAGO- CHILE

2020

UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS AGRONÓMICAS
ESCUELA DE POSTGRADO

**EVOLUCIÓN DEL PERFIL QUÍMICO DE BAYAS Y VINOS DE LA
VARIEDAD SYRAH (*Vitis vinifera L.*) DURANTE LA MADURACIÓN EN DOS
ZONAS VITÍCOLAS CONTRASTANTES DE LA ZONA CENTRO DE CHILE.**

Tesis presentada como parte de los requisitos para optar al Título Profesional de
Ingeniero Agrónomo y al Grado de Magíster en Ciencias Agropecuarias

MARCO ANDRÉS BUSTAMANTE QUIÑONES

Calificaciones

DIRECTOR DE TESIS/AFE

Claudio Pastenes Villarroel 6,9

Ingeniero Agrónomo, MS, Ph.D.

Álvaro Peña Neira. 6,9

Ingeniero Agrónomo, MS, Ph.D.

PROFESORES CONSEJEROS

Mauricio Galleguillos Torres 6,7

Ingeniero Agrónomo, MS, Ph.D.

Marco Garrido Salinas 6,0

Ingeniero Agrónomo, MS, Ph.D.

Santiago, Chile
2020

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

Dicata scientiae et veritatis...

Concurso de apoyo a la formación de redes internacionales para investigadores(as) en etapa inicial.
CONICYT, Cool climate vs. Warm climate red wines: Chemical and Organoleptic Characterization
(REDI170088).

Understanding the anthocyanin synthesis of table grape berries: developing opportunities for its
manipulation

(FONDECYT 1181142)

ÍNDICE

ÍNDICE DE CUADROS	6
INDICE DE FIGURA	7
INDICE DE ANEXOS.....	8
RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
HIPÓTESIS	5
OBJETIVOS.....	5
Objetivo general.....	5
Objetivos específicos	5
MATERIALES Y MÉTODOS.....	6
Ubicación del estudio	6
Material biológico.....	6
Equipamiento y reactivos	6
Tratamientos y diseño experimental	6
Eventos de Muestreos	7
Manejo del experimento.....	7
Evaluaciones	8
Caracterización climática de la zona vitícola.	10
Análisis estadístico.....	11
RESULTADOS	12
Condiciones climáticas de los valles de Maipo y Casablanca durante el periodo productivo 2018-2019	12
Variables meteorológicas	12
Índices Bioclimáticos de importancia vitivinícola.....	13
Caracterización química de bayas de la variedad Syrah provenientes de los valles de Maipo y Casablanca	15
Parámetros productivos y análisis generales de las bayas.....	15
Fenoles en las bayas.	16
Composición aromática.....	19
Ácidos orgánicos.....	21
Composición iónica.....	22
Caracterización química de vinos de la variedad Syrah provenientes de los valles de Maipo y Casablanca	24

Análisis generales.....	24
Fenoles en el vino.....	25
Composición aromática	28
Ácidos orgánicos.....	31
Composición elemental	31
Polisacáridos	32
Análisis Multivariados	33
DISCUSIÓN.....	35
CONCLUSIONES	41
LITERATURA CITADA.....	42
ANEXOS Y/O APÉNDICES.....	49

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Momentos de cosecha y parámetros de madurez de las uvas asociadas a cada tratamiento para en el Valle del Maipo y Casablanca.....	7
Cuadro 2: Análisis químicos y metodologías asociadas para vinos y tejidos de uva.....	9
Cuadro 3. Principales índices bioclimáticos asociados a la madurez de uvas de la variedad Syrah en los Valles del Maipo y Casablanca durante la temporada 2017-2018.....	14
Cuadro 4. Contenido de metabolitos secundarios totales relativo al peso seco del cada tejido para extractos de uva de la variedad Syrah proveniente de los Valles del Maipo y Casablanca.....	15
Cuadro 5. Concentración de Ácidos orgánicos (mgL^{-1}) de los mostos de uva provenientes de los Valles del Maipo y Casablanca.....	22
Cuadro 6. Concentración de elementos minerales ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) de hollejos totalmente deshidratados de uva Syrah provenientes de los Valles del Maipo y Casablanca.....	22
Cuadro 7. Concentración de elementos minerales ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) de semillas totalmente deshidratados de uva Syrah provenientes de los Valles del Maipo y Casablanca.....	23
Cuadro 8. Parámetros generales de los vinos de la variedad Syrah provenientes de los Valles del Maipo y Casablanca.....	24
Cuadro 9. Parámetros asociados a espacio de color CIEL*a*b* de vinos Syrah de los valles de Maipo y Casablanca.....	26
Cuadro 10. Concentración de Ácidos orgánicos (gL^{-1}) provenientes de los Valles del Maipo y Casablanca.....	31
Cuadro 11. Concentración de elementos minerales en vinos (mgL^{-1}) provenientes de los Valles del Maipo y Casablanca.....	32
Cuadro 12. Contenido de polisacáridos (gL^{-1}) de vinos Syrah provenientes del Valle del Maipo.....	33
Cuadro 13. Contenido de polisacáridos (gL^{-1}) de vinos Syrah provenientes del Valle de Casablanca.....	33

INDICE DE FIGURA

Figura 1. Temperaturas medias diarias durante la madurez en el Valle del Maipo (rojo) y Casablanca (azul).....	12
Figura 2. Temperaturas mínimas y máximas durante la madurez de la uva en los Valles del Maipo y Casablanca.....	13
Figura 3. Concentración de Antocianos cuantificados por HPLC-DAD de los hollejos completamente deshidratados de variedad Syrah provenientes de los valles del Maipo y Casablanca.....	17
Figura 4. Concentración de Fenoles de bajo peso molecular de semillas (A) y hollejos (B) totalmente deshidratadas de uvas de la variedad Syrah en los valles del Maipo y Casablanca.....	18
Figura 5. Concentración de las fracciones mono y oligoméricas de taninos condensado de semillas (a) y hollejos (b) totalmente deshidratadas de uvas de la variedad Syrah provenientes del Maipo (CC) y Casablanca (CF).....	19
Figura 6. Evolución de la concentración relativa de grupos aromáticos de las uvas de la variedad Syrah de los valles de Maipo (rojo) y Casablanca (azul) en tres niveles de madurez.....	20
Figura 7. Biplot de análisis de componentes principales de grupos aromáticos de las uvas variedad Syrah de los valles de Maipo (CC) y Casablanca (CF) en 3 épocas de cosecha.....	21
Figura 8. Concentración de Antocianos por sustituyente de los vinos de variedad Syrah provenientes de los valles del Maipo y Casablanca.....	25
Figura 9. Concentración de fenoles flavonoides y no flavonoides de bajo peso molecular de los vinos de variedad Syrah provenientes de los valles del Maipo y Casablanca cuantificados por HPLC-DAD.....	27
Figura 10. Concentración ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de fracciones monomérica (a) y oligomérica (b) y fracción polimérica (c) de vinos Syrah provenientes de los Valles del Maipo (línea roja) y del Valle de Casablanca (línea azul).....	28
Figura 11. Evolución de la concentración relativa de grupos aromáticos de los vinos de la variedad Syrah de los valles de Maipo (rojo) y Casablanca (azul).....	29
Figura 12. Biplot de análisis de componentes principales de grupos aromáticos de los vinos de la variedad Syrah de los valles de Maipo y Casablanca en 3 épocas de cosecha.....	30

INDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Humedad relativa (A) y radiación promedio (B) diaria durante la madurez de las uvas provenientes del Valle del Maipo y Casablanca.....	49
Anexo 2. Temperatura activa diaria durante la madurez de las uvas provenientes del Valle del Maipo y Casablanca.....	50
Anexo 3. Índice de Winkler acumulado durante la madurez de las uvas provenientes del Valle del Maipo y Casablanca.....	50
Anexo 4. Índice de Frescor nocturno diario durante la madurez de las uvas provenientes del Valle del Maipo y Casablanca.....	51
Anexo 5. Índice de Huglin acumulado durante la madurez de las uvas provenientes del Valle del Maipo y Casablanca.....	51
Anexo 6. Peso de 100 bayas y tejidos asociados para uva proveniente de los Valles de Maipo y Casablanca.....	52
Anexo 7. Cromatograma tipo de los Antocianos presentes en hollejos de variedad Syrah, cada pico representa un compuesto asociado al anexo 8 y 9.....	52
Anexo 8. Contenido de Antocianos cuantificados por HPLC relativo al peso seco de los hollejos y obtenidos desde los extractos de uva de la variedad Syrah proveniente de los Valles del Maipo.....	53
Anexo 9. Contenido de Antocianos cuantificados por HPLC relativo al peso seco de los hollejos y obtenidos desde los extractos de uva de la variedad Syrah proveniente de los Valles de Casablanca.....	54
Anexo 10. Cromatograma tipo de los FBPM presentes en hollejos de variedad Syrah, cada pico representa un compuesto asociado al anexo 11 y 12.....	54
Anexo 11. Fenoles de bajo peso molecular cuantificados por HPLC ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de hollejos totalmente deshidratados de los vinos provenientes del Valle del Maipo.....	55
Anexo 12. Fenoles de bajo peso molecular cuantificados por HPLC ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de hollejos totalmente deshidratados de los vinos provenientes del Valle de Casablanca.....	56
Anexo 13. Cromatograma tipo de los FBPM presentes en semillas de variedad Syrah, cada pico representa un compuesto asociado al anexo 14 y 15.....	57
Anexo 14. Fenoles de bajo peso molecular cuantificados por HPLC ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de semillas totalmente deshidratados de los vinos provenientes del Valle del Maipo.....	57

Anexo 15. Fenoles de bajo peso molecular cuantificados por HPLC ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de semillas totalmente deshidratados de los vinos provenientes del Valle de Casablanca.....	58
Anexo 16. Grupo I y II del fraccionamiento de tanino cuantificados por HPLC ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de semillas de Syrah totalmente deshidratadas provenientes del Valle del Maipo.....	59
Anexo 17. Grupo I y II del fraccionamiento de tanino cuantificados por HPLC ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de semillas de Syrah totalmente deshidratadas provenientes del Valle de Casablanca.....	60
Anexo 18. Cromatograma tipo de las Fracciones de tanino mono y oligomericas presentes en hollejos de variedad Syrah, cada pico representa un compuesto asociado al anexo 19.....	60
Anexo 19. Grupo I y II del fraccionamiento de tanino cuantificados por HPLC ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de hollejos totalmente deshidratados de la variedad Syrah provenientes del Valle de Casablanca.....	61
Anexo 20. Concentración relativa ¹ de compuestos aromáticos presentes en uvas de la variedad Syrah provenientes del Valle del Maipo en tres épocas de cosecha.....	61
Anexo 21. Concentración relativa ¹ de compuestos aromáticos presentes en uvas de la variedad Syrah provenientes del Valle de Casablanca en tres épocas de cosecha.....	62
Anexo 22. Nivel de sulfitado de los vinos Syrah.....	63
Anexo 23. Cromatograma tipo de los Antocianos de los vinos de variedad Syrah, cada pico representa un compuesto asociado al anexo 24 y 25.....	63
Anexo 24. Concentración de Antocianos en vinos del Valle del Maipo cuantificados por HPLC.....	63
Anexo 25. Concentración de Antocianos en vinos del Valle de Casablanca cuantificados por HPLC.....	64
Anexo 26. Absorbancias de vinos Syrah asociadas a longitudes de onda.....	64
Anexo 27. Cromatograma tipo de los fenoles de bajo peso molecular de los vinos de variedad Syrah, cada pico representa un compuesto asociado al anexo 28 y 29.....	64
Anexo 28. Fenoles de bajo peso molecular cuantificados por HPLC-DAD de los vinos Syrah provenientes del Valle del Maipo.....	65
Anexo 29. Fenoles de bajo peso molecular cuantificados por HPLC-DAD de los vinos Syrah provenientes del Valle de Casablanca.....	65
Anexo 30. Cromatograma tipo de fracciones de taninos mono y oligomericas de los vinos de variedad Syrah, cada pico representa un compuesto asociado al anexo 31 y 32.....	67

Anexo 31. Grupo I y II del fraccionamiento de tanino cuantificados por HPLC ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de vinos de la variedad Syrah provenientes del Valle del Maipo.....	67
Anexo 32. Grupo I y II del fraccionamiento de tanino cuantificados por HPLC ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de vinos de la variedad Syrah provenientes del Valle del Casablanca.....	68
Anexo 33. Concentración relativa ¹ de compuestos aromáticos presentes en vinos de la variedad Syrah provenientes del Valle del Maipo en tres épocas de cosecha.....	69
Anexo 34. Concentración relativa ¹ de compuestos aromáticos presentes en vinos de la variedad Syrah provenientes del Valle de Casablanca en tres épocas de cosecha.....	71
Anexo 35. Cromatograma tipo de los Polisacáridos de los vinos de variedad Syrah, cada pico representa un compuesto asociado en la tabla.....	72

RESUMEN

Debido a su amplia distribución a nivel nacional y mundial, así como la gran cantidad de artículos científicos asociados, la variedad Syrah se posiciona como un modelo de estudio en la evolución de metabolitos y otros compuestos presentes en las bayas y vinos. En Chile, esta variedad ha sido cultivada tradicionalmente en la zona del Valle Central, aunque actualmente también ha abarcado zonas como el Valle de Casablanca que, a pesar de que se encuentran en latitudes similares, poseen climas totalmente contrastantes, debido a la influencia costera que presenta este último valle. Los objetivos de aumentar la superficie plantada en zonas más frías como Casablanca van desde diversificar la oferta en la gama de los vinos, hasta evitar los perjuicios que ha implicado el cambio climático, fenómeno que en la zona del Valle Central de Chile se ha traducido en un desacople de la madurez tecnológica, fenólica y aromática. Una de las estrategias ha sido diversificar los momentos de vendimia para de esta forma, rescatar los atributos intrínsecos de cada momento del desarrollo, para así elaborar vinos equilibrados.

Por lo anterior, se han seleccionado 2 viñedos de la variedad Syrah (clon 174). El primero de ellos se ubica en el Valle del Maipo, zona localizada en la Depresión Intermedia y piedemonte de la Cordillera de los Andes, mientras que el segundo, se localiza en las planicies litorales y valles del interior de la Cordillera de la Costa. Se realizaron 3 cosechas por triplicado en cada una de las zonas durante la vendimia 2019 para evaluar la composición química de cada uno de los tejidos que componen la baya y el vino. Esta caracterización contempló propiedades físicas, metabolitos primarios y secundarios y la composición elemental. Además, se llevó a cabo una descripción de las variables climáticas y de los índices bioclimáticos en ambos valles.

El factor valle resultó ser el de mayor impacto al compararlo con el factor madurez sobre la composición química tanto de bayas como de vinos. En el Valle del Maipo se observaron las mayores concentraciones de taninos, antocianos acetilados, concentración relativa de aromas y polisacáridos, mientras que, en el Valle de Casablanca, las uvas y vinos resultaron poseer mayor concentración de antocianinas, ácidos orgánicos y potasio.

A lo largo de la madurez de ambos valles se observó una disminución de los ácidos orgánicos, un aumento de los azúcares fermentables (lo que se tradujo en el aumento del grado alcohólico de los vinos), antocianinas y un mayor grado de polimerización en el caso de los taninos condensados.

Palabras claves: Ácidos Orgánicos, Polifenoles, Cationes, Zonas climáticas, Momento de cosecha.

ABSTRACT

Given its wide distribution in Chile and in the world, as well as the large number of associated scientific articles, Syrah variety is positioned as a study model in the evolution of metabolites and other compounds present in berries and wines. Syrah variety in Chile has been traditionally cultivated in the Central Valley area, but today its currently production is located in areas such as Casablanca Valley. This two valleys despite being at similar latitudes, there climates are totally diferent. The objectives of increasing the area planted in these colder valleys start from diversifying the offer in the wine range, to avoiding the damages that have involved climate change, a phenomenon that in the Central Valley of Chile has resulted in a decoupling of technological, phenolic and aromatic maturity. One of the strategies has been to diversify the harvest moments for this form, to rescue the intrinsic attributes of each moment of development, in order to elaborate balanced wines.

Therefore, 2 vineyards of the Syrah variety belonging to the same clone have been selected. The first one is located in the Maipo Valley, an area located in the Depresión Intermedia and foothills of the Cordillera de los Andes, while the second is located in the coastal plains and valleys of inside of the Cordillera de la Costa. Three harvests were evaluated in triplicate in each of the areas during the 2019 vintage to assess the chemical composition of each of the tissues that make up the berry and wine. This characterization contemplated physical properties, primary, secondary metabolites and elemental composition. In addition, a description of the climatic variables and bioclimatic index in both valleys.

The “valley factor” was the one with the greatest impact on the chemical composition of berries and wines when they where compared with the “maturity factor”. In the Maipo Valley, the highest concentrations of tannins, acetylated anthocyanins and polysaccharides were observed, while, in the Casablanca Valley, grapes and wines were found to have a higher concentration of anthocyanins, organic acids and potassium.

Throughout the maturity of both valleys, a decrease in organic acids was affected, an increase in fermentable sugars (which resulted in an increase in the alcoholic concentration of wines), anthocyanins and a higher degree of polymerization in the case of condensed tannins

INTRODUCCIÓN

Vitis vinifera es una especie que posee una superficie mundial plantada de más de 10 millones de hectáreas que se distribuyen a través de climas templados a tropicales, permitiendo catalogarla como una de las especies frutales cultivadas más importantes del mundo. La gran diversidad de genotipos de la vid, dan como resultado una gran capacidad adaptativa que se refleja en las miles de variedades cultivadas (Riaz et al., 2004). Sin embargo, la expresión sensorial que se refleja en los vinos que derivan de una variedad, no solo obedece a factores genéticos, sino que su interacción con el medio ambiente contribuirá a configurar la tipicidad que tendrá el vino proveniente de un *terroir* o región vitivinícola determinada (Hidalgo, 2003). Es así como algunos viticultores, en el afán de encontrar nuevas expresiones varietales para algunas variedades que tradicionalmente han sido cultivadas en el Valle Central de Chile, han optado por trasladar los cultivos a valles más fríos del país (SAG, 2017).

Tal es el caso de la variedad Syrah que, con casi 8.000 hectáreas de superficie cultivadas, se consolida como la cuarta variedad tinta con mayor superficie del territorio nacional (SAG, 2017). Esto, a su vez, posiciona a Chile como el séptimo productor de esta variedad a nivel mundial, ranking en el que lideran Francia, Australia y España, que en su conjunto poseen más de 124.000 hectáreas (OIV, 2017). En el caso de Chile, Syrah se ha plantado en valles como el Valle del Cachapoal o Maipo, ambos considerados cálidos según el índice bioclimático de Winkler (Winkler et al., 1974). Pese a esto, actualmente es posible encontrar pequeñas producciones en valles fríos tales como las del Valle de Casablanca o San Antonio. En ambos casos, los vinos producidos demuestran tipicidades organolépticas contrastantes bajo similares potenciales de gama. Lo que es reflejo de la alta plasticidad ya reportada en esta variedad (Visan et al., 2019). Por lo anterior, sumado a la gran cantidad de artículos científicos desarrollados en Syrah; esta variedad se convierte en un excelente modelo de estudio (OIV, 2017).

En cuanto a la plasticidad, Fernie y Toghe (2013) la definen como la “capacidad de un único genotipo de producir una gran variabilidad de fenotipos en diferentes entornos. La cual, actualmente, es importante en la selección de variedades dado los perjuicios del cambio climático”. En la enología, la plasticidad puede asociarse al concepto de tipicidad, que corresponde a la interacción entre las características propias de un genotipo con los demás factores que componen un *terroir* (suelo, clima y prácticas realizadas en el viñedo y durante la fermentación). Esta interacción definirá la composición química de las bayas que, a su vez, se someterá a procesos de transformaciones y pérdidas durante la fermentación y crianza (Fenoll et al., 2009). Sin embargo, la composición de las bayas cambia drásticamente a través del desarrollo y crecimiento de los racimos, siendo lo que sucede entre envero y vendimia, de especial interés para determinar el potencial de gama, las operaciones unitarias que se utilizaran para la elaboración del vino y la elección de los momentos de cosecha, esto considerando que una de las técnicas recurrentes en la enología, contempla la elaboración de ensamblajes a partir de diferentes niveles de madurez, para así rescatar los atributos intrínsecos de cada momento (Hochberg et al., 2015).

En este contexto y considerando la gran cantidad de variables involucradas en la determinación del perfil químico de los vinos, existen estudios como el realizado en la zona productiva de Mendoza, Argentina en la variedad Malbec, en el que se evaluó un pool de

vinos producidos a partir de uvas de madurez similar. El estudio permitió identificar 2 tipos de vinos. Los vinos provenientes de la zona precordillerana presentaron una mayor concentración de compuestos fenólicos, lo que se reflejó en la mayor coloración y estructura con respecto a los provenientes de la zona baja del mismo valle. Las diferencias en el clima de ambas zonas parecieron ser las responsables de las diferencias en la composición química de los vinos de ambas localidades (Fanzone et al., 2010). Este tipo de estudios en conjunto con aquellos que caracterizan climáticamente una región, se constituyen como herramientas fundamentales para la zonificación vitícola. Sin embargo, los elementos del clima son múltiples y complejos, por lo que es necesario elaborar índices bioclimáticos, los cuales son indicadores sintéticos que simplifican un conjunto de datos meteorológicos correlacionándolos con el desempeño de una especie o variedad en un entorno (Rojas, 2010).

Las variables climáticas tienen un efecto sobre los metabolitos de las bayas, esto debido a que su síntesis se lleva a cabo gracias a enzimas de actividad altamente dependiente de las temperaturas, mediando la rapidez del proceso de maduración. En líneas generales, las temperaturas cálidas (25 -35°C), en comparación a las frías (10 -20°C), aceleran el desarrollo de la baya debido al aumento en la acumulación de azúcares fermentables (Boss et al., 2014) y a la acentuada respiración del ácido málico y cítrico (Coombe y McCarthy, 2000). Por otro lado, las temperaturas superiores o eventos climáticos adversos como las olas de calor, pueden incidir en la disminución en la síntesis y aumento de la degradación de antocianos (Giacosa et al., 2015; Kliewer y Torres, 1972); En el caso de los aromas, estos aceleran la sucesión en la evolución de descriptores que, en general, van desde herbáceos a frutos rojos sobremaduros. Además, son susceptibles de oxidarse conllevando a la reducción de la expresión aromática característica de cada variedad (Zoecklein et al., 2001).

En el caso de la radiación, este es un factor preponderante en la síntesis de compuestos fenólicos. Esto debido a que la actividad de la enzima fenilalanina amonio liasa depende de la exposición de los racimos a la radiación solar, existiendo tres grupos de interés: los antocianos, los flavan-3-oles y flavonoles (Castellarin et al., 2012). En el caso de los flavan-3-oles, estos son parte de la composición química de semillas y hollejos, mientras que las antocianinas y flavonoles residen exclusivamente en las pieles (Czemmel et al., 2009). En líneas generales, la síntesis de estos compuestos es favorecida por regímenes de altas temperaturas, radiación u otros tipos de estrés (Cheynier, 2005).

Tomando en cuenta estos antecedentes, resulta de interés evaluar y comparar la evolución química que tienen los vinos y uvas de la variedad Syrah en los Valles de Casablanca y Maipo, ambos que, a pesar de que se encuentran en latitudes similares del territorio nacional, presentan regímenes climáticos muy contrastantes. Por un lado, el Valle de Casablanca que hoy posee tan solo 131 ha plantadas de esta variedad a nivel país (SAG, 2016), se extiende en las planicies costeras entre la Cordillera de la Costa y el Océano Pacífico, lo que condiciona la presencia de una alta humedad relativa y baja oscilación térmica. Su clima es templado frío con una precipitación anual de 450mm y una temperatura media de 18°C (Rojas, 2010). En contraparte, El Valle del Maipo se extiende a través de la Depresión Intermedia y en el piedemonte de la Cordillera de los Andes, presentando un clima templado cálido con estación seca de 6 a 8 meses también coincidente con el ciclo productivo en que se alcanzan temperaturas medias de 25°C. Las precipitaciones anuales se estiman en 341 mm (Rojas, 2010).

HIPÓTESIS

Bayas y vinos de la variedad Syrah del Valle del Maipo, presentan una menor concentración de ácidos orgánicos, polisacáridos, compuestos fenólicos y aromáticos que los provenientes del Valle de Casablanca, independiente de la fecha de cosecha.

OBJETIVOS

Objetivo general

Comparar los perfiles químicos de uvas y vinos de la variedad Syrah provenientes de 2 valles de climas contrastantes en tres épocas de cosecha.

Objetivos específicos

1. Caracterizar climáticamente los valles vitícolas de Maipo y Casablanca.
2. Caracterizar los diferentes tejidos de las bayas y vinos en cuanto a su contenido y concentración de compuestos químicos durante la madurez.
3. Identificar los cambios en el contenido de cationes en uvas y vinos durante la madurez.

MATERIALES Y MÉTODOS

Ubicación del estudio

Las muestras fueron obtenidas desde el viñedo perteneciente a la Viña Pérez Cruz ubicada en la comuna de Paine, Valle del Maipo, Región Metropolitana (33°50'36.2"S 70°38'08.5"O) y desde la Viña Matetic ubicado en la comuna de San Antonio, Valle de Casablanca, Región de Valparaíso (33°28'37.1"S 71°28'36.4"O). Las vinificaciones se llevaron a cabo en la planta piloto, mientras que los análisis químicos en los laboratorios de Química enológica, Análisis Cromatográfico y Capacidad Antioxidante y Análisis Sensorial, todos dependientes del Departamento de Agroindustria y Enología. Por otro lado, los análisis de composición iónica de uvas y vinos se realizaron en el laboratorio de Nutrición Vegetal. Todas estas instalaciones ubicadas en la Facultad de Ciencias Agronómicas de la Universidad de Chile.

Material biológico

Las uvas se cosecharon de plantas en plena producción de la variedad Syrah, clon 174 cultivadas sobre pie franco en un sistema de conducción en espaldera con orientación norte-sur en ambas viñas, un marco de plantación es de 1m x 1,6m y un nivel productivo aproximado de 1,2-1,5 kg en el caso de la Viña Pérez-Cruz y de 2,2-2,6 kg en el caso de la Viña Matetic. Los cuidados fitosanitarios y manejos agronómicos fueron estipulados por cada una de las viñas.

Equipamiento y reactivos

Los equipos necesarios para realizar los análisis químicos corresponden a un concentrador Labconco CentriVap (Merck), un espectrofotómetro marca Shimadzu, modelo UV-1800, un potenciómetro Hanna Instruments pH 21, una centrífuga (Thermo, modelo Labofuge-400, Alemania) y un rotavapor (Heidolph, modelo EB-2000, Alemania). Además, se utilizó un cromatógrafo líquido de alta resolución (HPLC-DAD) marca Agilent Technologies modelo 1200, el cual está constituido por un detector de arreglo de diodos modelo G1315B, una bomba cuaternaria modelo G1311A y un inyector automático modelo ALS G1329A. Para los análisis individuales de compuestos fenólicos se utilizará una columna Nova-Pak C18 (4 µm, 300 x 3,9 mm). Los reactivos grado pro-análisis y grado HPLC fueron adquiridos en Merck (Darmstadt, Alemania), mientras que los estándares de compuestos de bajo peso molecular se adquirieron en Sigma-Aldrich (St. Louis, EE.U.U.).

Tratamientos y diseño experimental

La investigación constó de dos experimentos independientes; el primero en la zona vitícola del Valle de Casablanca, mientras que el segundo se llevó a cabo en el Valle del Maipo. En ambos, el diseño experimental aplicado fue un diseño en bloques completamente aleatorizado, en el que se consideró la hilera como factor de bloqueo, mientras que, el tratamiento, fue cada una de las fechas de cosecha contempladas para las vinificaciones (primera etapa), a las que se les sumo un muestreo adicional durante el envero en el caso de

las muestras de uva (segunda etapa), todas con un total de 3 repeticiones dispuestas en forma aleatoria en cada una de las hileras. Cada unidad experimental contempló un total de 20 plantas, abarcando un total de 180 plantas de la variedad Syrah por viñedo y existiendo independencia entre cada una de las unidades, con el objetivo de evitar el efecto raleo.

En el caso de las vinificaciones, la unidad de muestreo fue el vino recolectados de los tanques de microvinificación. Estos vinos fueron elaborados a partir de la fermentación de 25 kg de uvas obtenidas al azar de la unidad experimental, los cuales, al ser embotellado, dieron origen a la unidad de observación: una botella de 750 mL. Por otro lado, para la segunda etapa de evaluación, la unidad de muestreo fue toda la uva proveniente de la unidad experimental, de la cual se apartaron y congelaron (-18°C) 2,5 kg que sirvieron como unidad de observación.

Eventos de Muestreos

Las fechas de cosecha fueron determinadas en función de los sólidos solubles obteniendo tres niveles de madurez para cada experimento, los que se resumen en el siguiente cuadro.

Cuadro 1. Momentos de cosecha y parámetros de madurez de las uvas de cada uno de los respectivos tratamientos para el Valle del Maipo y Casablanca.

Valle	Muestro	Fecha	Sólidos solubles (°Brix)	Acidez total (eq g ⁻¹ ác. tartárico)	pH	cantidad de fruta cosechada (kg)
Valle del Maipo	Envero	02 de febrero	18,1	9,48	3,02	-
	Cosecha 1	19 de febrero	24,5	6,67	3,19	25,4
	Cosecha 2	01 de marzo	25,5	5,89	3,32	19,9
	Cosecha 3	15 de marzo	28,0	4,92	3,5	24,3
Valle de Casablanca	Envero	28 de febrero	11,3	16,71	2,63	-
	Cosecha 1	09 de abril	21,0	6,80	2,98	46,7
	Cosecha 2	19 de mayo	24,5	5,94	3,18	49,6
	Cosecha 3	31 de mayo	25,2	5,76	3,32	40,6

*Los valores representados en este cuadro, representan el promedio de los resultados obtenidos en las 3 repeticiones.

Manejo del experimento

1. Campo.

En ambos viñedos no se contempló la intervención de los manejos tradicionales utilizados en la obtención de vinos comerciales de cada viña. Por lo que el riego (por goteo en ambos casos), raleos, deshojes y otros fueron estipulados por la viña.

2. Vinificación

La uva fue cosechada en gamelas de 15 kg para posteriormente ser transportada a la planta piloto del Departamento de Agroindustria y Enología, donde se realizaron los análisis básicos de madurez: pH, acidez total, y sólidos solubles. La uva fue masada y enfriada en una cámara de frío a una temperatura de 2°C durante 24 horas. Al sacarlas, ésta se despalilló en una despalilladora mecánica y se encubó con la adición de una dosis de 5g/hL de metabisulfito

de potasio. Luego de un día los tanques fueron inoculados con una dosis de 20 g/hL de levadura seleccionada (Lalvin EC1118). Las vinificaciones se extendieron durante 2 semanas en una cámara templada a 20°C, tiempo en el cual se llevó a cabo un control diario de densidad y temperatura, además de un pisoneo. Al terminar el proceso, los vinos fueron descubados y almacenados en bidones de plástico de uso alimentario de 7 litros de capacidad. Se realizó nuevamente un sulfitado con una dosis de 5g/hL, tras comprobar que se encontraban completamente secos (azúcares reductores < 2g/L). Cabe destacar que los vinos del Maipo fueron corregidos con tartrato de potasio debido a su baja acidez. Una vez finalizado el proceso de vinificación, los bidones fueron llevados a una cámara de frío a una temperatura de 2°C durante 3 semanas para realizar la estabilización tartárica. Finalmente, para la fermentación maloláctica se utilizó una dosis de 1g/hL de bacterias lácticas (Lalvin VP41), la que se extendió por alrededor de un mes. Luego de estos los vinos se desborraron, se trasvasijaron a botellas de vidrio de 750 mL y encorcharon. El almacenamiento fue en una bodega subterránea durante 4 meses.

Evaluaciones

Protocolos de análisis de uva y preparación de los extractos para tejidos

En el caso de las uvas, se apartaron desde las gamelas racimos en forma aleatoria de los cuales se extrajeron alrededor de 10 bayas al azar hasta completar 350 bayas aproximadamente; 15 bayas se utilizaron para llevar a cabo el análisis de su composición aromática. Otras 100 bayas fueron trituradas para realizar los análisis básicos tales como pH, de titulación, sólidos solubles y alcohol probable, descritos por Bordeau y Scarpa (1998). Por otro lado, en el caso de los tejidos, estos se obtuvieron de la selección aleatoria de 200 bayas previamente masadas para cada tratamiento. Se midió la masa húmeda de los tejidos, además, en el caso de las semillas, estas fueron cuantificadas. La cantidad de tejido necesaria para los extractos fueron apartadas y almacenados en un congelador a una temperatura de -18°C, mientras que el tejido restante, fue secado en un horno durante una semana a una temperatura de 80°C con el propósito de medir la humedad y realizar los análisis de composición iónica.

Elaboración de los extractos: para la elaboración de los extractos se tomaron 3 y 5 gramos de tejidos para semillas y hollejos respectivamente, los cuales fueron colocados en un matraz de medio litro al que se le añadió 40 mL de una solución vínica a una concentración al 10% v/v de etanol y 5g/L de ácido tartárico. A esto se le realizó una molienda con un ultra-turrax® durante 2 minutos y posteriormente se aforó a 120 mL con agua destilada. Esto fue sometido a una maceración en un agitador automático a 200 rpm durante 2 horas. Las muestras obtenidas se dividieron en 2 tubos falcon y sometidas a 15 min de centrifugación a 3000 rpm. El sobrenadante fue filtrado a través de un filtro de 45 µm Merck® con ayuda de una bomba de vacío. El líquido obtenido fue almacenado en 2 tubos falcon en un congelador a una temperatura de -18°C.

Los análisis y protocolos en las evaluaciones químicas fueron llevados a cabo en serie aleatorizando las muestras para vinos (filtradas a través de un filtro de 45 µm Merck®) y tejidos por separado con el objetivo de reducir el error experimental. Los análisis realizados

se detallan a continuación, además de sus respectivas metodologías y modificaciones asociadas.

Cuadro 2. Análisis químicos y metodologías asociadas para vinos y tejidos de uva.

Análisis	Semilla	Hollejos	Pulpa	Vino	Metodología
Sólidos Solubles			X		Bordeau y Scarpa, 1998
pH			X	X	Bordeau y Scarpa, 1998
Acidez total			X	X	Bordeau y Scarpa, 1998
Acidez volátil				X	Bordeau y Scarpa, 1998
SO ₂ libre y total				X	Bordeau y Scarpa, 1998
Alcohol total				X	Bordeau y Scarpa, 1998
Azúcares reductores				X	Bordeau y Scarpa, 1998
Fenoles Totales	X	X		X	Ribéreau-Gayon, 2000
Taninos totales	X	X		X	Mercurio et al., 2007
Antocianos totales		X		X	García Barceló, 1990
Antocianos por HPLC-DAD		X		X	Obreque-Slier et al., 2010
Fenoles de bajo peso molecular (FBPM) por HPLC-DAD	X	X		X	Peña-Neira et al., 2000
Fraccionamiento de taninos condensados	X	X		X	*Sun et al., 1998
Composición CIELab				X	Ayala et al., 1997
Intensidad Colorante y contribución del color				X	Glories, 1978
Iones minerales	X	X	X	X	*Memic et al., 2014
Ácidos orgánicos			X	X	*Hong et al., 2006
Polisacáridos				X	Fanzone et al., 2012
Aromas por cromatografía de masas en fase gaseosa	X ¹	X ¹	X ¹	X ²	¹ *Úbeda et al. 2017; ² Úbeda et al. 2017

*Metodologías adaptadas

- a) **Modificación al método de cuantificación de iones minerales:** Los tejidos provenientes de alrededor de 20 bayas que, previamente fueron deshidratados alcanzando un peso estable, se trituraron en un molinillo semi automático hasta obtener una masa de 0,5 gramos. En el caso de los vinos se utilizó 1 mL filtrado (0,45 µm). En ambos casos se les realizó una digestión ácida que consistió en la adición de 10 mL de agua destilada, 6 mL de ácido nítrico (HNO₃ al 60% v/v) y 4 mL de peróxido de hidrogeno (H₂O₂ al 30% v/v). Las muestras fueron dejadas en tubos de ensayo cerrado durante 24 horas; una vez finalizado este tiempo se sometieron a un ciclo de autoclave de 35 min a una temperatura de 125°C y una presión de 1,5 kg·cm⁻². Las muestras ya diluidas se analizaron mediante el Espectrómetro de Emisión Atómica por Plasma de Microondas (MP-EAS) (Agilent Technologies, DE) para la determinar la concentración de iones minerales por tejido.

- b) Modificación al método de fraccionamiento de taninos condensados:** Fracciones I y II (monómeros y oligómeros de flavanoles) se combinaron, se concentraron a sequedad con un concentrador Labconco CentriVap (Merck), suspendido nuevamente en 1 mL de metanol / agua (1: 1 v / v) y analizado por fase reversa de cromatografía líquida de alto rendimiento (RP-HPLC) imitando la metodología de cuantificación aplicada en fenoles de bajo peso molecular. Finalmente, la fracción III (flavanoles poliméricos) fue analizado por floroglucinólisis utilizando el método descrito por Sun y colaboradores (1998).
- c) Modificación al método de cuantificación de ácidos orgánicos:** Para la cuantificación de ácidos orgánicos fue necesario centrifugar 25 mL de muestra durante 10 min a 3000 rpm. En el caso de los vinos y jugo de uva se tomaron 2 mL del sobrenadante con excepción de los jugos correspondientes a los muestreos de enveros, cuya acidez total había cuádruplicado la de los vinos, por lo que solo se tomó 1 y 0,5 mL en el caso de Maipo y Casablanca, respectivamente. En todos los casos las muestras fueron aforadas con fase móvil; una solución buffer de ácido fosfórico (KH_2PO_4 al 0,1 M; pH:3) hasta alcanzar los 10 mL y filtradas (0,22 μm). Posteriormente las muestras fueron inyectadas a un HPLC-IR (método isocrático; flujo 1 mL \cdot min $^{-1}$; columna Discovery RP Amide C16 25X4,6, 5 μm , inyección de 20 μL).
- d) Modificación al método de caracterización aromáticas para uvas:** En el caso de los aromas, éstos fueron cuantificados según el método descrito por Úbeda y colaboradores (2017), para lo que se trituraron 15 bayas con ultraturrax® previamente haber sacado sus semillas (hollejos y pulpa). Estas se mezclaron con agua destilada a una razón 1:1% p/p y fueron puestas en viales hasta completar 7 gramos. La cuantificación fue imitada de la metodología descrita.

Caracterización climática de la zona vitícola.

La obtención de los datos meteorológicos, en el caso del Valle del Maipo derivó directamente de la estación meteorológica de la Viña Pérez-Cruz, mientras que, en el caso del Valle de Casablanca, debido a la ausencia de datos directos, estos se obtuvieron de la Viña Casa Marín, ubicada a 5 km al sur de la Viña Matetic, en ambos casos las observaciones fueron extraídos de la base de datos de la Red Agroclimática Nacional (2019). Se caracterizó la temperatura media, temperatura mínima y máxima absolutas, humedad relativa, amplitud térmica y radiación para ser graficados. El periodo de evaluación considerado fue entre principios de septiembre (1 de septiembre) y cosecha de cada tratamiento, para luego estimar los índices bioclimáticos más relevantes asociados al desarrollo de la vid. Los índices descritos fueron el índice basado en la integral térmica efectiva (Winkler et al., 1974), el de Frescor Nocturno (Tonietto, 1999) y el Índice de Hunglin (Hunglin, 1978). Las interpretaciones de estos índices se realizaron de acuerdo con las clasificaciones recopiladas en el estudio de Rojas (2010).

A continuación, se presentan las ecuaciones que permitieron la estimación de los valores:

Índice de Winkler (Winkler et al., 1974):

$$IW = \sum_{01.09}^{\text{vendimia}} Tm - 10$$

Índice Heliotérmico de Hunglin (Hunglin, 1978):

$$IH = \sum_{01.09}^{\text{vendimia}} \left[\frac{(Tx - 10) + (Tm - 10)}{2} \right] * k$$

Índice de frío de frescor nocturno (Tonietto, 1999):

$$IF = \sum_{\text{vendimia} - 30}^{\text{vendimia}} \frac{Tn}{30}$$

Donde, Tm corresponde a la temperatura media del aire (°C), Tx a la temperatura media máxima del aire (°C), Tn a la temperatura media mínima del aire (°C), k a un coeficiente de duración del día que varía según la latitud, en este caso, k=1 (Tonietto y Carbonneau, 2004).

Análisis estadístico

Los tratamientos de cada una de las zonas estudiadas fueron evaluados a través de la técnica de Modelos lineales mixtos, en el que los factores bloque y el tratamiento fueron ingresados como efectos aleatorios, mientras que la repetición constituyó el efecto fijo del modelo. En el caso en el que se detectó diferencias entre los tratamientos, se llevó a cabo una prueba de comparación de rango múltiple de LSD-Fisher con un nivel de significancia de un 5% denotado por un “*”, 1% denotado por un “**” y un 0,5% denotado por un “***”. Además, en el caso de la composición aromática, y parámetros generarles de uvas y vinos, se utilizó la técnica de componentes principales y el análisis de conglomerados para agrupar los tratamientos según similitudes. En el caso de las observaciones comparativas entre ambos valles, estas se llevaron a cabo solo en forma descriptiva, dada las diferencias comprometidas entre los experimentos. Los análisis estadísticos se hicieron mediante el uso del software estadístico Infostat® versión 2018 e.

RESULTADOS

Condiciones climáticas de los valles de Maipo y Casablanca durante el periodo productivo 2018-2019

La información climática obtenida durante la temporada 2018-2019 proporciona los elementos necesarios para entender las diferencias entre ambos valles. A continuación, se abordan las principales variables e índices climáticos de ambas zonas entre el inicio del periodo de brotación y cada una de las cosechas.

VARIABLES METEOROLÓGICAS

La primera variable estudiada fue la temperatura media; en ambas zonas de estudio, tendieron al aumento entre los meses de septiembre y febrero, mes a partir del cual las temperaturas comenzaron a declinar paulatinamente (Figura 1). Las temperaturas promedio máximas, alcanzaron su pico durante el mes de enero y febrero con valores que bordearon respectivamente en cada mes los 16,4 y 17,6°C en el Valle de Casablanca, mientras que, en Maipo estos valores alcanzaron los 22,3 y 24,4°C. También se estimaron los quintiles más altos de las temperaturas promedio para febrero, los que tienden a abarcar eventos climáticos adversos como lo son las olas de calor. En este año el promedio de estos quintiles fue de 27,4 y 20,6° para Maipo y Casablanca, respectivamente, temperaturas que coincidieron con el momento de envero en ambas zonas.

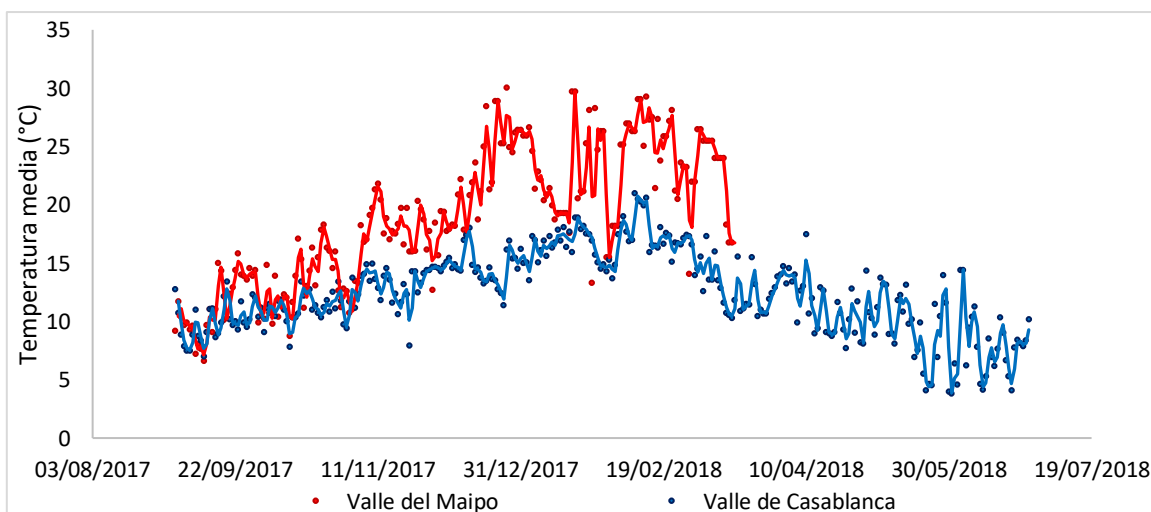


Figura 1. Temperaturas medias diarias durante la madurez en el Valle del Maipo (rojo) y Casablanca (azul)

En cuanto a las precipitaciones, estas alcanzaron los 3,9 mm en Maipo durante el periodo productivo, mientras que en Casablanca estas fueron de 4,3 mm, las cuales se asociaron a lluvias no efectivas y aisladas que no superaron 1 mm diario de precipitación en ambas zonas (datos no mostrados). Es de interés mencionar que un pronóstico de lluvias que se cuantificó posteriormente en más de 35 mm condicionó el adelanto de la tercera cosecha en Casablanca, distanciándola en tan solo 12 días con la cosecha anterior.

Con relación a la radiación acumulada diaria al compararla entre ambos valles, se observó que el Valle de Casablanca presentaba una menor intensidad radiativa asociada principalmente a la influencia de la vaguada costera y la alta nubosidad, lo que se tradujo en una menor cantidad de exposición directa a los racimos (Anexo 1a).

La humedad relativa se presentó en valores cercanos al 95% durante toda la temporada en el Valle de Casablanca, sin embargo, existe una leve disminución durante los meses de enero y febrero asociada a los eventos de mayores temperaturas. En el Valle del Maipo, la variabilidad para este parámetro fue de mayor magnitud; estos valores se presentaron en magnitudes de entre 30-85%, explicado principalmente por la variabilidad del déficit de presión de vapor asociado a las mayores temperaturas que se observan en este valle respecto a Casablanca (Anexo 1b).

La amplitud térmica, estimada como la diferencia entre la temperatura mínima y máxima diaria, fue mayor para el valle del Maipo con valores que alcanzaron entre los 13-18°C mientras que, en el Valle de Casablanca, estos oscilaron entre 7-11°C, debido principalmente a la mayor humedad relativa y nubosidad costera que atenúan la variabilidad térmica (Figura 2).

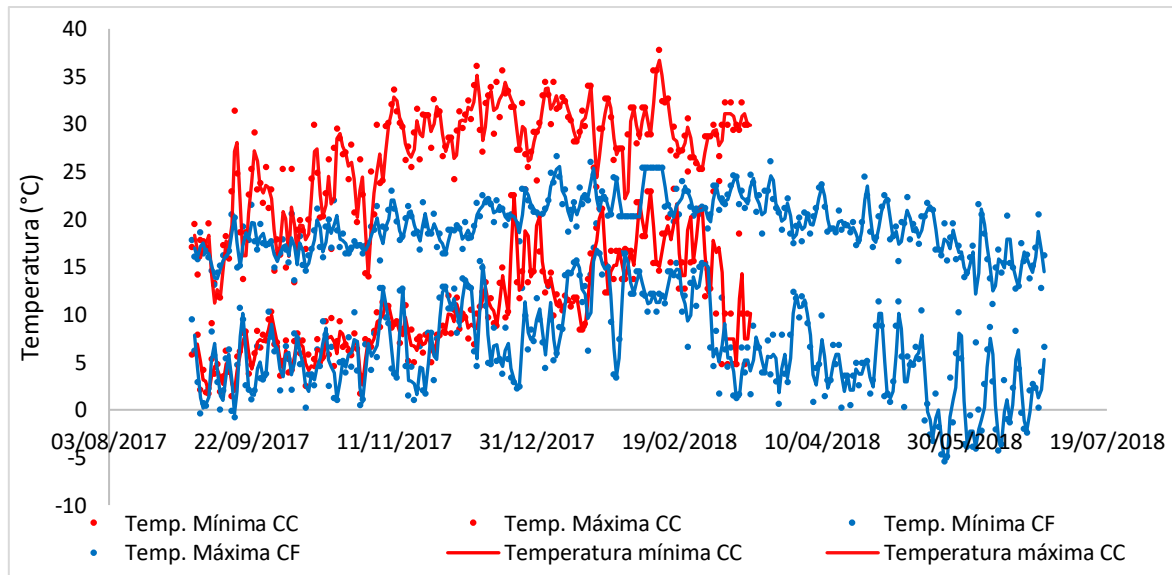


Figura 2. Temperaturas mínimas y máximas durante la madurez de la uva en los Valles del Maipo (CC) y Casablanca (CF)

Índices Bioclimáticos de importancia vitivinícola.

Los índices bioclimáticos son indicadores sintéticos que simplifican un conjunto de datos meteorológicos correlacionándolos con el desempeño de una especie o variedad en un entorno determinado. El primer índice estimado fue el de Winkler (Anexo 3), el cual mide las temperaturas activas (sobre 10°C) acumuladas entre principios de mes de septiembre y el momento de vendimia (Anexo 3 y 4). En el caso del Maipo, estos valores oscilaron entre los 1427 y las 1742 unidades entre la primera y la tercera cosecha, permitiendo catalogarlo como

un valle muy cálido para la viticultura, mientras que, en el Valle de Casablanca, estos valores fueron de 834 y 890 unidades (Cuadro 3) pudiendo catalogarse como un valle frío (Rojas, 2010). Considerando el grado de madurez, la primera cosecha de la Viña Pérez-Cruz y la segunda cosecha de la Viña Matetic, presentaron similares niveles de sólidos solubles ($\approx 24,5^\circ$ Brix), sin embargo, en la primera viña, para dicha cosecha, se alcanzaron a acumular un 62% más de unidades para alcanzar los mismos niveles de azúcar que en Casablanca, aun existiendo una diferencia temporal de 87 días entre ambas cosechas.

En el caso de Índice de frescor nocturno que considera el promedio de las temperaturas mínimas durante el mes previo de la cosecha (Anexo 4), los valores en el Valle de Maipo son catalogados como de noches templadas. Estos se mantuvieron en las primeras dos cosechas, mientras que, en la última cosecha, este valor se redujo $3,3^\circ\text{C}$ alcanzando los $14,5^\circ\text{C}$. En el Valle de Casablanca, por otro lado, estos valores fueron inferiores a los 7°C para las tres cosechas catalogándose como un valle de noches muy frías.

Finalmente, se comparó el índice heliotérmico de Huglin en la primera cosecha del Valle del Maipo y la segunda de Casablanca (Anexo 5), observando que la diferencia entre este índice no superó el 5,4% entre ambos valles, inferior a la diferencia que alcanzaron los demás índices entre ambas cosechas. Esto se asocia a los periodos más cortos compensados por las altas temperaturas para llegar madurez en el Valle del Maipo, en contraparte a los periodos más extensos con menores temperaturas en el caso del Valle de Casablanca. Este índice es coincidente con la distribución de variedades recopiladas por Rojas (2010), que sitúan a Syrah como una variedad cultivada con exigencias similares a Cinsault y Garnacha (Cuadro 3).

Cuadro 3. Principales índices bioclimáticos asociados a la madurez de uvas de la variedad Syrah en los Valles del Maipo y Casablanca durante la temporada 2017-2018.

Cosecha	Fecha	Índice de Winkler*	Índice de Frescor Nocturno*	Índice Helio térmico *	
Valle del Maipo	Envero	02 de febrero	1158	13.7	1597
	1	19 de febrero	1427	17.5	1844
	2	01 de marzo	1556	17.8	1969
	3	15 de marzo	1742	14.5	2190
Valle de Casablanca	Envero	28 de febrero	713	13.0	1235
	1	09 de abril	834	6.0	1529
	2	19 de mayo	882	4.1	1750
	3	31 de mayo	890	2.2	1794

*Datos meteorológicos correspondientes a las estaciones meteorológicas de la viña Pérez-Cruz (Maipo) y Matetic (Casablanca) obtenidas en Red Agrícola Nacional.

Caracterización química de bayas de la variedad Syrah provenientes de los valles de Maipo y Casablanca

Parámetros productivos y análisis generales de las bayas.

Los parámetros productivos involucran el rendimiento, masa de los tejidos y su masa relativa respecto a otros tejidos; conocerlos es importante tomando en cuenta que los tejidos no producen los mismos metabolitos y, de producirlos, sus concentraciones difieren ampliamente. Por otro lado, las variables de rendimiento dan cuenta de la magnitud de sumideros presentes en el desarrollo de la fruta, guardando directa relación con la concentración de los metabolitos en cada tejido (Riaz et al., 2004). A continuación, se presentan los parámetros productivos y la concentración general de metabolitos secundarios.

Se estimó el rendimiento a partir de la masa de la uva cosechada (Cuadro 1) y el marco de plantación. Estos fueron de 5,15 y 10,14 ton·ha⁻¹ en el caso de la Viña Pérez-Cruz y Matetic, respectivamente. Pese a que no se encontraron diferencia en las masas de las bayas entre cosecha, las provenientes del Valle de Casablanca presentaron mayor masa que las del Maipo, asociada principalmente al mayor volumen y humedad que estas contenían (Anexo 6). La diferencia en el peso de semillas (anexo 6) solo fue significativa en el tratamiento de envero en Casablanca con respecto a las demás cosechas del mismo valle, relacionado al mayor volumen, contenido de agua y el bajo nivel de lignificación que estas presentaban. En cambio, esto no fue observado en el Valle del Maipo, en donde las semillas presentaron un alto grado de lignificación durante el muestreo en envero, el cual se llevó a cabo en forma tardía cuando el viñedo se encontraba sobre un 90% de pinta. En el caso de las pieles, se observó que las bayas de Maipo presentaban una mayor masa respecto a los demás tratamientos, ya que, al igual que las semillas, éstas poseían un mayor nivel de humedad.

Respecto a la composición química de los hollejos, las antocianinas totales expresadas en miligramos por gramos de hollejos deshidratado, fue decayendo entre envero y la tercera cosecha en el Valle del Maipo (Cuadro 4), lo que aparentemente resulta contradictorio al observar la concentración de estos compuestos en el vino (Cuadro 8). Sin embargo, esto se explicaría porque, pese existir una mayor cantidad de hollejos durante el envero, estos poseían un grado de humedad que duplicaba al de las cosechas y, al deshidratarse, su masa era significativamente inferior al de los demás tratamientos, encontrando una mayor concentración de estos compuestos por tejido seco. En el caso del Maipo, fue posible observar que, los hollejos provenientes de envero poseían un bajo nivel de antocianos, los cuales aumentaron en la primera cosecha, pero disminuyeron gradualmente hasta la última. En el caso de los fenoles y taninos totales, en ambas zonas se registró una paulatina disminución de estos compuestos cuanto más tardía era la cosecha. Sin embargo, los taninos presentaron una leve alza en la última cosecha debida, probablemente, a una redistribución de estos compuestos conforme aumentaba la cantidad de hollejos extraídos.

En el caso de las semillas, taninos y fenoles disminuyeron entre envero y la tercera cosecha en ambos valles respecto al peso seco. Particularmente el mayor descenso se produjo entre el muestreo de envero y la primera cosecha el que, en orden de magnitud significó una disminución de un 27% y un 39% en el caso de los fenoles totales para la uva proveniente del Maipo y Casablanca, respectivamente y de un 65% y un 60% en el caso de los taninos

totales. Respecto a las diferencias encontradas para todos los parámetros entre la segunda y tercera cosecha en la uva proveniente de Casablanca, estas fueron escasas, ya que la diferencia temporal entre ambos eventos fue de tan solo de 12 días.

Cuadro 4. Contenido de metabolitos secundarios totales relativo a la masa seca de cada tejido para extractos de uva de la variedad Syrah proveniente de los Valles del Maipo y Casablanca.

Cosecha		Hollejos			Semillas	
		Fenoles Totales (mg/g) ^b	Antocianinas totales (mg/g) ^a	Taninos Totales (mg/g) ^c	Fenoles Totales (mg/g) ^b	Taninos Totales (mg/g) ^c
Valle del Maipo	Envero	14,76±0,87 a	14,51±0,95 a	0,27±0,01 a	109,04±2,68 a	1,95±0,1 a
	1	10,91±0,41 b	13,81±1,71 a	0,09±0,01 c	80,0±2,03 b	0,7±0,02 b
	2	10,68±0,95 b	10,55±0,24 b	0,09±0,01 c	76,35±2,14 b	0,7±0,06 b
	3	7,77±0,78 c ***	7,56±0,72 c ***	0,12±0,01 b ***	69,63±3,7 c ***	0,76±0,03 b ***
Valle de Casablanca	Envero	17,85±0,89 a	5,1±0,13 c	0,63±0,04 a	135,35±2,45 a	2,52±0,04 a
	1	12,96±0,67 b	13,76±1,07 a	0,06±0,01 c	83,92±3,54 b	1,03±0,16 b
	2	9,99±0,68 c	11,94±0,41 b	0,08±0,0b c	70,43±3,19 c	0,65±0,05 c
	3	10,62±0,68 c ***	12,96±0,32 bc ***	0,11±0,01 b ***	70,28±2,48 c ***	0,55±0,03 d ***

Letras distintas en sentido vertical denotan diferencias estadísticamente significativas dentro de cada valle (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. Los superíndices ^amg de malvidina eq., ^bmg de ácido gálico eq., ^cmg de (-)-epicatequina eq.

Fenoles en las bayas.

Los metabolitos secundarios son compuestos involucrados en la reproducción, propagación y defensa. A diferencia de los metabolitos primarios, estos se localizan en tejidos específicos de estructuras reproductivas de bayas y semillas. El rol de estos compuestos en el vino es de otorgar color, astringencia y amargor. Entre estos, los de mayor importancia para los vinos son los compuestos fenólicos, entre los que se encuentran los flavonoides -antocianos, flavonoles y flavan-3-oles- y no flavonoides -ácidos benzoicos y cinámicos- (Seth et al, 2008).

Composición de antocianos: Las antocianinas fueron identificadas y cuantificadas mediante HPLC-DAD. Los resultados son coincidentes con los obtenidos mediante espectrofotometría. En líneas generales, la concentración de antocianinas en los hollejos de bayas del Valle de Casablanca fue mayores que la de las cosechas del Maipo, valle en el que se observó un aumento entre envero y la primera cosecha de un 19% de su contenido inicial, mientras que entre la primera y segunda cosecha no se observaron diferencias estadísticamente significativas, pero notándose un descenso en la última. En el Valle de Casablanca, la diferencias entre cosechas no fueron significativas, sin embargo, el aumento entre el muestreo de envero y la primera cosecha fue 5 veces el contenido inicial. En cuanto a la composición porcentual relativa al total de antocianinas de cada grupo de estos compuestos, las antocianinas glucosiladas representaron entre 68% y el 77% de las antocianinas totales en los cuatro muestreos de uvas provenientes del Maipo, mientras que, en el Valle de Casablanca, estos valores oscilaron entre el 81% y el 84%, con una tendencia clara a disminuir cuanto más tarde fue la cosecha para la uva proveniente de ambos valles, opuesto a lo que sucedió con la concentración relativa de antocianinas acetiladas, las que tendieron a aumentar su concentración relativa (Figura 3).

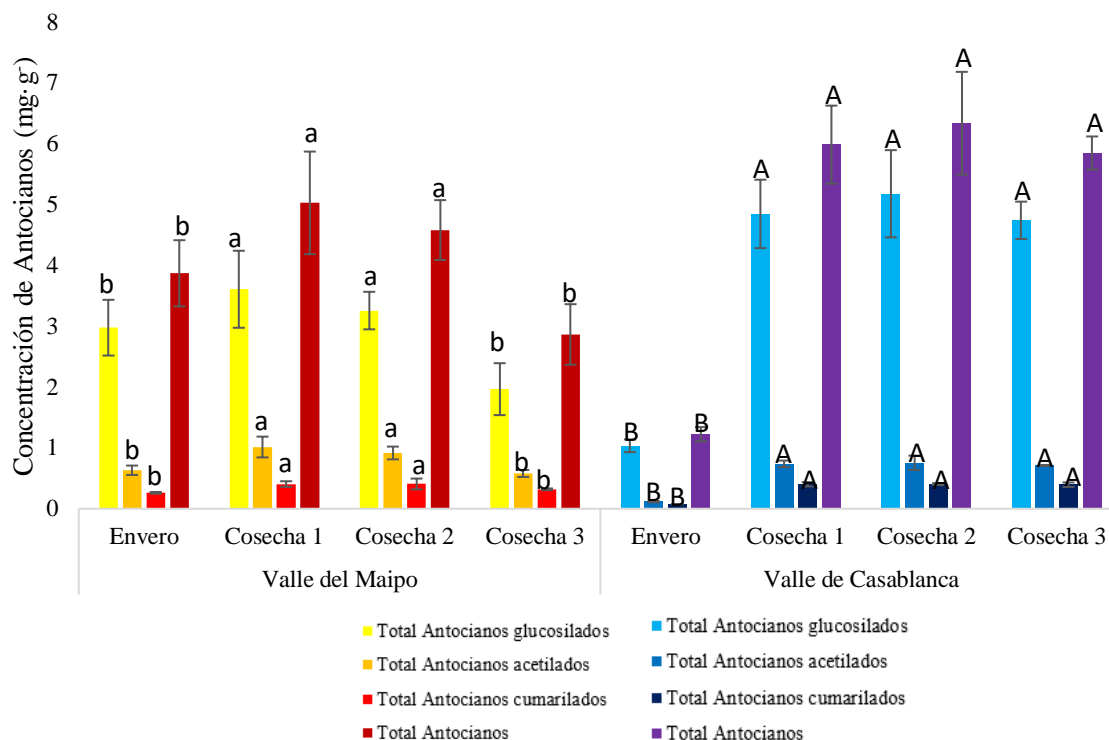


Figura 3. Concentración de Antocianinas cuantificados por HPLC-DAD de los hollejos completamente deshidratados de variedad Syrah provenientes de los valles del Maipo y Casablanca. Letras distintas para cada valle denotan diferencias estadísticamente significativas entre antocianinas del mismo tipo (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher (Ver Anexo 7, 8 y 9).

Composición fenólica: Se cuantificaron los fenoles de bajo peso molecular de los extractos de hollejo. En el caso de los compuestos no flavonoides, estos presentaron un alza conforme más tarde era la uva cosechada en ambos valles. En este caso, el tratamiento de envero en los valles del Maipo y Casablanca apenas alcanzó una concentración del 63% (anexo 11) y 40% (anexo 12) respectivamente, de la concentración que contenían en este tejido las uvas de la primera cosecha de cada valle. De esta clase de compuestos, el subgrupo mayoritario fue el de los ácidos hidroxibenzoicos, siendo el metil galato el que se encontró en mayores concentraciones en ambos valles. Por otro lado, los compuestos flavonoides fueron los mayoritarios, representando entre 95% a 98% del total de los fenoles de bajo peso molecular, siendo los flavonoles, los de mayor preponderancia alcanzando una concentración del 93-95%. La tendencia para estos compuestos fue una disminución entre envero y la última cosecha, en la que los compuestos epicatequina-3-*O*-galato y la Quercetina-3-*O*-glucósido fueron los mayoritarios durante todos los eventos en ambos valles en el grupo de los flavan-3-oles y flavonoles, respectivamente. En cuanto al total de FBPM, se observó una tendencia a decaer cuanto más tardía fue la cosecha, presentándose en concentraciones similares en ambos valles (Figura 4b).

La cuantificación de FBPM en extractos de semillas, se caracterizó en ambos valles por presentar una predominancia de la concentración de flavan-3-oles. Este grupo de compuestos disminuyó conforme más tarde fue la cosecha, existiendo una diferencia sustancial entre envero y la primera cosecha cuando se redujeron en un 44% y un 72% en los valles del Maipo y Casablanca, respectivamente. El compuesto predominante para este grupo en todas las cosechas fue la (-)-epicatequina en las bayas obtenidas del Maipo mientras que, en el caso de las semillas de Casablanca, predominó la epicatequina-3-*O*-galato en envero y la (-)-epicatequina en las demás cosechas. Entre compuestos no flavonoides, solo se hallaron el ácido gálico y protocaquéquico, sin embargo, no se encontró diferencias significativas entre ninguno de los tratamientos en ninguna de las dos zonas estudiadas. Finalmente, los FBPM totales se redujeron en ambos valles entre envero y cosecha; en el caso del Maipo, no se encontraron diferencias significativas para ninguna de las tres cosechas, pero si con el tratamiento de envero. En cambio, en Casablanca solo las últimas dos cosechas fueron estadísticamente iguales (Figura 4a).

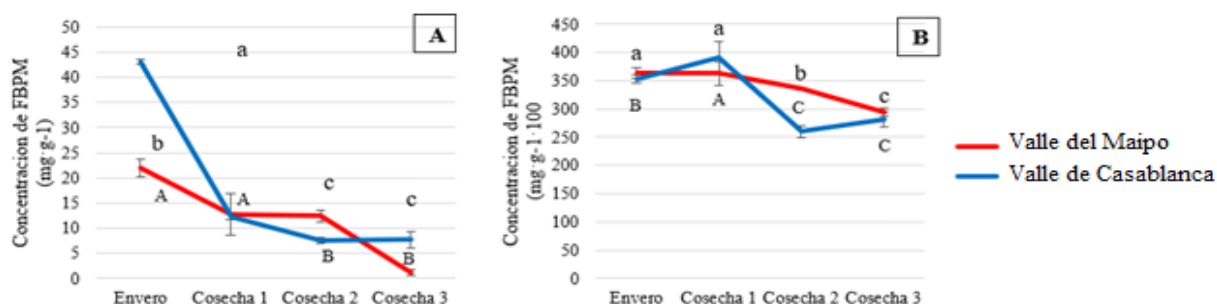


Figura 4. Concentración de Fenoles de bajo peso molecular de semillas (A) y hollejos (B) totalmente deshidratadas de uvas de la variedad Syrah en los valles del Maipo y Casablanca. Letras distintas denotan diferencias estadísticamente significativas en el cada valle (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher (a,b,c; Valle del Maipo A, B, C; Valle de Casablanca). Para identificación y cuantificación detallada de compuesto, ver anexo 10, 11, 12, 13, 14 y 15)

Se llevó a cabo el fraccionamiento de los taninos en hollejos y semillas. En la fracción monomérica y oligomérica (I y II) en las semillas fue posible identificar 27 picos, mientras que en el caso de los hollejos fue posible identificar tan solo 3. asociados al número de compuestos. Bajo esta metodología de evaluación, también fue posible encontrar una mayor concentración de epicatequina que de catequina en las semillas de las bayas de ambos valles, sin embargo, a diferencia de los cuantificados bajo la metodología de FBPM, estos fueron mayoritarios para todos los tratamientos, alcanzando un 29% la composición relativa al total de estos compuestos durante envero en ambas zonas, la que disminuyó hasta alcanzar entre un 22% y un 21% (Anexo 16 y 17) en los valles del Maipo y Casablanca respectivamente. Continuando con la caracterización de las semillas, en el Valle del Maipo, la mayor concentración de la suma de las fracciones I y II se encontró en la segunda cosecha, mientras que, en el caso de Casablanca, esto fue en el muestreo de envero (Figura 5a).

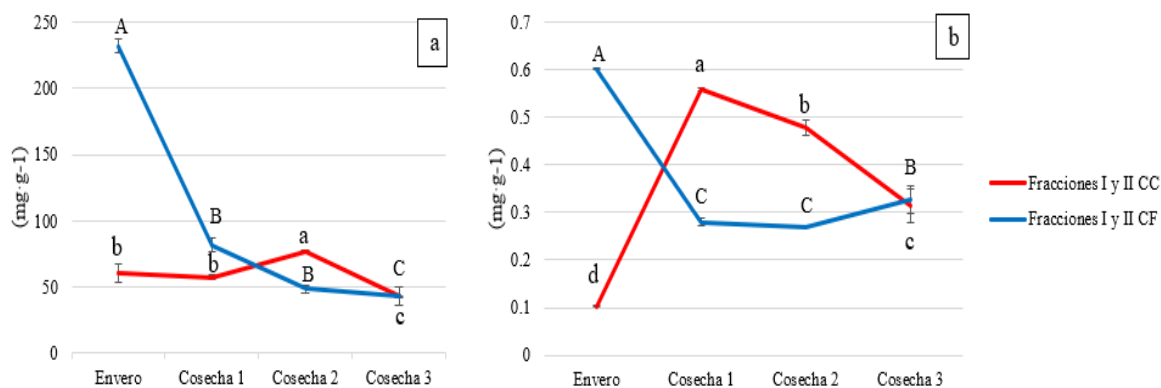


Figura 5. Concentración de las fracciones mono y oligoméricas de taninos condensado de semillas (a) y hollejos (b) totalmente deshidratadas de uvas de la variedad Syrah provenientes del Maipo (CC) y Casablanca (CF). Letras distintas denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Para identificación y cuantificación detallada de compuesto, ver anexo 16, 17, 18 y 19)

La cuantificación de las fracciones I y II en el caso de los hollejos, no presento una dinámica concordante entre los valles, mientras que en el Valle de Casablanca estos disminuyeron entre envero y la primera cosecha, opuesto fue lo ocurrido en el Valle del Maipo, donde la concentración aumento notoriamente para luego decaer hasta la tercera cosecha (Figura 5b). En este tejido para ambas zonas, los compuestos predominantes fueron la catequina y la procianidina PB2 (Anexo 19).

En el caso de la fracción polimérica, en ambas zonas, no presentó diferencias estadísticamente significativas entre ninguno de los tratamientos ni para semillas ni para hollejos en ninguno de los dos valles (datos no mostrados).

Composición aromática

Los aromas son un grupo minoritario de compuestos secundarios que se encuentran prevalentemente en los hollejos de la uva, estos fueron identificados y cuantificados mediante cromatografía de gases masas, definiendo un total de solo 5 grupos que, a diferencia de los encontrados en el vino, no se hallaron ni terpenos ni norisoprenoides.

Se clasificaron 8 compuestos dentro de grupo de los ésteres, de los cuales el octanoato de etilo fue el mayoritario en las bayas provenientes del Maipo, mientras que, en el caso de Casablanca, los compuestos predominantes fueron el acetato de etilo y de hexenol para las dos primeras cosechas y, en el caso de la tercera, el de mayor concentración relativa fue el octanoato de etilo. Pese a que estos compuestos disminuyeron significativamente cuanto más tarde fue la cosecha, las concentraciones relativas fueron mayores en las uvas del valle del Maipo con respecto a los de Casablanca (Figura 6a).

El segundo de los grupos encontrados fue el de los Aldehídos. En el valle del Maipo, no existió diferencias significativas entre las cosechas para 4 de los 5 compuestos encontrados, no estableciéndose una tendencia clara de la evolución de la concentración relativa total de

estos compuestos. En contraparte, en Casablanca, estos compuestos disminuyeron un 58% y un 62% entre cada cosecha en forma respectiva, tendencia que se repitió en 4 de los 5 compuestos. El compuesto más abundante fue el hexenal en todos los tratamientos exceptuando el de la última cosecha en Casablanca en el que predominó el 2-hexenal (Figura 6b).

Solo se encontró el dimetil heptanona en la familia de las cetonas, compuesto que en el Maipo no demostró presentar ninguna diferencia entre los tres tratamientos, mientras que, en Casablanca, este disminuyó un 69% entre la primera y la tercera cosecha (Figura 6c).

El cuarto grupo fue el de los alcoholes, en el que se identificaron 8 compuestos, de los cuales el hexanol fue el mayoritario en todos los tratamientos. En las uvas del Valle del Maipo hubo una disminución estos compuestos solo entre la segunda y tercera cosecha, momento en que la concentración relativa se redujo en un 71%, explicado en su mayoría por el hexenol y el hexanol. Tendencia opuesta siguió Casablanca, en el que, pese a que las primeras dos cosechas fueron estadísticamente iguales, en la tercera existió un aumento de más del 100% (Figura 6d).

Solo 3 compuestos representaron al grupo de los ácidos, siendo el ácido hexanoico el que, dada su abundancia, definió las tendencias de ambos valles. El Valle del Maipo no presentó diferencias excepto en la tercera cosecha en el que existió un aumento de apenas un 15%, en el Valle de Casablanca, la segunda cosecha destacó por presentar un pico en el aumento de este compuesto que dobló la concentración de la primera cosecha (Figura 6e).

En líneas generales, el total de compuesto volátiles observados, fue mayor en el Valle del Maipo que en el de Casablanca al compararla con todas las cosechas (Figura 6f), sin embargo, no se detectaron diferencias significativas entre los tratamientos de ninguno de los dos valles.

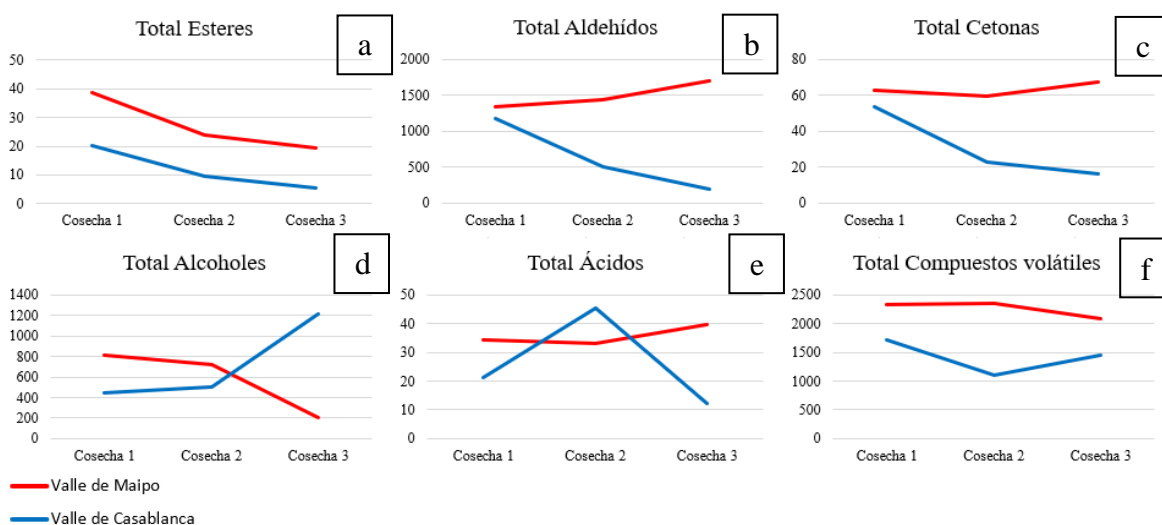


Figura 6. Evolución de la concentración relativa de grupos aromáticos de las uvas de la variedad Syrah de los valles de Maipo (rojo) y Casablanca (azul) en tres niveles de madurez. Valores en el eje y, corresponden a concentraciones relativas al patrón interno multiplicado por un factor de 1000, para significancia y magnitud, ver anexos 20 y 21.

Se realizó un análisis de componente principales a partir de 29 compuestos volátiles encontrados en las bayas. este explica un 75,2% de la variabilidad total de los datos de aromas. La componente principal 1 (44,4%) permitió discriminar entre ambos valles, mientras que la componente principal 2 (30,8%), permitió discriminar entre las cosechas. Este análisis definió 4 grupos a partir de sus semejanzas; el primero de ellos (azul), agrupó las dos primeras cosechas del Valle de Casablanca, el segundo abarcó tan solo la tercera cosecha de este mismo valle. En el caso del tercer grupo, este consideró las últimas dos cosechas del Valle del Maipo, mientras que el cuarto grupo solo fue representado por la primera cosecha de este mismo valle (Figura 7).

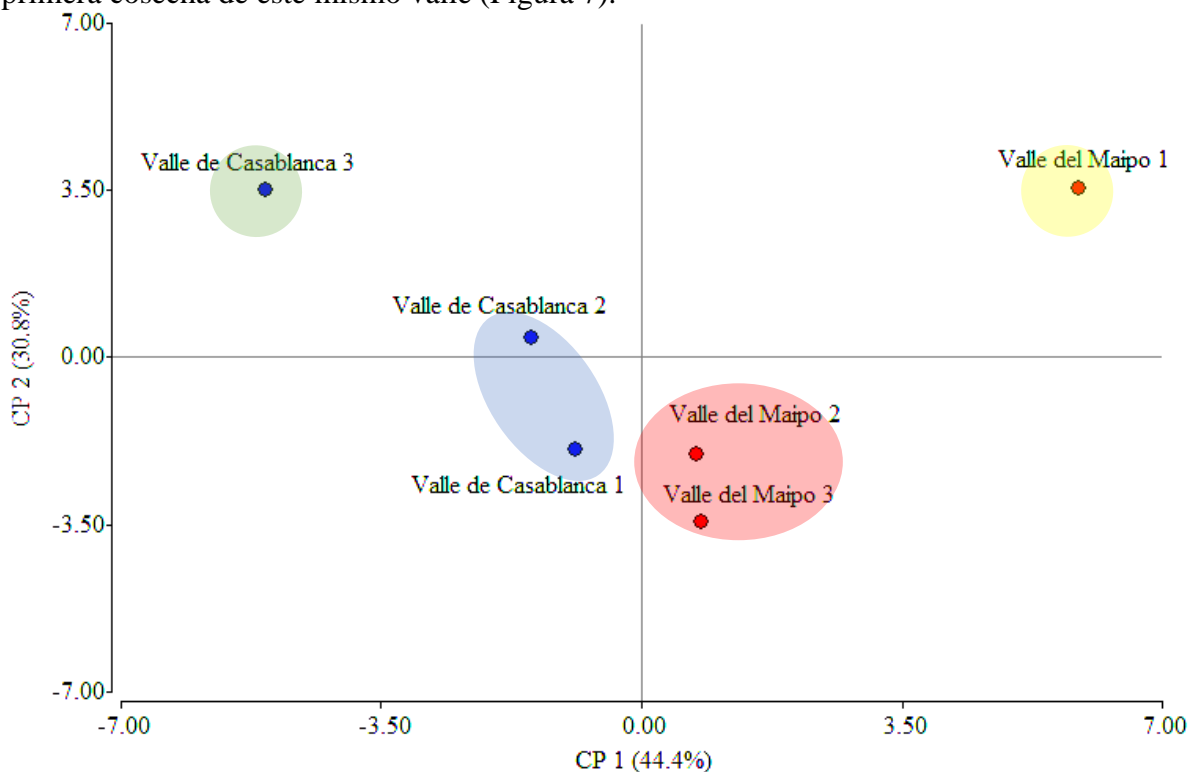


Figura 7. Biplot de análisis de componentes principales de grupos aromáticos de las uvas variedad Syrah de los valles de Maipo (CC) y Casablanca (CF) en 3 épocas de cosecha.

Ácidos orgánicos

Entre los ácidos orgánicos mediante HPLC, el más abundante fue el ácido tartárico en todos los tratamientos, excepto en el de envero del Valle del Maipo. La tendencia en la evolución de estos compuestos fue una disminución entre envero y la tercera cosecha, la cual se observó más acentuada en el Valle del Maipo, en el que todos los tratamientos fueron estadísticamente distintos para todos los ácidos, mientras que, en el caso de Casablanca, los mostos de las cosechas solo presentaron diferencias con los de envero exceptuando para el ácido cítrico. En lo que respecta a la concentración total de los ácidos, las mayores concentraciones fueron halladas en los tratamientos de Casablanca y, al comparar cosechas con similares sólidos solubles entre ambos valles, los de este valle superaron en un 15% la concentración encontrada en las cosechas del Maipo (Cuadro 5).

Cuadro 5. Concentración de Ácidos orgánicos ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) de los mostos de uva provenientes de los Valles del Maipo y Casablanca

Cosecha		Ácido tartárico ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ácido Málico ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ácido cítrico ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ácidos orgánicos totales ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Valle del Maipo	Envero	5.60±0.08 a	4.27±0.04 a	0.32±0.02 a	10.56±0.87 a
	1	2.96±0.05 c	3.03±0.38 b	0.05±0.08 b	6.60±0.26 b
	2	3.49±0.52 b	2.64±0.14 b	0.06±0.11 b	6.48±0.63 b
	3	3.00±0.13 bc ***	2.56±1.47 b ***	0.18±0.16 ab *	5.63±0.45 c ***
Valle de Casablanca	Envero	8.35±0.06 a	4.64±0.33 a	n.c	12.62±0.05 a
	1	5.24±0.61 b	3.59±0.09 b	n.c	8.27±1.38 b
	2	4.96±0.34 b	2.93±0.23 b	n.c	7.60±0.08 bc
	3	4.46±0.62 b ***	2.45±0.11 c **	n.c	7.02±1.50 c ***

Letras distintas en sentido vertical denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p<0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p<0,05$; **, $p<0,01$; ***, $p<0,005$. n.c., no cuantificable.

Composición iónica

Los elementos minerales de mayor abundancia en orden descendentes presentes en los hollejos deshidratados fueron el potasio y el calcio. En el potasio la tendencia en la evolución no fue clara para las bayas provenientes del Maipo, mientras que, en el Valle de Casablanca, este ion disminuye cuanto más tarde se llevó a cabo el muestreo, pese a esto, las concentraciones encontradas en los tratamientos de ambos valles fueron de magnitudes similares. El calcio, por otro lado, disminuyó en el Valle de Casablanca entre envero y la tercera cosecha, no encontrándose diferencias estadísticamente significativas en el Valle del Maipo, en el cual las concentraciones resultaron ser menores con respecto a Casablanca. El potasio presentó la misma dinámica evolutiva que el calcio en ambas zonas, sin embargo, no se observó mayores diferencias entre valles en contenido de este ion. En abundancia, los iones que continuaron al potasio fueron el fósforo, el magnesio, el hierro, el boro, el cobre y el zinc. En los que, el magnesio, el hierro y el zinc se hallaron en mayor concentración en el Valle de Casablanca, mientras que solo el boro fue el que se encontró en mayores concentraciones en el Valle del Maipo (Cuadro 6).

Cuadro 6. Concentración de elementos minerales ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) de hollejos totalmente deshidratados de uva Syrah provenientes de los Valles del Maipo y Casablanca

Cosecha		P	Zn	Fe	Ca	Cu	B	K	Mg
Valle del Maipo	Pinta	380±124b	4,8±2,9	28,6±10,6b	1685±937	7,5±2,3	12,6±4,7c	8498±3633	252,2±91,1
	1	673±16 a	4,3±0,3	38,3±0,3ab	1503±105	8,0±0,1	47,5±0,5b	8734±26	297,9±12,9
	2	651±90 a	3,4±0,6	31,5±2,6 b	1325±40	6,0±0,3	53,5±3,8a	8493±421	295,1±6,5
	3	696±25 a ***	5±0,3 n.s.	45,3±4,6 a *	1119±49 n.s.	9,0±0,4 n.s.	44,4±0 b ***	10647±549 n.s.	300,5±17,5 n.s.
Valle de Casablanca	Pinta	453±24d	8,1±1,5a	31,3±2,6 b	2665±308a	9,5±1,2 a	9,4±0,1bc	11754±1292a	361,7±22,2b
	1	922±4 b	5,6±0,8b	58,6±4,1 a	1723±71 c	8,1±0,2bc	10,2±0,5b	9357±244 b	379,5±0,9ab
	2	1070±8 a	5,3±0,6b	70,8±9,9 a	2059±3 b	7,5±0,6 c	11,5±0,1a	9266±189 b	396,9±2,6 a
	3	647±33c ***	5,6±0,1b *	59,8±10,2a **	1984±43 b ***	8,7±0,3ab *	8,8±0,4c ***	7043±49 c ***	378,1±5,8 b *

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p<0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p<0,05$; **, $p<0,01$; ***, $p<0,005$.

Al analizar la composición iónica de las semillas, los tres elementos más abundantes fueron el calcio, el potasio y el fósforo. El primero de ellos presentó una evolución en el que existió un descenso en las cosechas intermedias lo que se invirtió en la tercera en ambos valles. La evolución del potasio y el fósforo fueron similares, observándose una disminución de la concentración entre envero y la tercera cosecha tanto en Maipo como en Casablanca. En orden de magnitud, los iones que continuaron al fósforo en concentración fueron el magnesio, hierro, boro, zinc y cobre. En los que solo el boro presentó una mayor concentración en el caso de las semillas provenientes de uva del Valle del Maipo (Cuadro 7).

Al comparar ambos tejidos, los hollejos se constituyen como importantes reservorios de boro y potasio, mientras que las semillas de fósforo, zinc, calcio y magnesio.

Cuadro 7. Concentración de elementos minerales ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) de semillas totalmente deshidratados de uva Syrah provenientes de los Valles del Maipo y Casablanca

Cosecha		P	Zn	Fe	Ca	Cu	B	K	Mg
Valle del Maipo	Pinta	3084±7 a	15,8±0,6a	46,4±1,2a	5155±232ab	10,9±0,3a	17,7±0,6a	4096±22 a	1104±1 ab
	1	2421±46 b	13,1±0,4b	39,2±1,1b	4857±177 b	10,8±0,3a	13,2±0,3b	3410±32 b	1011±36bc
	2	2171±90 c	10,6±0,6c	40,3±1,2b	5329±164 a	9,2±0,0 b	13,0±0,3b	3251±36 c	949±68 c
	3	2096±139c	11,5±0,2c	41,1±2,2b	5334±42 a	9,5±0,3 b	10,6±1,4c	3237±121c	1195±113a
		***	***	***	*	***	***	***	*
Valle de Casablanca	Pinta	3342±42 a	12,6±1,3	56,5±7,2a	5444±39 a	11,7±0,7a	6,0±0,5a	4134±79 a	1239±1 a
	1	2788±54 b	13,4±0,9	27,1±2,3b	4851±325b	7,6±0,6 c	4,0±0,4b	3399±244b	1007±51b
	2	2302±44 c	11,3±0,1	34,3±2,8b	3709±245c	8,0±0,4 c	4,2±0,2b	2503±40 d	757±7 c
	3	2399±111c	13,5±0,7	28,5±1,5b	5611±23 a	10,2±0,6b	6,4±0,1a	3095±142c	917±85 b
		***	n.s.	***	***	***	***	***	***

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$.

Caracterización química de vinos de la variedad Syrah provenientes de los valles de Maipo y Casablanca

A continuación, se describen los resultados más relevantes obtenidos de los análisis de los vinos elaborados con la fruta correspondientes a las cosechas de bayas descritas en el capítulo anterior.

Análisis generales

Luego del agua, el alcohol es el componente de mayor abundancia en los vinos, el cual, como era de esperar, aumentó en ambos casos entre la primera y última cosecha conforme aumentaron los sólidos solubles correspondiente a las uvas de cada tratamiento. Las diferencias sin embargo radican en que, pese a que en ambos valles la diferencia del grado alcohólico entre la primera y tercera cosecha fue de 2,4° V/V, el tiempo transcurrido en el caso del Valle Maipo para que esto sucediera fue de tan solo 26 días, mientras que en el valle de Casablanca debió transcurrir exactamente el doble de este tiempo, además de que la uva de este valle se comenzó a cosechar 25 días más tarde terminada la última cosecha en el Valle del Maipo (Cuadro 8).

No se encontraron diferencias entre los tratamientos para el pH y la acidez en el caso de los vinos del Maipo, debido a que se llevó a cabo una corrección de la acidez durante el proceso de fermentación. En el caso del Valle de Casablanca, en cambio, la acidez disminuyó entre la primera y última cosecha en una magnitud de solo un 10%. Inverso a lo ocurrido con el pH el cual aumento ligeramente.

El extracto seco medido tras la evaporación de los compuestos líquidos del vino fue mayor en todos los tratamientos del Maipo en comparación a los de Casablanca, observándose en ambos casos un aumento del 14,9% y el 9,8% respectivamente.

Cuadro 8. Parámetros generales de los vinos de la variedad Syrah provenientes de los Valles del Maipo y Casablanca.

Cosecha	Grado alcohólico ^a	pH	Acidez Total ^b	Extracto seco ^c	Fenoles totales ^d	Antocianos totales ^e	Taninos Totales ^f
Valle del Maipo	1 14,6±0,1 c	3,38±0,05	4,55±0,09	25,5±0,3b	1034,9±47,0 b	206,8±8,1c	700,2±24,1b
	2 15,1±0,1 b	3,42±0,03	4,90±0,23	27,0±0,4b	1159,0±48,6 b	237,7±9,3b	807,2±44,2ab
	3 17,0±0,5 a	3,38±0,04	4,70±0,09	29,3±1,3a	1569,4±130,5a	358,7±9,6a	956,4±141,5a
	***	n.s.	n.s.	***	***	***	*
Valle de Casablanca	1 12,7±0,2 b	3,29±0,01b	5,12±0,19a	21,3±0,4b	1008,6±77,4c	444,1±7,9 c	413,8±14,2 b
	2 14,9±0,5 a	3,44±0,06a	4,50±0,40ab	23,2±1,0a	1312,0±82,8b	584,0±3,7 b	611,1±45,8 a
	3 15,1±0,1 a	3,42±0,04a	4,65±0,00b	23,4±0,3a	1513,0±41,6a	667,2±11,8a	625,7±47,6 a
	***	**	*	*	***	***	***

Letras distintas en sentido vertical denotan diferencias estadísticamente significativas dentro de cada clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. Los superíndices a, gL; b, gL⁻¹ de ácido tartárico; c, gL⁻¹; d, mgL⁻¹ de ácido gálico eq., e, mgL⁻¹ de malvidina eq.; f, mgL⁻¹ de (-)-epicatequina eq.

Los fenoles totales se presentaron en concentraciones similares en ambas zonas, sin embargo, los compuestos que derivan de este grupo -antocianos y taninos- difirieron ampliamente. Los antocianos totales, por un lado, demostraron aumentar conforme más tardía fue la cosecha, sin embargo, los tratamientos del Valle de Casablanca ya desde la primera cosecha poseían una mayor concentración de estos compuestos al compararlo con cualquiera de los tratamientos del Valle del Maipo. Por otro lado, los taninos totales, pese a que tuvieron la misma tendencia en la dinámica de acumulación de los antocianos, las mayores concentraciones fueron encontradas en las cosechas del Valle del Maipo, en el que el tratamiento con más contenido de estos compuestos superó en un 52% a la tercera cosecha del Valle de Casablanca, que fue el tratamiento con mayor contenido de estos compuestos de este valle.

Fenoles en el vino

Composición de antocianos y parámetros de color: Además de evaluar el contenido de los antocianos totales mediante espectrofotometría, se llevó a cabo la identificación mediante HPLC-DAD, logrando identificar un total de 13 compuestos de esta familia de compuestos en ambos valles. Bajo las dos técnicas se observó la misma tendencia en la evolución de antocianos tanto en Maipo como en Casablanca en que, todos los compuestos aumentaban en la medida que los vinos fueron elaborados de cosechas más tardías, sin embargo, la magnitud de este aumento difiere ampliamente entre la evaluación por espectrofotometría y cromatografía ; mientras que el alza de antocianos totales entre la primera y segunda cosecha en el Valle de Casablanca al cuantificarla por el primer método se estimó en un 32%, la diferencia por HPLC fue del 73% en el mismo periodo. Lo mismo ocurrió en el Valle del Maipo, en el que se estimaron diferencias de hasta un 49% en la cuantificación entre ambos métodos.

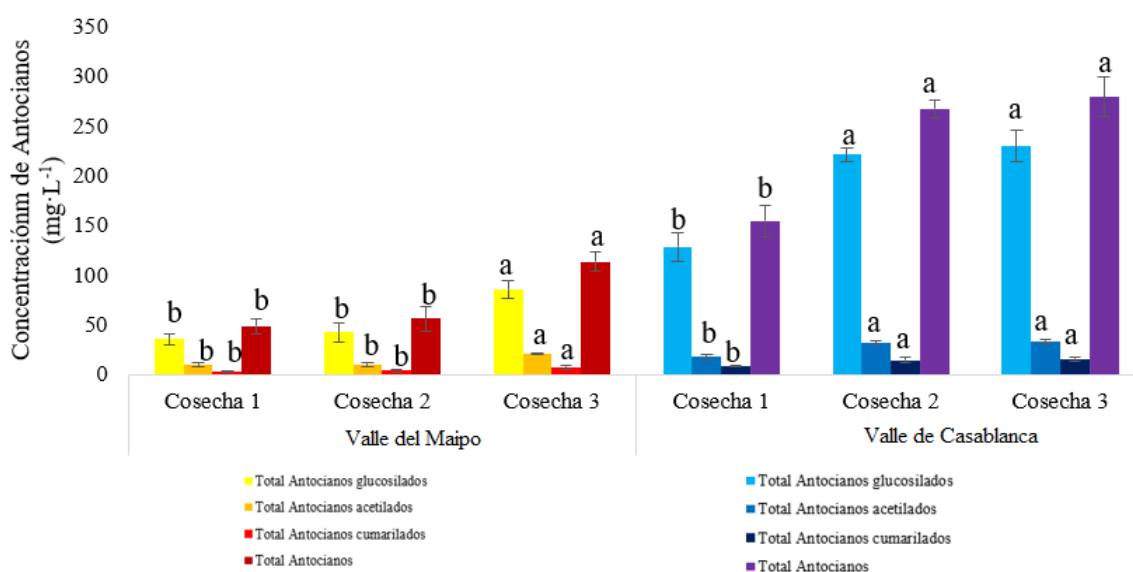


Figura 8. Concentración de Antocianos por sustituyente de los vinos de variedad Syrah provenientes de los valles del Maipo y Casablanca. Letras distintas para cada clima denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher (Ver Anexos 23, 24 y 25).

En cuanto a la concentración relativa de los grupos de antocianos clasificados según sus sustituyentes, el grupo de los antocianos glucosilados abarcó entre un 73%-75% del total de estos compuestos para todos los tratamientos provenientes del Valle del Maipo, a diferencia del Valle de Casablanca en el que estos valores alcanzaron entre un 82%-83%, coincidente a la composición química que presentaban los hollejos correspondientes a las uvas de origen. Los vinos de Maipo, por otro lado, contenían una mayor concentración relativa de antocianos acetil glucosilados, alcanzando un total de entre un 18% a un 21% en todos los tratamientos, mientras que en el Valle de Casablanca estos valores fueron cercanos al 8% (Figura 8).

Los parámetros que se entregan a continuación describen en forma objetiva los componentes del color que se observaron en los vinos. Estos son construidos a partir de las absorbancias en diversas longitudes de onda (Anexo 26). La intensidad colorante corresponde a la suma total de la absorbancia de ciertas longitudes de onda de importancia en el color de los vinos (420, 520 y 620 nm); en el caso de los vinos Syrah del Maipo, los diferentes tratamientos no presentaron diferencias estadísticamente significativas en ninguno de los tratamientos, mientras que, en Casablanca, el tratamiento de la cosecha intermedia fue el que presentó mayor intensidad superando en un 29,4% al de la primera cosecha en el mismo valle.

El segundo parámetro analizado fue la tonalidad, este indica la relación entre las absorbancias de los vinos a 420 y 520 nm correspondientes a los colores amarillo y rojo respectivamente. La mayor tonalidad se registró en los vinos provenientes del Maipo, lo que indica que existía una mayor contribución del color amarillo respecto a lo observado en los vinos de Casablanca. Respecto al efecto de los tratamientos en ambos valles, fue posible observar que cuanto más tardía fue la cosecha, aumentó la tonalidad de los vinos.

La tercera evaluación correspondió a los parámetros CIELab. El parámetro L^* (luminosidad), no presentó tendencia en la evolución en ninguno de los valles, sin embargo, los vinos de Casablanca presentaron mayores valores para este parámetro. El valor a^* que indica la intensidad del color rojo, fue mayor en los vinos de Casablanca marcando una tendencia a aumentar con las cosechas más tardías en ambos valles. Finalmente, los mayores valores de los índices b^* y h^* en los vinos del Maipo denotan respectivamente una mayor tonalidad amarilla y brillo que los vinos Syrah de Casablanca, los cuales presentaron mayor valor C^* asociado al mayor croma que poseían los vinos de este valle (Cuadro 9).

Cuadro 9. Parámetros asociados a espacio de color CIEL*a*b* de vinos Syrah de los valles de Maipo y Casablanca.

Cosecha	I.C.	Tono	L^*	C^*	h^*	a^*	b^*	
Valle del Maipo	1	15,6±0,5	0,54±0,01 a	38,5±0,7	54,9±0,1 c	11,8±1,7 a	53,7±0,3 c	11,3±1,6 a
	2	16,6±0,5	0,50±0,02 b	36,6±0,8	57,8±1,2 b	12,0±0,3 a	56,6±1,2 b	12±0,5 a
	3	15,8±0,0	0,49±0,00 b	40,6±0,4	61,3±0,5 a	11,9±0,5 a	59,9±0,3 a	12,6±0,7 a
		n.s.	***	n.s.	***	*	***	*
Valle de Casablanca	1	14,5±1,8 b	0,43±0,01 a	43,1±3,8 a	61,4±0,3 b	5,9±1,9	61,1±0,1 b	6,3±2,0
	2	18,8±1,4 a	0,41±0,00 b	37,4±2,6 b	64,9±0,6 a	3,5±1,8	63,1±1,0 a	5,1±1,8
	3	15,9±2,2 ab	0,40±0,00 c	42,2±3,5 a	64,8±1,0 a	7,6±2,7	64,2±0,6 a	8,6±3,2
		*	***	***	***	n.s.	***	n.s.

Letras distintas en sentido vertical denotan diferencias estadísticamente significativas dentro de cada clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$.

Composición fenólica: Los fenoles son un amplio grupo de compuestos que, desde una mirada sensorial, aportan atributos como el color, la astringencia, el amargor, el cuerpo, la persistencia, entre muchos otros atributos. Los que se describen a continuación son un grupo constituido por flavonoides -flavan-3-oles y flavonoles- y no flavonoides -ácidos hidroxicinámicos e hidroxibenzoicos- de un peso molecular bajo. En líneas generales, en ambos valles las cosechas tardías presentaron un aumento en la concentración total de estos compuestos la que varió entre la primera y última cosecha en un 18% y 11% en Maipo y Casablanca respectivamente. El grupo de mayor abundancia de los FBPM, fueron los flavonoides que representaron relativamente entre un 58,6%-63,8% y entre un 58,6%-63,8% respectivamente en cada valle, en los que predominaron los flavonoles por sobre los flavan-3-oles.

El grupo de los flavan-3-oles, constituido por procianidinas de diferente naturaleza, tuvo como principal representante de ambos valles a una procianidina etil galoilada, que al igual que el grupo total de estos compuestos, aumentó entre la primera y última cosecha, siendo el Valle de Casablanca que tuvo un aumento relativo más alto entre los tratamientos con una variación del 32,4% en este grupo de compuesto. En el grupo de los flavonoles la evolución fue más conservada que en caso de los flavan-3-oles; en Casablanca no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los tratamientos, mientras que, en los vinos del Maipo, se registró un vago aumento del 19% entre la primera y tercera cosecha, siendo el compuesto encontrado más abundante un flavonol en forma glucosidada.

La evolución de los compuestos no flavonoides no evidenció ninguna tendencia en su evolución en los vinos del Maipo, en el que tan solo el grupo de los alcoholes fenólicos y derivados presentó un alza estadísticamente significativa entre la primera y tercera cosecha de un 22,5%. En Casablanca, por el contrario, los cuatro grupos presentes para este tipo de compuesto tendieron a aumentar conforme la cosecha fue más tarde. En ambos valles, el compuesto de mayor abundancia fue el tirosol.

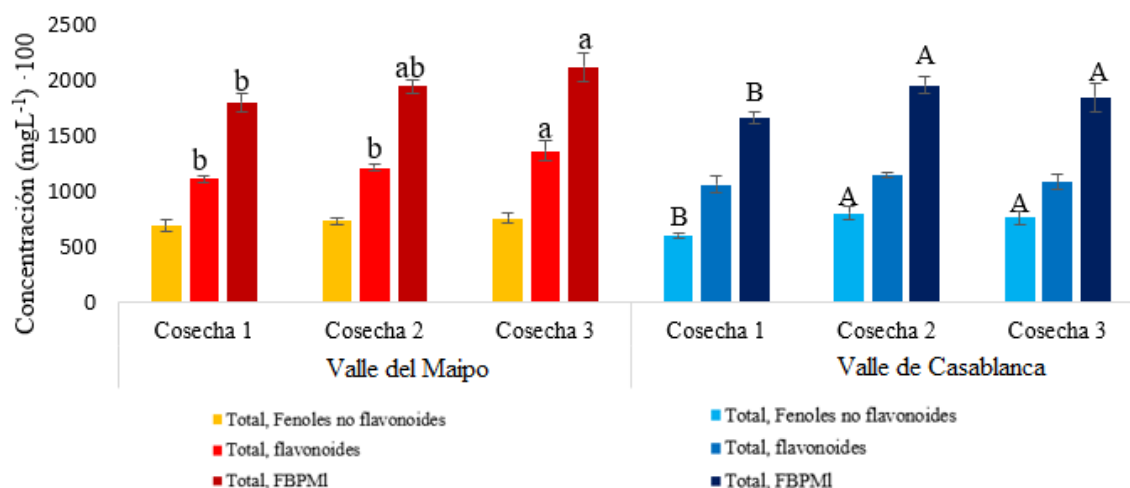


Figura 9. Concentración de fenoles flavonoides y no flavonoides de bajo peso molecular de los vinos de variedad Syrah provenientes de los valles del Maipo y Casablanca cuantificados por HPLC-DAD. Letras distintas para cada clima denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher (Ver Anexo 27, 28 y 29).

El fraccionamiento de taninos es un análisis que busca cuantificar la abundancia de las fracciones de estos compuestos de acuerdo con el número de unidades monoméricas que caracterizan a cada grupo. Según la técnica utilizada se considera que las unidades monoméricas y oligoméricas corresponden a unidades individuales y de hasta 3 unidades básicas enlazadas, mientras que las poliméricas se consideran las proantocianidinas sobre 4 unidades monoméricas (Fanzone et al., 2012).

La fracción monomérica consta de 3 compuestos: epicatequina, (+) catequina y epicatequina 3-*O*-galato. En ambos experimentos la segunda cosecha fue en la que se encontró una mayor concentración de estos compuestos, siendo el de mayor abundancia la (+) catequina (Figura 10a). En la segunda fracción fue posible observar una paulatina disminución entre la primera y última cosecha en Maipo, mientras que en Casablanca la segunda cosecha fue la que destacó en concentración por sobre las demás. Finalmente, la tercera fracción aumentó en un 95% y un 76% entre la primera y tercera cosecha en los Valles de Maipo y Casablanca respectivamente definiendo una clara tendencia a acumularse.

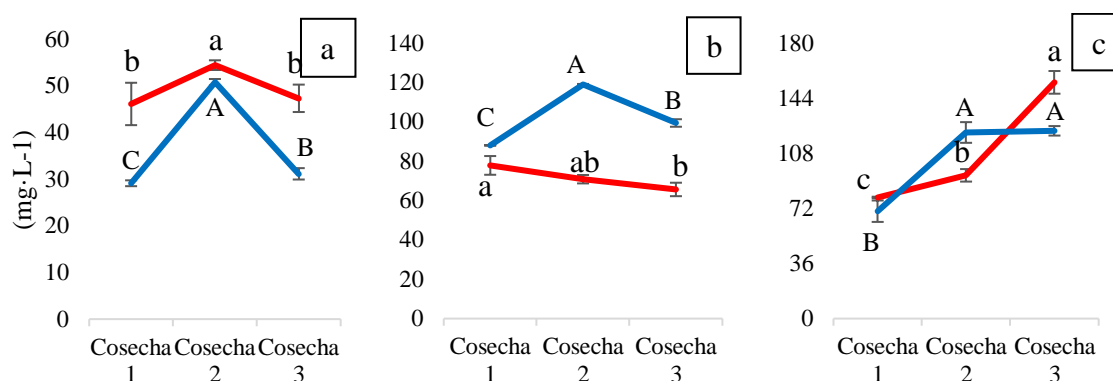


Figura 10. Concentración ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de fracciones monomérica (a) y oligomérica (b) y fracción polimérica (c) de vinos Syrah provenientes de los Valles del Maipo (línea roja) y del Valle de Casablanca (línea azul). Letras distintas para cada clima denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher (Ver Anexo 30, 31 y 32).

Composición aromática

Los compuestos volátiles, pese a constituir un grupo minoritarios de compuestos, son relevantes en la percepción de aromas y sabores del vino. El aroma del vino es extremadamente complejo ya que involucra la participación de cientos de compuestos volátiles con diferentes umbrales de percepción, volatilidad y propiedades químicas (Ferreira González, 2007). A continuación, se presentan la evolución de los grupos más relevantes encontrados en los vinos.

La metodología utilizada permitió identificar y cuantificar en unidades relativas a 7 grupos aromáticos que se mencionan a continuación. Se encontraron 17 compuestos clasificables dentro de grupo de los alcoholes, de los cuales el alcohol fenético fue el mayoritario en los vinos Syrah de ambos valles. En cuanto a la tendencia en la evolución, estos se mantuvieron

estables durante las tres cosechas teniendo solo una pequeña alza del 15,6% y un descenso del 5,6% en la última cosecha en Maipo y Casablanca respectivamente (Figura 11a).

En el grupo de los ésteres se lograron identificar 27 compuestos, en el que uno de los predominantes para ambos valles fue el octanoato de etilo. En el caso del Maipo la concentración de estos compuestos disminuyó entre la primera y segunda cosecha, no encontrando diferencias estadísticamente significativas entre la segunda y tercera cosecha, tendencia que replicaron 9 de los compuestos que conformaban este grupo. En el caso de Casablanca, existió un descenso sostenido de estos compuestos entre la primera y última cosecha (Figura 11b).

El tercer grupo es el de los terpenos representado solo por el citronelol y el linalol, los cuales se encontraron en concentraciones similares. En Maipo estos compuestos decayeron en un 8,6% entre la segunda y la última cosecha, mientras que, en este mismo periodo en Casablanca, hubo un aumento del tan solo el 1,5%, mientras que no se detectaron diferencias estadísticamente significativas para estos compuestos entre la primera y segunda cosecha tanto en Maipo como en Casablanca (Figura 11c)

Las cetonas, representadas por 4 compuestos, disminuyeron en ambos valles conforme la cosecha fue más tardía, posicionándose como los compuestos más abundantes la butanona y la 4-dimetil, 4-heptanona en Maipo y Casablanca respectivamente (Figura 11d).

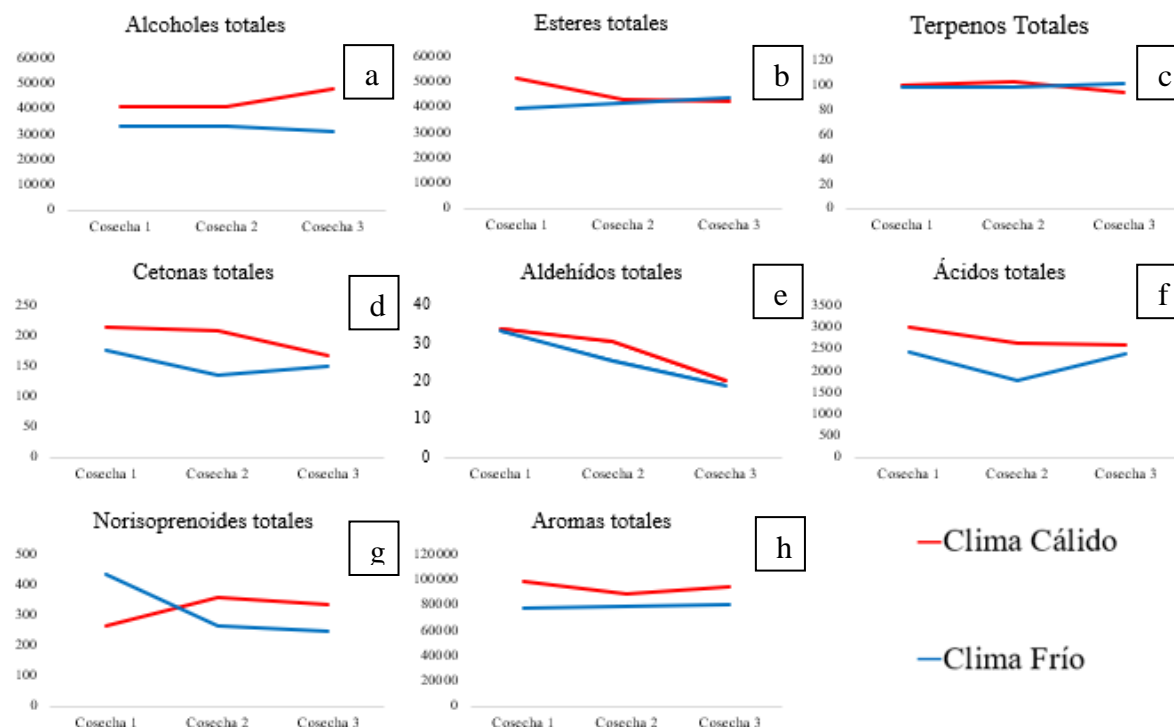


Figura 11. Evolución de la concentración relativa de grupos aromáticos de los vinos de la variedad Syrah de los valles de Maipo (rojo) y Casablanca (azul), para significancia y magnitud, ver anexo 33 y 34.

Los aldehídos, por otro lado, presentaron una paulatina disminución del 41% y el 43% entre la primera y tercera cosecha en Maipo y Casablanca respectivamente. En este grupo se identificaron solo dos compuestos: el nonanal y decanal, siendo el primero de ellos el más abundante en ambas zonas (Figura 11e).

Al igual que en el grupo de los aldehídos, en el de los ácidos fue posible identificar solo dos compuestos; el ácido acético y el hexanoico. El segundo de ellos, de importancia aromática, disminuyó su concentración conforme más tarde fue la cosecha en Maipo, mientras que, en Casablanca, este aumento en más de un 50% entre la segunda y tercera cosecha (Figura 11f).

El grupo de los norisoprenoides, representado por el vitispirano 1 y 2 y el TDN, presentó una variación significativa solo entre la primera y segunda cosecha en ambos valles, momento en que la concentración se mantuvo estable hasta la tercera cosecha (Figura 11g).

Finalmente, al considerar la concentración relativa total de cada grupo en los vinos, es posible mencionar que los grupos cuantificados más abundante fueron los alcoholes y ésteres, mientras que Aldehidos y terpenos son los de menor abundancia relativa. Respecto al total de compuestos cuantificados en relación con el patrón interno, en los vinos de Maipo se observó una mayor cantidad aromas en todas las cosechas al compararlo con el Valle de Casablanca, lo que se repitió en cada grupo de los compuestos estudiados y que, además, es coincidente con los resultados de aromas encontrados en la uva (Figura 11h).

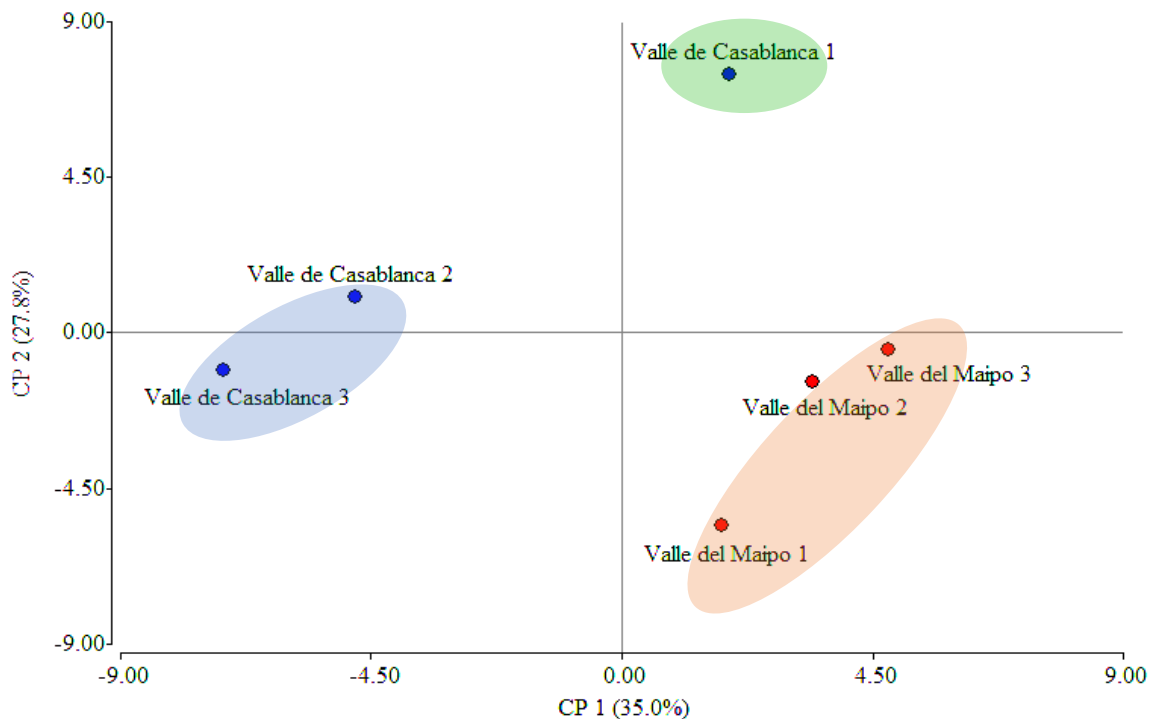


Figura 12. Biplot de análisis de componentes principales de grupos aromáticos de los vinos de la variedad Syrah de los valles de Maipo y Casablanca en épocas de cosecha. El número a continuación del valle denota el número de cosecha

Se realizó un análisis de componente principales a partir de la variabilidad de 59 compuestos aromáticos en 3 épocas de cosechas en ambos valles, este explica un 62,8% de la variabilidad total de los datos de aromas. La primera componente (35%), permitió discriminar la segunda y tercera cosecha del Valle de Casablanca del resto de los tratamientos, mientras que la segunda componente (27,8%), permitió discriminar entre cada uno de los muestreos asociados a las cosechas. Se agruparon los tratamientos en 3 grupos; el primero de ellos (grupo rojo), está constituido por las 3 cosechas del Maipo, el segundo (grupo azul), contempló la segunda y tercera cosecha del Valle de Casablanca y el tercer grupo, considera exclusivamente la primera cosecha del Valle de Casablanca, cosecha altamente diferenciada de las demás (Figura 12).

Ácidos orgánicos

En los vinos los ácidos orgánicos juegan el rol de definir características químicas -como acidez y pH- y sensoriales -como el carácter fresco, ácido y “juvenil”- (Ruffner, 1982). En los vinos, el más abundante fue el ácido láctico derivado la fermentación maloláctica cuyo sustrato fue el ácido málico de la uva. En este caso, el ácido tartárico se encontró en concentraciones estables en los tratamientos provenientes de ambos valles. Solo se observa un aumento asociado a la corrección realizada durante la fermentación en los vinos proveniente del Maipo. En el caso del ácido málico, su detección solo fue posible en la última cosecha del valle del Maipo, esto se debe probablemente a que, el alto grado alcohólico que poseían estos vinos, no permitió finalizar el segundo proceso de fermentación. En el caso del ácido láctico, este disminuyó paulatinamente entre la primera y tercera cosecha en ambos valles, mientras que, para el ácido cítrico, no se evidenció una tendencia clara en su evolución en ninguno de los dos valles (Cuadro 10).

Cuadro 10. Concentración de Ácidos orgánicos (gL^{-1}) de vinos provenientes de los Valles del Maipo y Casablanca

Cosecha	Ác. tartárico	Ác. málico	Ác láctico	Ác. cítrico
Valle del Maipo				
1	2,07±0,14 b	n.c.	5,70±0,10 a	0,60±0,07 b
2	2,28±0,20 ab	n.c.	4,75±0,30 b	0,78±0,06 a
3	2,59±0,23 a	1,96±0,17	3,20±0,44 c	0,72±0,09 ab
	*	***	***	*
Valle de Casablanca				
1	2,01±0,15	n.c.	7,10±0,37 a	0,70±0,04
2	2,00±0,35	n.c.	5,35±1,56 b	0,76±0,10
3	1,99±0,25	n.c.	5,14±1,62 b	0,79±0,07
	n.s.		**	n.s.

Letras distintas en sentido vertical denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. n.c., no cuantificable.

Composición elemental

Los cationes en el vino están implicados principalmente en la regulación de la acidez y, en grandes concentraciones, el calcio y el potasio pueden ser perjudiciales al ocasionar la precipitación en forma de bitartrato de potasio y el tartrato neutro de calcio (Bussakorn et al.,

2003). El exceso de hierro o cobre, por otro lado, en ciertas condiciones favorables pueden provocar la quiebra férrica o cuprosa respectivamente. A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la concentración de los iones en el vino.

El fósforo, el zinc, el boro y el manganeso aumentaron entre la primera y tercera cosecha en ambos valles, mientras que el hierro, cobre, el potasio y magnesio no presentaron una tendencia clara pese a presentar diferencias estadísticamente significativas. Al comparar ambos valles se observó que el cobre, el boro, el potasio y el magnesio se presentaron en mayores concentraciones para todas las cosechas que los de los vinos de Casablanca. Por el contrario, solo el fósforo y el manganeso fueron más abundantes en los vinos de Casablanca con respecto a los del Maipo (Cuadro 11).

Cuadro 11. Concentración de elementos minerales en vinos (mgL^{-1}) provenientes de los Valles del Maipo y Casablanca

Cosecha	Fósforo	Zinc	Hierro	Cobre	Boro	Potasio	Manganeso	Magnesio	
Valle del Maipo	1	329±10c	1,09±0,11c	32,2±0,6a	1,17±0,01a	18,89±0,35b	1068±13a	0,19±0,05c	123,9±4,2
	2	385±10b	1,81±0,01b	30,4±0,1b	0,39±0,01b	18,82±0,70b	898±13b	0,35±0,01b	129,4±1,0
	3	448±7 a	1,45±0,21a	30,5±0,2b	0,37±0,03b	21,39±0,51a	1120±43a	0,48±0,04a	127,3±2,9
		***	***	***	***	***	***	n.s	
Valle de Casablanca	1	483±24b	1,22±0,30b	30,3±0,6b	0,26±0,02b	3,46±0,04c	669±20b	0,88±0,10b	103,8±5,2c
	2	506±7 b	1,90±0,18a	30,4±0,1b	0,34±0,02a	3,03±0,05b	973±22a	0,71±0,03c	122,7±0,1a
	3	543±1 a	1,72±0,06a	31,2±0,2a	0,25±0,01b	3,67±0,07a	959±18a	1,05±0,03a	115,8±1,6b
		**	*	*	***	***	***	***	

Letras distintas en sentido vertical denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$.

Polisacáridos

Los polisacáridos del vino son una fracción de creciente interés en la química enológica, están implicados en la modulación de la astringencia mediante la formación de complejos proteína- polifenol (Soares et al., 2009), además de aportar persistencia de la fase aromática (Dufour et al., 1999). A partir de la cuantificación y caracterización de estos compuestos mediante HPLC-RID fue posible identificar 3 grupos de acuerdo con el peso molecular que poseían. El grupo de los polisacáridos de alto peso molecular no presentó una tendencia clara de evolución entre los diferentes tratamientos del Maipo, mientras que, en el caso de Casablanca estos aumentaron entre la primera y tercera cosecha. El peso molecular asociado a este grupo fue de entre 49-405 kDa y 46-305 kDa respectivamente en cada valle. El caso de los polisacáridos de pesos intermedios, estos presentaron pesos moleculares de entre 9,3 - 49 kDa en los vinos de Maipo y 7,3-46 kDa en los vinos de Casablanca, solo observándose una tendencia en el primer valle en el que estos aumentaron cuanto más tardía fue la cosecha. Finalmente, el grupo de los polisacáridos de bajo molecular, aumento en las cosechas más tardías en ambos valles, los cuales tuvieron pesos de entre 1,1-9,3 kDa y 1,4-7,3 kDa en los vinos de Maipo y Casablanca respectivamente (Cuadro 11 y 12).

Cuadro 12. Contenido de polisacáridos (gL^{-1}) de vinos Syrah provenientes del Valle del Maipo.

Cosecha		Polisacáridos de alto peso molecular ^a	Polisacáridos de medio peso molecular ^b	Polisacáridos de bajo peso molecular ^c	Total, polisacáridos
Valle del Maipo	1	0.09±0	1.84±0.08b	2.01±0.41b	3.94±0.49b
	2	0.17±0.05	1.73±0.24b	2.71±0.22a	4.6±0.21b
	3	0.13±0.06	2.26±0.15a	3.13±0.13a	5.52±0.24a
		n.s.	*	**	***

Letras distintas en sentido vertical denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. Superíndices a, polisacáridos de 49-405,5 kDa; b, polisacáridos de 9,3- 49 kDa; c, polisacáridos de 1,1-9,3kDa. Cromatograma tipo, ver Anexo 35.

Cuadro 13. Contenido de polisacáridos (gL^{-1}) de vinos Syrah provenientes del Valle de Casablanca.

Cosecha		Polisacáridos de alto peso molecular ^a	Polisacáridos de medio peso molecular ^b	Polisacáridos de bajo peso molecular ^c	Total, polisacáridos
Valle de Casablanca	1	0.03±0.02c	1.39±0.07	0.66±0.13c	2.08±0.22b
	2	0.14±0.02b	1.28±0.08	1.35±0.04b	2.78±0.09a
	3	0.19±0.01a	1.16±0.15	1.73±0.13a	3.09±0.29a
		***	n.s.	***	***

Letras distintas en sentido vertical denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. Superíndices a, polisacáridos de 45,5-305,1 kDa; b, polisacáridos de 7,3-45,5 kDa; c, polisacáridos de 1,4-7,3 kDa. Cromatograma tipo, ver Anexo 35.

Análisis Multivariados

Se llevó a cabo un análisis de componentes principales (ACP) en uvas y vinos. El análisis de componentes principales de las uvas (Figura 13A), permitió incluir 132 variables. Este análisis logró explicar un 66,8% de la variabilidad total de los datos. En el caso de la primera componente (43,9%), permitió diferenciar los tratamientos de ambos valles, mientras que la segunda componente (22,9%), permitió hacerlo entre cosechas.

El ACP en vinos (Figura 13B), permitió incluir 160 variables evaluadas. Este análisis logró explicar un 71,8% de la variabilidad total de los datos. En el caso de la primera componente (41,5%), esta logró discriminar los tratamientos entre ambos valles, ubicando a los tratamientos del Valle del Maipo a la izquierda del eje de las ordenadas y a los de Casablanca a la derecha de este mismo eje, por otro lado, la segunda componente (26,7%), permitió discriminar entre las cosechas al ubicar la segunda y la tercera de ambos valles sobre el eje de las abscisas, mientras que la primera en ambos casos se posicionó en los cuadrantes inferiores de este mismo eje.

Adicionalmente se llevó a cabo un análisis de conglomerados para agrupar los tratamientos según sus semejanzas, identificando 4 grupos en el caso del ACP de uvas y 3 en el ACP de vinos. Los grupos encontrados en uvas posicionan a la primera cosecha del Valle del Maipo y a la tercera de Valle de Casablanca, como los de composición química bajo la mayor influencia tanto por el efecto valle como por el efecto cosecha. Mientras que los demás

grupos, pese a que se distinguen entre los demás, el efecto de ambas variables es de menor **magnitud**. En el caso del análisis de conglomerado en vinos, el primer grupo está constituido por los tres tratamientos del Valle del Maipo, refleja las semejanzas encontrada en los vinos de este valle, lo que se asocia principalmente a la mayor variabilidad entre las réplicas de este valle. El segundo grupo abarca la segunda y tercera cosecha del Valle de Casablanca, ambos eventos de vendimia fueron cercanos debido a las intensas lluvias pronosticadas que no permitieron distanciar ambos eventos. El tercer grupo, que considera solo la primera cosecha del Valle de Casablanca, se destaca por la alta influencia que tuvo el efecto de la cosecha sobre su composición, ha diferencia de los demás grupos, en el que el efecto de Valle fue de mayor magnitud.

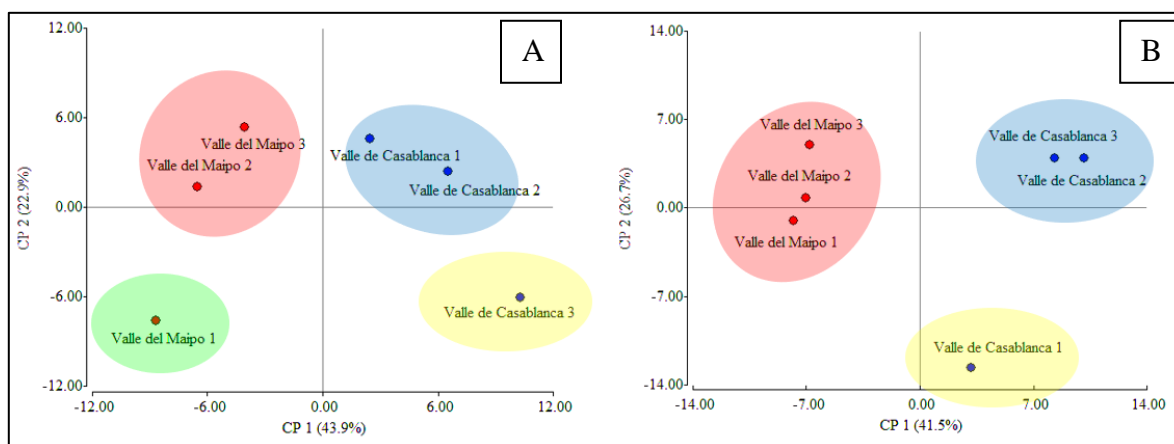


Figura 13. Biplot de análisis de componentes principales de uvas (A) y vinos (B) de la variedad Syrah de los valles de Maipo y Casablanca en 3 épocas de cosecha. La agrupación de los tratamientos se realizó en base a la correlación de 132 y 160 variables estudiadas en uvas y vinos respectivamente.

DISCUSIÓN

Considerando los factores que componen un *terroir* o una región vitivinícola, este estudio presenta limitaciones en algunas de las variables que lo configuran, ya que, pese a que el factor genético y las vinificaciones fueron equiparados en ambas regiones; no fue posible igualar las condiciones de suelo, así como las prácticas agrícolas del campo, por los que los resultados y discusiones que comparan la evolución química y física de las bayas y vinos entre ambos valles, contemplan principalmente los efectos del clima, los cuales fueron ampliamente descritos en este estudio.

Se estudiaron las variables climáticas de mayor incidencia en el crecimiento y desarrollo de la vid con el objetivo de identificar los más influyentes sobre la evolución de los metabolitos del fruto. Además, se estimaron algunos índices bioclimáticos, entre los cuales el índice Heliotérmico de Huglin resultó ser el más conservado entre ambos valles al comparar similares niveles de madurez, los cuales se dieron entre las 1.600 y las 1.700 unidades, en la cosecha de 24,5° Brix en los dos valles.

La temperatura juega un rol preponderante en definir la acumulación y degradación de una gran variedad de compuestos, a través de la regulación de la actividad de diversas enzimas (Sweetman, 2014; Cholet et al., 2016; Castellarin et al., 2012). La acumulación de azúcares fermentables estuvo estrechamente ligada a esta variable al definir la rapidez de maduración de las bayas y, concomitantemente con otras señales de maduración como la producción del ácido abscísico, lo que pudo haber sido el causante en estimular la producción y acumulación de polifenoles en pieles y semillas de manera anticipada en el Valle del Maipo (Kennedy et al., 2002). Las diferencias en la velocidad de maduración entre ambos valles sugieren que: a) los valores de temperatura en el Valle del Maipo con respecto a Casablanca son más cercanos a los óptimos para la producción y exportación de azúcares desde las hojas hacia las bayas, temperatura estimada en 35°C en la variedad Syrah (Hochberg et al., 2015); b) la menor insolación descrita en el Valle de Casablanca, debido a tiempos prolongados de nubosidad, puede haber limitado el proceso de fotosíntesis disminuyendo la producción de fotoasimilados, y; c) el menor tamaño de las bayas, así como el menor nivel productivo por planta en el Valle del Maipo, determinaron una mayor relación fuente/sumidero, lo que determina una mayor tasa de acumulación de metabolitos (Chaves et al., 2010).

Asociado al mayor contenido de ácido málico y tartárico, los ácidos orgánicos ya desde la primera cosecha fueron inferiores en vinos y uvas del Valle del Maipo con respecto a los del Valle de Casablanca. La síntesis de ambos compuestos se llevó a cabo predominantemente previo a envero, lo que se refleja en los altos valores de acidez y bajos pH durante este muestreo. Las noches frías y ausencia a la exposición de altas temperaturas en el Valle de Casablanca propiciaron la acumulación de estos compuestos (Cholet et al., 2016). La degradación de ácidos orgánicos, por otro lado, comienza a partir de envero, momento en que los ácidos pueden ser integrados y respirados en la ruta de los ácidos tricarbónicos, e incluso ser utilizados en la síntesis de otros metabolitos secundarios tales como antocianinas y flavonoles (Kliwer, 1973). Esto habría determinado la mayor tasa en la disminución de la acidez, así como un aumento acentuado del pH en las bayas de Valle del Maipo. En cuanto a las diferencias de pH y acidez entre los jugos de uvas y los vinos elaborados a partir de éstos en el Valle de Casablanca, es posible que la mayor extracción de cationes -calcio y

potasio- presentes en los hollejos durante la maceración, haya determinado el mayor pH encontrado en los vinos respecto de los jugos de uva (Possner y Kliewer, 1985). En el Valle del Maipo, sin embargo, estas diferencias no se pudieron apreciar debido a la corrección de la acidez realizada durante la vinificación.

Se observó una paulatina disminución de los fenoles de los hollejos y semillas. En el caso de los de los hollejos, los resultados coincidieron con lo descrito por Kennedy y colaboradores (2000); ambas zonas presentaron una disminución de estos fenoles totales a partir de la primera cosecha. Sin embargo, en este estudio no fue posible evidenciar un aumento de la concentración de estos compuestos durante el último periodo de maduración, fenómeno que los autores asocian tanto al mayor ablandamiento de las bayas (Reynier, 2002), así como una deshidratación de estas, que condicionaría la mayor extractabilidad de estos compuestos (Kantz y Singleton, 1991). En cuanto a los fenoles de las semillas, su dinámica de evolución coincidió con lo descrito en otras 4 variedades tintas evaluadas en el Valle del Maipo (Obreque-Slier, 2010), tendencia asociada a procesos de oxidación de taninos -compuestos mayoritarios de este grupo- (Kennedy et al, 2000), así como al mayor nivel de lignificación que determina una menor extractabilidad de estos compuestos durante las etapas tardías de la madurez. Entre envero y el último muestreo se registró una disminución de los taninos condensados tanto en los hollejos como en las semillas. Lo sucedido en los hollejos, difiere con lo observado por Castro (2005) en bayas de la variedad Merlot provenientes del Valle del Maipo, quien no observó una tendencia clara en la evolución de estos compuestos en hollejos. Sin embargo, la tendencia en la evolución de los taninos de las semillas fue totalmente coincidente. En líneas generales no existió diferencias en el contenido de estos compuestos entre ambos valles, pero si entre cosechas.

La concentración de fenoles no antocianicos en el vino difirió entre ambos valles debido a: a) diferencias en la abundancia de dichos compuestos entre los tejidos; b) diferencia en el volumen de las bayas, considerando que estos compuestos provienen de semillas y hollejos, por lo que un menor volumen de baya determina una mayor relación semilla/baya y hollejo/baya, tal como lo observado en las bayas del Valle del Maipo; c) diferencias en la concentración de etanol, compuesto en el que son altamente solubles, determinando la dinámica de extracción de estos compuestos durante la fermentación (Piccardo y González, 2013), explicando el progresivo aumento de estos compuestos conforme aumenta la madurez, así como el mayor potencial de extracción de fenoles de las bayas del Maipo dado el mayor grado alcohólico probable que estas poseían.

La evolución de los fenoles de bajo peso molecular en hollejos de bayas del Valle de Casablanca, estuvo marcada por el aumento de 9 y una disminución de 5 de los 23 compuestos entre envero y la última cosecha, mientras que en el Valle del Maipo se observó que 3 compuestos de este tipo aumentaban y 4 disminuían en dicho periodo. La concentración del resto de los compuestos fue fluctuante entre cosechas y, adicionalmente, la mayor variabilidad observada entre las réplicas de los tratamientos del Valle del Maipo, reflejado en las mayores desviaciones estándar, sugieren que los procesos metabólicos de síntesis y degradación de estos compuestos en los hollejos, al estar íntimamente expuestos al microclima de la canopia, dependen fuertemente de los regímenes térmicos. La alta variabilidad de las temperaturas, así como la mayor incidencia de eventos adversos -olas de calor- serían los causantes de esta variabilidad en el Maipo.

La concentración de cada uno de los grupos de FBPM en los hollejos, tendieron a aumentar con la maduración en ambos Valles. Sin embargo, esto se contrapone a lo que observó Castro (2005), en el que encontró que estos valores eran máximos en cosechas intermedias. Entre los FBPM de este tejido, el más abundante fue la quercetina 3-*O*-glucósido, lo que ya había sido reportado por Obreque (2010) en 4 variedades tintas cultivadas en el Valle del Maipo.

La evolución de los FBPM en vinos difiere fuertemente entre variedad y entre las condiciones edafoclimáticas en la que la uva este expuesta e, incluso, entre los tiempos de guarda que estos reciben (Pérez y González, 2005), sin embargo, las tendencias entre ambos valles de este estudio fueron similares tanto para FBPM del tipo flavonoide como no flavonoide, sin embargo la magnitud de estos cambios a través de la maduración difieren, encontrando mayores diferencias entre las cosechas del Valle de Casablanca.

La disminución de las fracciones mono y oligoméricas en semillas conforme más tarde fue la cosecha, coinciden con lo observado por Obreque-Slier (2010) en las variedades Cabernet Sauvignon, Merlot y Cabernet Franc. En el caso de la fracción polimérica de semillas y hollejos, pese a que se evaluó, los resultados no fueron consistentes, no encontrándose diferencias estadísticamente significativas entre tratamientos, lo que se asoció a un alto error experimental.

La disminución de antocianinas proveniente de los hollejos coincide con lo observado en estudios previos realizados en el Valle del Maipo y del Maule en las variedades Carménère, Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc y Merlot (Obreque-Slier et al, 2013; Obreque et al., 2010), en el que las mayores concentraciones de estos compuestos se encontraron en rangos intermedios de madurez. En el caso del primer muestreo en el que el viñedo del Valle del Maipo se hallaba con un 90% de las bayas pintadas, la concentración de antocianinas fue máxima, lo que se contrapone aparentemente con la literatura (Kliwer y Torres, 1972), considerando que la síntesis de color solo se habría originado una semana antes de este evento. Sin embargo, la cantidad de hollejos expresados en base al peso seco es notablemente inferior durante pinta al compararlo con los muestreos realizados durante las cosechas en el Valle del Maipo, por lo que el contenido de antocianinas de los extractos era notablemente inferior.

La paulatina disminución de antocianinas durante las tres fechas de muestreo en el Valle del Maipo puede deberse a factores como la degradación de estos compuestos, la cual se produce bajo la exposición a temperaturas que superen los 35°C, las cuales fueron comunes en el Valle del Maipo, así como la menor tasa en la síntesis de antocianinas (Spayd et al., 2002). En el caso de Casablanca, estos compuestos fueron mayores a los encontrados en todos los muestreos del Valle del Maipo, lo que fue propiciado por las temperaturas óptimas en la síntesis de antocianinas (25°C) que se registraron durante el proceso de maduración en este valle (Kliwer, 1973). En contraparte a la evolución de la composición de antocianinas en los hollejos, la concentración de antocianinas encontradas en los vinos aumentó conforme la cosecha fue más tardía, lo que en parte puede deberse a la mayor extractabilidad que presenta este tejido con el ablandamiento de las bayas que se da durante la madurez (Giacosa et al., 2015).

Las antocianinas acetiladas fueron, en concentración relativa al total de antocianinas cuantificadas por HPLC-DAD, más abundantes en el Valle del Maipo, coincidente con lo descrito por Downey y colaboradores (2006), quienes observaron que uvas expuestas a estrés térmico, aumentaban las concentraciones de malvidina, petunidina y delfidina cumariladas.

En otro orden de cosas, a diferencia de la cuantificación de los compuestos volátiles llevada a cabo en estudio similar en la variedad Cabernet Sauvignon (Zhao et al., 2019), no fue posible establecer una correlación entre la concentración relativa de compuestos volátiles encontrados en los vinos de este estudio y su percepción aromática, esto debido a que no se contaba con las curvas de calibración, no pudiendo cuantificar las concentraciones absolutas de estos compuestos. En consecuencia, no fue posible estimar la actividad aromática de cada uno de ellos. Así mismo, no es posible establecer un paralelo con las concentraciones de estos compuestos encontradas en otros estudios, pero sí en las variaciones porcentuales entre muestreos.

La tendencia en la evolución de compuestos volátiles difirió ampliamente entre la uva y el vino, ya que: a) gran parte de los compuestos aromáticos están gliconjugados en forma de precursor aromático en la uva; b) las bacterias y levaduras contribuyen a la transformación de los aromas durante las fermentación alcohólica y maloláctica; c) muchos aromas pueden perderse por volatilización u oxidación durante la vinificación (Winterhalter y Skouroumounis, 2006), y; d) estos compuestos se encuentran mayoritariamente en los hollejos de las bayas, y en menor concentración en las pulpas de estas (Gómez et al., 1994), por lo que las proporciones extractivas entre el método de evaluación de uvas y vinos difieren ampliamente.

Tanto terpenos como norisoprenoides se localizan en trazas en forma de precursor exclusivamente en hollejos, lo que sugiere que, pese a que en este estudio no fue posible identificarlos en las bayas, la evidencia señala que esto se debió a la baja resolución que pudieron haber mostrado los picos cromatográficos en la detección, ya que previamente habían sido reportados en la composición de las bayas (Zhao et al., 2019).

En cuanto a los alcoholes, fue posible encontrar 1-hexanol, (E)-3-hexen-1-ol y (Z)-3-hexen-1-ol en ambas zonas, los cuales han sido previamente clasificados como compuestos C₆, provenientes de los aldehídos, cuyos descriptores aromáticos se asocian con aromas herbáceos (Escudero et al., 2007), los cuales disminuyeron entre la primera y la última cosecha coincidente con otro estudio en este campo (Zhao, 2019), siendo esta disminución, porcentualmente, más acentuada en el caso de los vinos del Maipo, lo que se asocia a reacciones de oxidación que son favorecidas por las altas temperaturas (Zoecklein et al., 2001).

Los ésteres son el grupo odorante más importante en los vinos, otorgándoles aromas asociados a descriptores frutales, florales y tropicales (Zhang et al., 2013). En el caso de la variedad Syrah, se ha apreciado que pueden significar sobre el 35% de la composición total de los compuestos aromáticos (Vernin et al., 1993). Las bayas disminuyeron su concentración de ésteres significativamente en ambos Valles desde envero a la última cosecha, fenómeno asociado a la mayor tasa de glicosilación que se da en etapas tardías de maduración (Zhao, 2019). Por otro lado, la concentración relativa, comparativamente observada en las bayas,

fue inferior a la de los vinos, esto debido a que estos aromas se forman producto del metabolismo de las levaduras durante la fermentación (Vernin et al., 1993). Los ésteres más importantes en los vinos son los etílicos (Zhao, 2019), entre los cuales fue posible hallar un total de 16 compuestos, de los cuales más de la mitad disminuyó significativamente entre la primera y última fecha de muestreo.

En el caso de las cetonas y aldehídos, se observó una tendencia opuesta a lo descrito por Zhao y colaboradores (2019), los cuales decayeron entre la primera y última cosecha en el caso de los vinos de este estudio, lo que se asocia a transformaciones a sus respectivos alcoholes. Los aldehídos C₆, sintetizados oportunamente a partir de los ácidos linoleico y linoléico (Drawert., 1974), fueron hallados en uvas, mas no en vinos, lo que se asocia a la transformación de estos compuestos en los alcoholes correspondientes por efecto de la autooxidación (Vernin et al., 1993).

Los aromas del grupo de los ácidos encontrados en uva correspondieron al ácido acético, hexanoico y octanoico, los cuales derivan de procesos metabólicos asociados a levaduras u otros microorganismos por lo que su presencia en uva puede derivar del metabolismo de las levaduras nativas presentes sobre las pieles (Clarke y Bakker, 2010).

Los terpenos y los norisoprenoides se asocian, generalmente, con descriptores florales, de frutas dulces y cítricos, siendo los umbrales olfativos de estos compuestos bajos, por lo que, aunque solo existan trazas en su contenido, tienden a expresar sus atributos fuertemente (Zhao, 2019). Curiosamente los norisoprenoides C₁₃ (b-damascenona y b-ionona) no fueron encontrados en ninguno de los vinos de los dos valles, lo que se contrapone a lo descrito por Ristic y colaboradores (2010), quienes afirmaron que, dentro de la composición aromática de la variedad Syrah, estos compuestos definían fuertemente su tipicidad. El TDN (1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno) posee descriptores de queroseno y gasolina, siendo liberado por mecanismos enzimáticos y no enzimáticos (catalizados por medios ácidos) durante la vinificación (Girard et al, 2002). Este compuesto presentó un aumento progresivo en las cosechas del Maipo, contrario a lo observado en Casablanca.

En lo que respecta a la composición elemental, uno de los aspectos más influyentes sobre el contenido de estos en las bayas, es la fertilidad y composición del suelo (Fabani et al., 2009), por lo que no es posible establecer un paralelo entre ambos valles. El único elemento que fue hallado en mayores concentraciones en los hollejos que en semillas en ambos valles fue el potasio, siendo su movilización facilitada hacia los hollejos por la corriente evapotranspiraría xilemática pre-envero (Poni, 2003). En este tejido, su acumulación es favorecida por la presencia de transportadores que favorecen el ablandamiento de las paredes celulares y, en consecuencia, promueven la expansión de las células de los hollejos (Pratelli et al., 2002, Mengel y Kirkby 1987), lo que sugiere que esta sería una de las causas del mayor volumen de las bayas de Casablanca.

Al observar el contenido de potasio en los hollejos de las bayas de Syrah, ambas zonas mostraron una clara tendencia a disminuir con respecto al peso seco. Sin embargo, al expresarlo en base al peso húmedo se apreció un aumento, probablemente asociado a la menor humedad que poseen las pieles de cosechas más tardías con respecto a las cosechas tempranas, lo que coincide con lo descrito por Possner y Kliewer (1985), quienes también

analizaron la dinámica en la evolución del contenido de calcio, que resulto ser coincidente con este estudio.

La extractabilidad de elementos minerales desde las semillas ha sido reportada como escasa, siendo los elementos de los hollejos los de mayor importancia en determinar la abundancia de estos en los vinos (El Dos Santos et al, 2019).

Las concentraciones de calcio en el vino no se pudieron cuantificar, esto debido a que las bajas concentraciones no permitieron la detección bajo la metodología utilizada, esto sugiere que gran parte de este elemento fue excluido durante la estabilización tartárica en forma de tartrato de calcio. En lo relativo a las concentraciones de potasio, calcio, magnesio, hierro y cobre en vinos, estas están de acuerdo con los resultados encontrados por Ribereau-Gayon y colaboradores (1976).

Se observó un aumento progresivo de los polisacáridos de mediano y bajo peso molecular y de alto y bajo peso molecular en los vinos provenientes de Maipo y Casablanca, respectivamente, mientras que para los demás -alto peso molecular en Maipo y mediano peso molecular en Casablanca- no se encontraron diferencias significativas entre los tratamientos. El aumento general de estos compuestos es coincidente con lo observado previamente en la variedad Cabernet Sauvignon (Gil et al., 2015). Esto se asocia al paulatino aumento de la actividad de las enzimas que promueven la degradación de polisacáridos estructurales a partir de enero (Cabanne y Donèche, 2001) promoviendo la obtención de polímeros más solubles. Por otro lado, el aumento del etanol, en el cual estos compuestos disminuyen su solubilidad, atenúa las diferencias encontradas entre los tratamientos (Gil et al., 2012). En cuanto a las diferencias encontradas entre valles, la obtención de una mayor concentración de polisacáridos en las muestras del Valle del Maipo, puede ser respuesta a la mayor relación hollejos/bayas, ya que estos compuestos se encuentran en mayor concentración en este tejido respecto a las pulpas (Gil et al., 2015), así como por el mayor grado de madurez que presentaban las bayas en los distintos momentos de cosecha.

CONCLUSIONES

De la presente investigación se desprenden las siguientes conclusiones

- El efecto “Valle” tuvo mayor impacto al contrastarlo con el efecto “Fecha de cosecha” sobre la mayoría de las variables estudiadas.
- El efecto “Fecha de cosecha”, tuvo una mayor preponderancia que el efecto “Valle” en explicar las diferencias encontradas en el contenido de fenoles totales, ácidos orgánicos y contenido de alcohol entre los tratamientos de vinos, mientras que, para el contenido de antocianinas, polisacáridos, compuestos volátiles totales y taninos, el efecto “Valle” tuvo una mayor preponderancia. En consecuencia, se acepta la hipótesis alternativa.
- Las variables climáticas e índices bioclimáticos estudiados permitieron calificar las aptitudes vitícolas de ambos valles, las cuales fueron altamente contrastantes. Éstas tuvieron impacto en la acumulación de compuestos químicos, largo del periodo a cosecha y variables productivas.
- La relación hollejo/baya así como el potencial contenido de alcohol asociado al nivel de madurez, fueron variables preponderantes en definir la extracción de los compuestos y elementos químicos desde cada tejido, definiendo la abundancia de estos en los vinos.

LITERATURA CITADA

- Ayala, F., Echávarri, J. F., & Neguerela, A. I. 1997. A new simplified method for measuring the color of wines I. Red and rose wines. *American Journal of Enology and Viticulture*. 48: 357-363.
- Bindon, K., Varela C., Kennedy, J., Holt, H., Herderich, M. 2013. Relationships between harvest time and wine composition in *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet Sauvignon 1. Grape and wine chemistry. *Food Chemistry*. 138: 1696-1705.
- Bordeau, E. y J. Scarpa. 1998. Análisis químico del vino. Ediciones Universidad Católica de Chile. 253 p.
- Boss, P., Bottcher, C., Davies, C. 2014. Various Influences of Harvest Date and Fruits Sugar Content on Different Wine Flavor and Aroma Compounds. *American Journal of Enology and Viticulture*. 13137:1-42.
- Bussakorn, M., Schachtman, D., Michael, T., Mark, T. 2003. A review of potassium nutrition in grapevines with special emphasis on berry accumulation. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 9:154–168.
- Cabanne, C.; Donèche, C. 2001. Changes in polygalacturonase activity and calcium content during ripening of grape berries. *American Journal of Enology and Viticulture*. 52:331-335.
- Castellarin S., Bavaresco L., Falginella L., Gonçalves M. 2012. Phenolics in Grape Berry and Key Antioxidants. Science; Bussum, The Netherlands. 89–110.
- Castro, A. 2005. Efecto del momento de cosecha de uva cv. Merlot sobre la composición química y sensorial de los vinos en el Valle del Maipo. Tesis de Magíster de la Universidad de Chile. Santiago, Chile. 101p.
- Chaves, M., Zarrouk, O., Francisco, R., Costa, J., Santos, T., Regalado, A. 2010. Grapevine under deficit irrigation: hints from physiological and molecular data. *Annals Botany*. 105: 661–676.
- Cheynier, V., Dueñas, M., Salas, E., Maury, C., Souquet, J., Sarni, P., Fulcrand, H. 2005. Structure and properties of wine pigments and tannins. *Phenolics Symposium*. ASEV.
- Cholet, C., Cleverol, S., Claisse, O., Ravot, A., Osowsky, A. 2016. Tartaric acid pathways in *Vitis vinifera* L. (cv. Ugni blanc): a comparative study of two vintages with contrasted climatic conditions. *BMC Plant Biology*. 16:144-156.
- Clarke, R.; Bakker, J. 2010. Química del flavor del vino. Zaragoza, España. Capítulo 7:286-287
- Coombe, B., McCarthy, M. 2000. Dynamics of grape berry growth and physiology of ripening. *Grape berry growth & ripening*. 7:131-135.

Czemmel S., Stracke R., Weisshaar B., Cordon N., Harris N., Walker A., Robinson S., Bogs, J. 2009. The grapevine transcription factor VvMYBF1 regulates flavonol synthesis in developing grape berries. *Plant Physiology*.151:1513–1530.

Deluc, L., Decendit, A., Grimplet, A., Wheatley, J., Schlauch, M., Mérillon, J., Cushman, J., Cramer, G. 2009. Water deficit alters differentially metabolic pathways affecting important flavor and quality traits in grape berries of Cabernet Sauvignon and Chardonnay. *BMC Genomics*. 33:1-33.

Downey M., Dokoozlian N., Krstic, M. 2006. Cultural practice and environmental impacts on the flavonoid composition of grapes and wine: A review of recent research. *American Journal of Enology and Viticulture*. 3:257–268.

Drawert, F.1974. Wine making as a biotechnological sequence. *Chemistry of wine Making*. Wachington, USA. 157:1-10.

SAG. División de Protección Agrícola y Forestal, Subdepartamento de viñas, vinos y bebidas alcohólicas. 2016. Catastro Vitícola Nacional 2016.

Dufour, C.; Bayonove, C.L. 1999. Influence of wine structurally different polysaccharides on the volatility of aroma substances in a model system. *Journal of agricultural and food chemical*. 47: 671-677.

El dos Santos, C., Debastiani, R., Souza, V., EPeretti, D., Jobim, P., Yoneama, M., Amaral, L., Dias, J. 2019. The influence of the winemaking process on the elemental composition of the Marselan red wine. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 128:564-577.

Escudero, A.; Campo, E.; Farina, L.; Cacho, J.; Ferreira, V. 2007. Analytical characterization of the aroma of five premium red wines. Insights into the role of odor families and the concept of fruitiness of wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 55:4501–4510

Fabani, R.; Arrúa, F.; Vázquez, M.; Diaz, M.; Baroni, D. 2010. Evaluation of elemental profile coupled to chemometrics to assess the geographical origin of Argentinean wines. *Food Chemistry*. 119:372-379.

Fanzone, M., Peña-Neira, A., Jofre, V., Assof, M., Zamora, F. 2010. Phenolic Characterization of Malbec Wines from Mendoza Province (Argentina). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 58:2388-2397.

Fanzone, M., Peña-Neira, A., Gil, M., Jofré, V., Assof, M., Zamora, F. 2012. Impact of phenolic and polysaccharidic composition on commercial value of Argentinean Malbec and Cabernet Sauvignon wines. *Food Research International*. 45: 402-414.

Fenoll, J., Manso, P., Hellin, Ruiz, L., Flores, P. 2009. Changes in the aromatic composition of the *Vitis vinifera* grape Muscat Hamburg during ripening. *Food Chemistry*. 114: 420-428.

Ferreira González, V. 2007. La base química del aroma del vino: Un viaje analítico desde las moléculas hasta las sensaciones olfato-gustativas. Rev. la Acad. Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales. Zaragoza. 62:7-36.

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

Gawel, R.; Ewart, A.; Cirami, R. 2000. Effect of rootstock on must and wine composition and the sensory properties of Cabernet Sauvignon grown at Langhorne Creek. Aust. NZ. Wine journal. 15: 67-73.

Giacosa, S., Marengo, F., Guidoni, S., Rolle, L., Hunter, J. 2015. Anthocyanin yield and skin softening during maceration, as affected by vineyard row orientation and grape ripeness of *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz. Food Chemistry. 174: 8-15.

Gil, M. 2013. Influencia de la madurez de la uva y de ciertas prácticas citivinícolas sobre el color, los compuestos fenólicos y los polisacáridos del vino tinto. Tesis Doctoral. Universidad de Rovira y Vigili.

Gil, M., Kontoudakis, N., González, E., Esteruelas, M., Fort, F., Canals, J., Zamora, F. 2012. Influence of Grape Maturity and Maceration Length on Color, Polyphenolic Composition, and Polysaccharide Content of Cabernet Sauvignon and Tempranillo Wines. Journal of Food Chemistry. 32:7988-8001.

Gil, M., Quirós, M., Fort, F., Morales, P., Gonzalez, R., Canals, J., Zamora, F. 2015. Influence of Grape Polysaccharide Composition of Cabernet Sauvignon Red Wines. American Journal of Enology and Viticulture. 66:393-397

Girard, B., Fukumoto, L., Mazza, G., Delaquis, P., Ewert, B. 2002. Volatile terpene constituents in maturing Gewurztraminer grapes from British Columbia. American journal enology and viticulture. 53:99-109

Glories, Y. 1978. Recherches sur la matière colorantes des vins rouges. Tesis doctoral de la Universidad de Bordeaux II. 364 p.

Gómez, E., Martínez, A. & Laencina, J. 1994. Localization of free and bound aromatic compounds among skin, juice and pulp fractions of some grape varieties. Vitis. 4:1-4.

Hidalgo, J. 2003. Tratado de Enología. Ediciones Mundi-prensa. 1423p. Madrid, España.

Hochberg, U., Batuchanky, A., Degu, A., Rachmilevitch, S., Fait, A. 2015. Metabolic and Physiological Responses of Shiraz and Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) to Near Optimal Temperatures of 25 and 35 °C. International Journal of Molecular Sciences. 16:24276-24294.

Huglin P. 1978. Nouveau mode d'évaluation des possibilités héliothermiques d'un milieu viticole. Comptes Rendues de l'Académie d'Agriculture, 1117-1126.

Kantz, K., Singleton, V. 1991. Insolation and determination of polymeric polyphenols in wines using Sephadex LH-20. American journal enology and viticulture. 42:309-316

Keller, M. 2010. Developmental Physiology: Grape composition and Fruit Quality. En The Science of Grapevines: Anatomy and Physiology. Londres: Elsevier.179-180.

Kennedy, J., Matthews, M., Waterhouse, A. 2002. Effect of maturity and vine water status on grape skin and wine flavonoids. American journal enology and viticulture. 53, 268-274

Kennedy, J.; Troup, G.; Pilbrow, J.; Hutton, D.; Hewitt, D.; Hunter, C.; Ristic, R.; Iland P.; Jones, G. 2000. Development of seed polyphenols in berries from *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz. Australian Journal of Grape and Wine Research. 6:244-254.

Kliewer W. 1973. Berry composition of *Vitis vinifera* cultivars as influenced by photo-temperatures and nycto-temperatures during maturation. Journal of the American Society for Horticultural Science 98, 153–159.

Kliewer W., Torres. 1972. Effect of controlled day and night temperatures on grape coloration. American Journal of Enology and Viticulture. 23:71–77.

Mengel, K.; Kirby, E. 1987. Principles of plant nutrition. (International Potash Institute: Bern). Potassium and quality in fruits and vegetables. Izmir, Turquía. 341-347.

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

Mustafa Memic, Dijana Mahic, Sabina Zero, Tidza Muhic-Sarac. 2014. Comparison of different digestion methods of green and black tea at the Sarajevo market for the determination of the heavy metal content. Food Measure. 8:149–154.

Obreque-Slier, E.; A. Peña-Neira; R. López-Solís; F. Zamora-Marín; J. Ricardo da Silva and O. Laureano. 2010. Comparative study of the phenolic composition of seeds and skins from Carménère and Cabernet Sauvignon grape varieties (*Vitis vinifera* L.) during ripening. Journal of Agricultural and Food Chemistry 58: 3591–3599.

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

- Obreque-Slier, E., Peña-Neira, A., López, R., Cáceres, A., Toledo, H., López, A. 2013. Phenolic composition of skin from four Carmenet grape varieties (*Vitis vinifera* L.) during ripening. *LWT-Food Science and Technology*. 54:404-413.
- Peña, A. 1999. Compuestos Fenólicos en la Enología: In: Seminario Internacional de Microbiología y Polifenoles del Vino. Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile, Santiago. p. 1-24.
- Peña-Neira, A. Hernández, T., García-Vallejo, C., Estrella, L., Suarez, JA. 2000. A survey of phenolic compounds in Spanish wines of different geographical origin. *European Food Research and Technology*. 210(6):445-448.
- Pérez, S., González, M. 2005. Effect of ripening stage of grapes on the low molecular weight phenolic compounds of red wines. *European Food Research and Technology*. 220:597-606.
- Piccardo, D., Gozález, G. 2013. Extracción de polifenoles y composición de vinos tintos Tannat elaborados por técnicas de maceración prefermentativa. *SciELO Uruguay*. 17:45-51.
- Poni, S.; Quartieri, M.; Tagliavini, M. 2003. Potassium nutrition of Cabernet Sauvignon grapevines (*Vitis vinifera* L.) as affected by shoot trimming. *Plant and Soil*. 253:341-351.
- Possner, D., Kliewer, W. 1985. The localization of acids, sugar, potassium and calcium in developing grape berries. *Vitis*. 24, 229-240.
- Pratelli, R., Lacombe, B., Torregrosa, L., Gaymard, F., Romieu, C., Thibaud, J., Sentenac, H. 2002. A grapevine gene encoding a guard cell K⁺ channel displays developmental regulation in the grapevine Berry. *Plant Physiology*. 128:564-577.
- Red Agroclimática Nacional. 2018. Base de datos climáticos de Agomet. Santiago, Chile. Disponible en <https://www.agromet.cl/datos-historicos> (Consultado en Junio de 2019).
- Reynier, A. 2002. Manual de viticultura. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, España. 407 p.
- Ribereau, J., Ribereau, P., Peynaud, E., Sudraud, P. 1976. Science et technique du vin, Tomo I, Analyses et contrôles, Dunod (ed). París. Capítulo 7:244-277.
- Riaz, K., Doucleff, M., Jin, Y., Gao, F., Riaz., Krivanek, A., Walker, M. 2004. A genetic linkage map of grape, utilizing *Vitis rupestris* and *Vitis arizonica*. *Theoretical and Applied Genetics*. 6:1178-1187.
- Ristic, R., Bindon, K., Francis, L., Herderich, M., Iland, P. 2010. Flavonoids and C13-norisoprenoids in *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz: Relationships between grape and wine composition, wine colour and wine sensory properties. *Australian Journal of Grape and Wine Research*. 16:369-388.
- Rojas, C. 2010. Caracterización climática de diferentes áreas geográficas del Valle de Casablanca durante la temporada 2007-2008. Memoria de Título. Facultad de Ciencias Agronómicas de la Universidad de Chile, Chile. 44p.

Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., & Dubourdieu, D. 2000. Phenolic compounds. In P. Ribéreau-Gayon (Ed.), Handbook of enology. The chemistry of wine stabilization and treatments, 2. (pp. 129–186) Chichester, Reino Unido.

Ruffner P. 1982. Metabolism of tartaric and malic acids in *Vitis* a review. B. *Vitis* 21, 346–358.

Seth, C., Tarara, J., Kennedy, J. 2008. Assessing the impact of temperature on grape phenolic metabolism. *Analytica Chemical*. 621: 57-67.

Soares, S.I.; Goncalves, R.M.; Fernandes, I.; Mateus, N.; de Freitas, V. 2009. Mechanistic Approach by Which Polysaccharides Inhibit alpha-Amylase/Procyanidin Aggregation. *Journal of Agricultural and Food Chemical*. 57:4352-4358.

Spayd S., Tarara J. 2002. Separation of sunlight and temperature effects on the composition of *Vitis vinifera* cv. Merlot berries. *American Journal of Enology and Viticulture*. 3:171–182.

Sweetman, C., Deluc, L., Cramer, G., Ford, C., Soole, K. 2014. Regulation of malate metabolism in grape berry and other developing fruits. *Phytochemistry*. 70: 1329- 1334.

Deluc, Taiz, Lincoln y Eduardo Zeiger. Secondary. 2006. Metabolites and Plant Defense. *Plant Physiology*, Fourth Edition. Sinauer Associates. 4:283-308.

Sun, B. S., Leandro, C., Ricardo da Silva, J. M., & Spranger, I. 1998b. Separation of grape and wine proanthocyanidins according to their degree of polymerization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1390-1396.

Tonietto, J. 1999. Les macroclimats viticoles mondiaux et l'influence du mésoclimat sur la typicité de la Syrah et du Muscat de Hambourg dans le Sud de la France: méthodologie de caractérisation. Tesis Doctoral. Ecole Nationale Supérieure Agronomique de Montpellier. Montpellier, Francia. 233 p.

Úbeda, C.; R. del Barrio; A. Peña; M. Medel and E. Durán. 2017. Location Effects on the Aromatic Composition of Monovarietal cv. Carignan Wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 68:390-399.

Úbeda, C., Gil. M., Del Barrio, R., Peña-Neira, A. 2017 Influence of Maturity and Vineyard Location on Free and Bound Aroma Compounds of Grapes from the País Cultivar. *South African Journal of Enology and Viticulture*. 38:201-211.

Vernin, G., Pascal, H., Metzger, J., Párkányi, C. 1993. Aromas of Mouvedre wines. *Developments in Food Science*. 33:945-974.

Winkler, A.J., Cook, J.A., et al. (1974) *General Viticulture*. 4th Edition, University of California Press, Berkley, 740 p.

Winterhalter, P.; Skouroumounis, G.; 2006. Glycoconjugated aroma compounds: Occurrence, role and biotechnological transformation. *Springer Biotechnology*. 74–105.

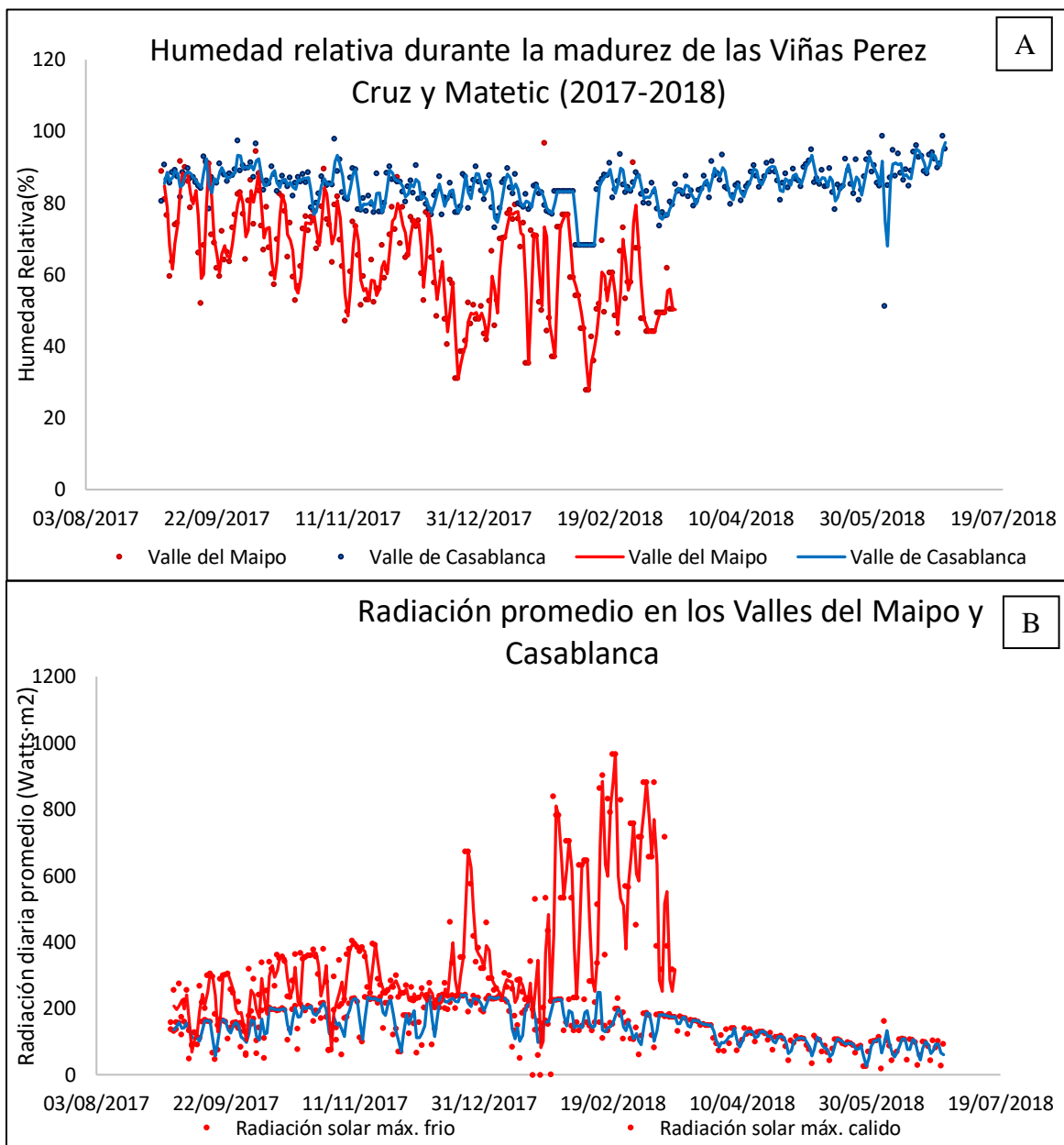
Hong, Y., Zhao, W., Jiao, X., Yan, B., Zhou, D. 1974. Analysis of organic acids accumulated in *Kochia Scoparia* shoots and roots by reverse-phase high performance liquid Chromatography under salt and alkali stress. *General Viticulture*. 17:49-54.

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

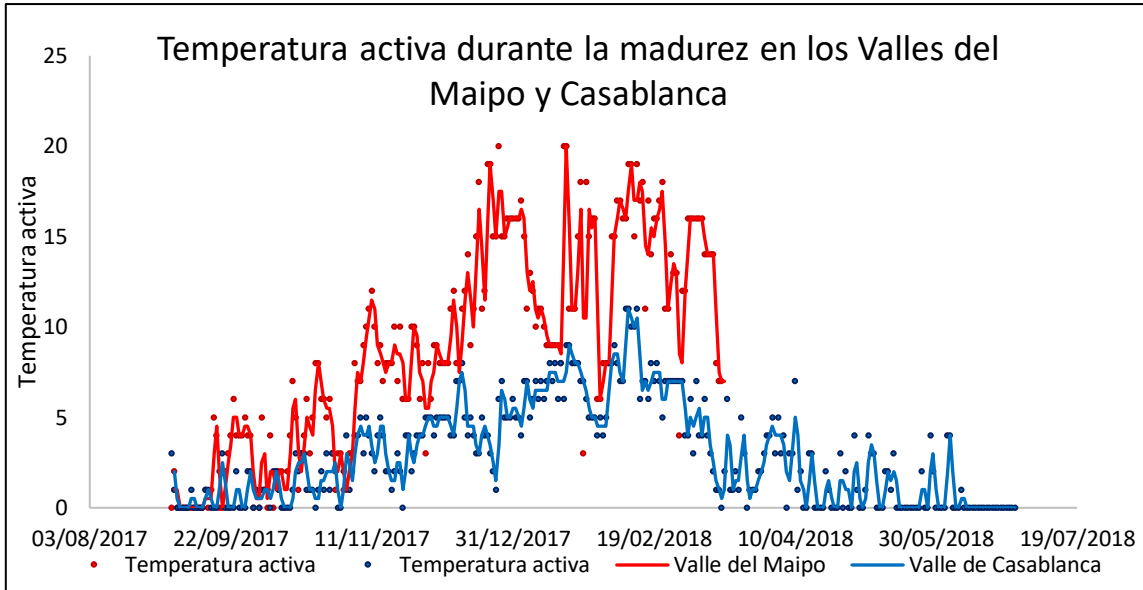
Zhang, L.; Tao, Y.S.; Wen, Y.; Wang, H. 2013. Aroma evaluation of young Chinese Merlot wines with denomination of origin. *South African Journal for Enology and Viticulture*. 34:46–53

Zhao, T., Wu, J., Meng, J., Shi, P., Fang Y., Zhang, Z., Sun, X. 2019. Harvesting at the Right Time: Maturity and its Effects in the Aromatics Characteristics of Cabernet Sauvignon Wine. *Molecules*. 24:2777-2789.

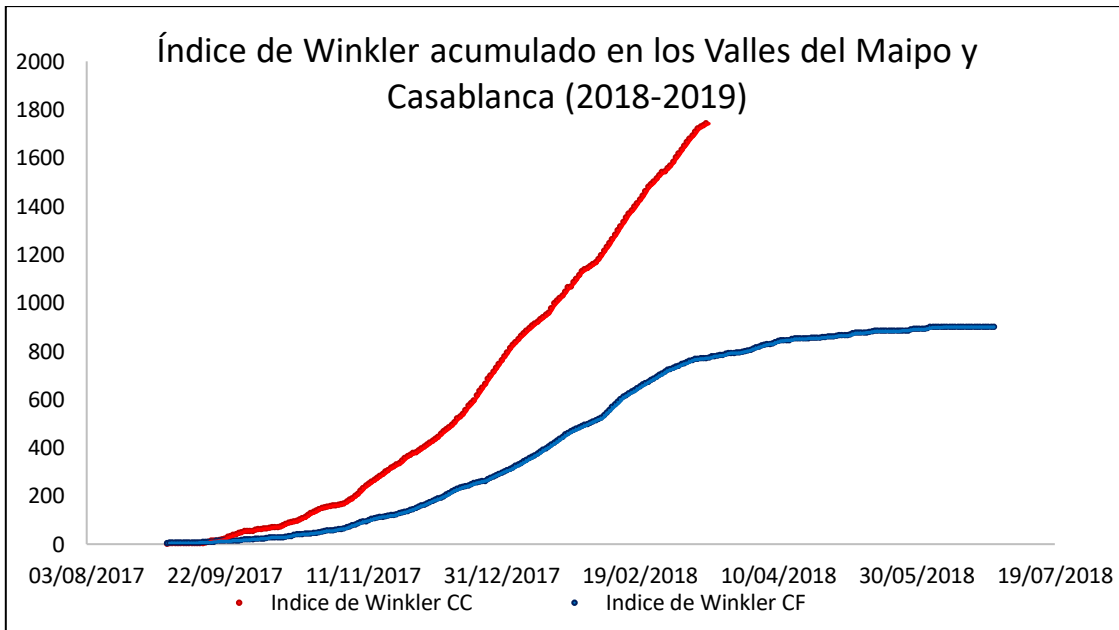
ANEXOS Y/O APÉNDICES



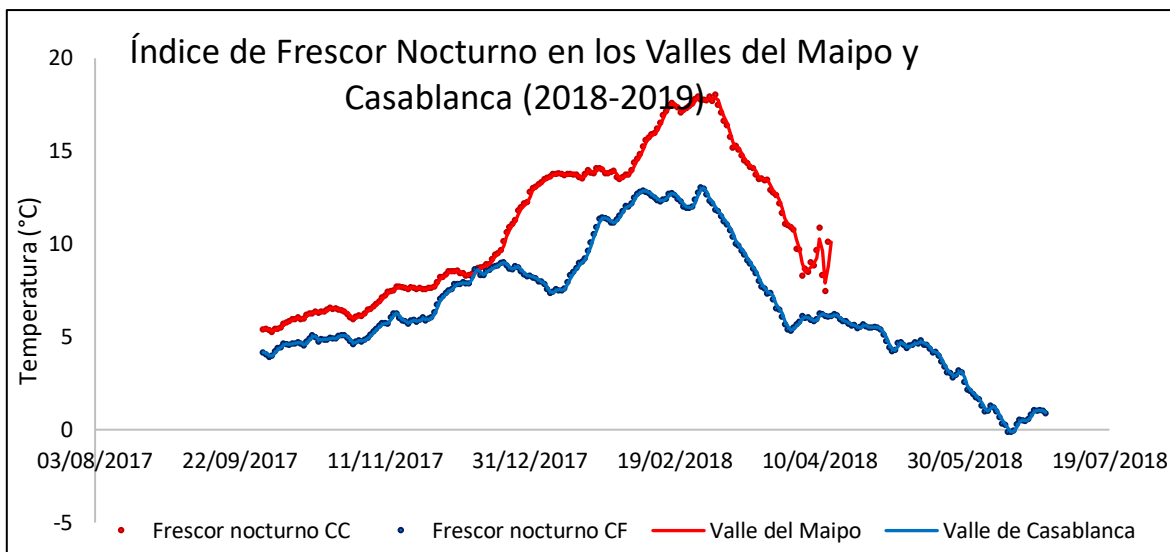
Anexo 1. Humedad relativa (A) y radiación promedio (B) diaria durante la madurez de las uvas provenientes del Valle del Maipo y Casablanca



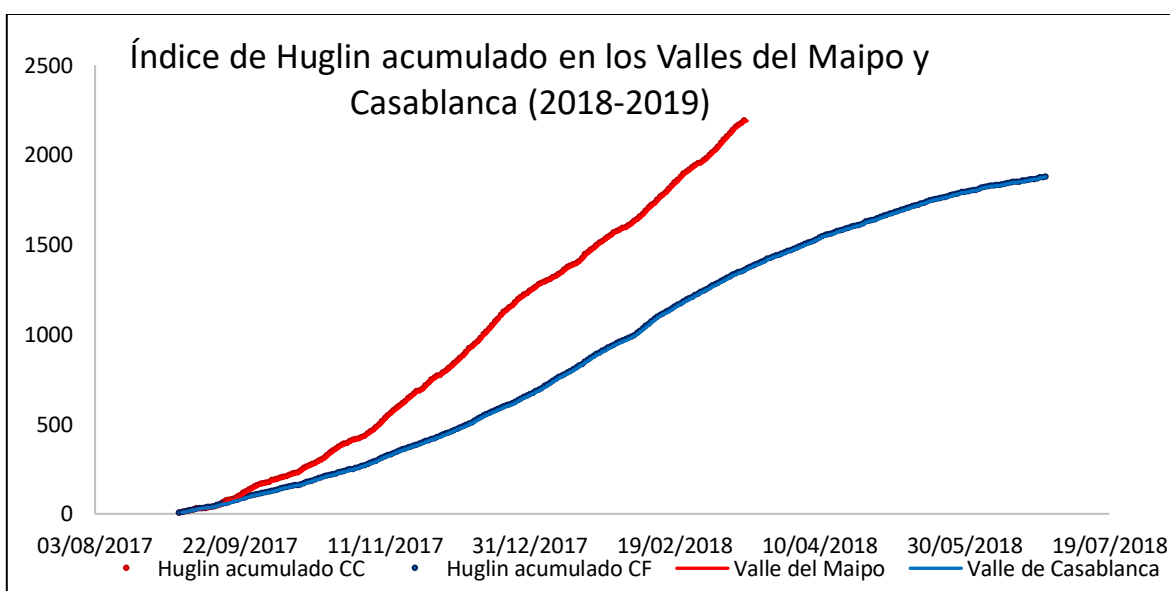
Anexo 2. Temperatura activa diaria durante la madurez de las uvas provenientes del Valle del Maipo y Casablanca.



Anexo 3. Índice de Winkler acumulado durante la madurez de las uvas provenientes del Valle del Maipo y Casablanca.



Anexo 4. Índice de Frescor nocturno diario durante la madurez de las uvas provenientes del Valle del Maipo y Casablanca.

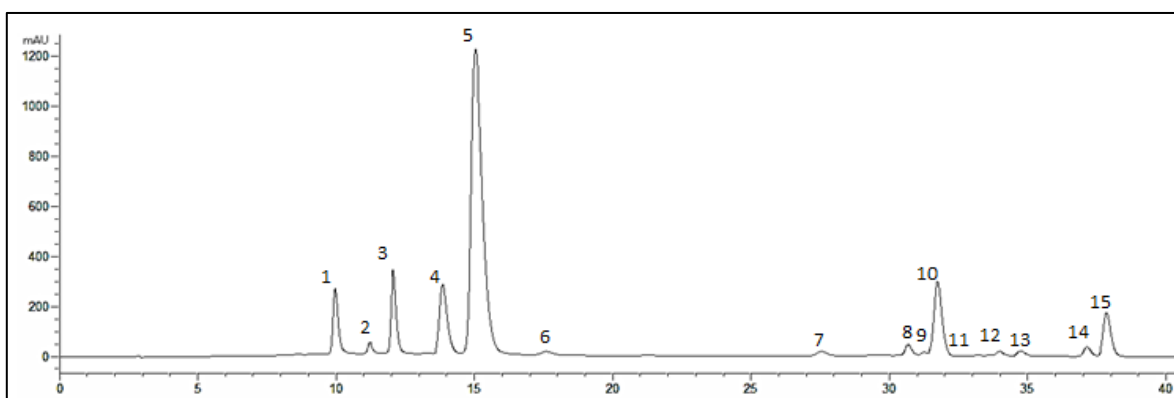


Anexo 5. Índice de Huglin acumulado durante la madurez de las uvas provenientes del Valle del Maipo y Casablanca.

Anexo 6. Peso de 100 bayas y tejidos asociados para uva proveniente de los Valles de Maipo y Casablanca.

Cosecha		Peso Bayas ^a	Peso pulpa ^a	Peso total semillas ^a	Peso Pieles ^a	Semillas totales	Peso por semilla ^b	Relación hollejos/uva ^c	Relación semilla/uva ^c
Valle del Maipo	Pinta	160.2±22.8	146.4±20.5	4.8±0.4	9±3.3b	158.9±7.7	20.1±1.7	3.7±1	2±0.1a
	1	111.8±8.1	101.8±6.3	4.5±0.8	5.5±1.6b	168.9±20.2	17.6±1.3	3.3±0.8	2.7±0.3b
	2	120.2±11.1	110±11.9	4.6±0.2	5.6±0.6b	172.7±7.5	17.6±1	3.2±0.6	2.5±0.4b
	3	126.4±3.9	112.2±1.8	5.2±0.6	9±1.6a	187.8±22.1	18.5±0.4	4.7±0.7	2.7±0.2b
		n.s	n.s	n.s	*	n.s	n.s	n.s	*
Valle de Casablanca	Pinta	126.6±4.2	113.4±3.5	6±0.3a	7.2±0.5	171.1±7.2	23.5±0.6a	3.8±0.1	3.2±0a
	1	147.3±10.1	133.3±12	4.4±0.1b	9.6±3	160±7.5	18.3±0.5b	4.4±1.5	2±0.2b
	2	150.2±2.8	138.7±3.4	4.6±0.4b	6.9±0.3	168.7±13.9	18.1±1.2b	3.1±0.2	2±0.2b
	3	117.7±7.6	105.3±6.7	5.8±0.5b	6.6±0.8	196.4±16.7	19.6±0.5b	3.8±0.4	3.3±0.1b
		n.s	n.s	***	n.s	n.s	***	n.s	***

Letras distintas en sentido vertical denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. Los superíndices ^aPeso en gramos; ^bPeso en mg; ^c%.



Anexo 7. Cromatograma tipo de los Antocianos presentes en hollejos de variedad Syrah, cada pico representa un compuesto asociado al anexo 8 y 9

Anexo 8. Contenido de Antocianos cuantificados por HPLC relativo al peso seco de los hollejos y obtenidos desde los extractos de uva de la variedad Syrah proveniente de los Valles del Maipo.

		Valle del Maipo				
Antocianos ¹		Pinta	Cosecha 1	Cosecha 2	Cosecha 3	
Antocianos glucosilados	Delfinidina-3-glucosido (mg·g ⁻¹)	95,0±16,6 a	37,0±13,3 b	32,7±3,7 bc	12,6±6,2 c	***
	Cianidina-3-glucosido (mg·g ⁻¹)	28,6±5,4 a	12,2±3,6 b	9,8±1,5 bc	4,7±2,6 c	***
	Petunidina-3-glucosido (mg·g ⁻¹)	97,4±15,2 a	50,5±11,0 b	43,5±3,3 b	22,1±7,5 c	***
	Peonidina-3-glucosido (mg·g ⁻¹)	96,7±14,3 a	55,1±12,0 b	45,2±0,4 bc	29,8±10,8c	***
	Malvidina-3-glucosido (mg·g ⁻¹)	356,7±53,1 a	272,4±35,4 b	233,3±34,9b	151,3±20,8c	***
	Total, Antocianos glucosilados (mg·g⁻¹)	674,5±103,8a	427,2±75,0 b	364,4±34,5b	220,5±47,9c	***
Antocianos acetilados	Delfinidina acetilada (mg·g ⁻¹)	17,8±3,4 a	7,8±3,9 b	7,5±0,9 b	1,9±0,7 c	***
	Cianidina acetilada (mg·g ⁻¹)	4,5±0,6 a	3,8±0,9 ab	3,2±0,1 b	1,5±0,1 c	***
	Petunidina acetilada (mg·g ⁻¹)	17,5±2,5 a	9,8±2,4 b	8,0±0,6 b	3,8±1,0 c	***
	Peonidina acetilada (mg·g ⁻¹)	21,1±2,0 a	14,3±2,2 b	12,1±1,0 b	8,2±1,8 c	***
	Malvidina acetilada (mg·g ⁻¹)	82,4±9,4 a	84,5±11,1 a	71,7±11,3a	49,6±2,8 b	**
	Total, Antocianos acetilados (mg·g⁻¹)	143,3±17,5 a	120,1±20,2ab	102,5±11,7b	65,0±6,4 c	***
Antocianos cumarilados	Delfinidina cumarilada (mg·g ⁻¹)	2,2±0,2	1,9±0,5	1,6±0,1	1,5±0,2	n.s.
	Cianidina cumarilada (mg·g ⁻¹)	5,9±1,0	7,3±1,3	6,1±0,7	5,8±0,4	n.s.
	Petunidina cumarilada (mg·g ⁻¹)	7,8±0,5 a	3,9±0,7 b	3,6±0,7 b	2,5±0,4 c	***
	Peonidina cumarilada (mg·g ⁻¹)	13,6±1,1 a	7,3±1,6 b	7,0±1,4 bc	4,9±0,9 c	***
	Malvidina cumarilada (mg·g ⁻¹)	29,8±2,1	27,6±5,1	27,2±7,2	21,1±0,6	n.s.
	Total, Antocianos cumarilados (mg·g⁻¹)	59,3±3,1 a	48,0±5,4 b	45,5±9,9 bc	35,8±1,5 c	**
Total, Antocianos Cuantificados		877,1±123,2a	595,3±99,9 b	512,4±55,0b	321,3±55,8c	***

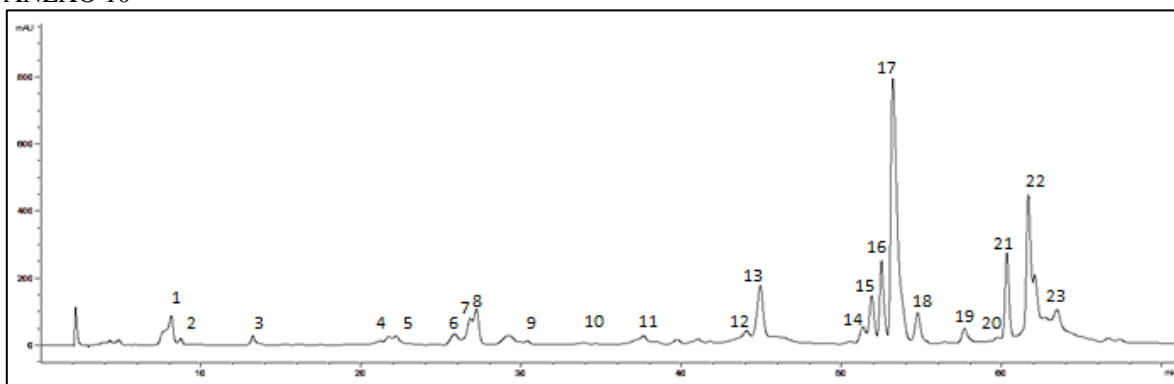
Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor p<0,05) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, p<0,05; **, p<0,01; ***, p<0,005. ¹eq de Malvidina 3-glucosido multiplicadas por un factor de 100.

Anexo 9. Contenido de Antocianos cuantificados por HPLC relativo al peso seco de los hollejos y obtenidos desde los extractos de uva de la variedad Syrah proveniente de los Valles de Casablanca.

		Valle de Casablanca			
Antocianos ¹		Pinta	Cosecha 1	Cosecha 2	Cosecha 3
Antocianos glucosilados	Delfinidina-3-glucosido (mg·g ⁻¹)	37,7±3,9	48,4±13,7	54,7±17,4	46,1±13,3
	Cianidina-3-glucosido (mg·g ⁻¹)	13,5±1,5	12,4±3,6	11,7±3,5	10,3±3,5
	Petunidina-3-glucosido (mg·g ⁻¹)	38,5±4,0	63,3±12,7	63,4±17,2	57,2±12,8
	Peonidina-3-glucosido (mg·g ⁻¹)	39,3±3,8 c	72,6±8,7 a	63,8±9,0ab	56,4±6,0 b ***
	Malvidina-3-glucosido (mg·g ⁻¹)	123,8±14,5b	356,7±30,8a	377,2±34,5a	350,5±2,6 a ***
	Total, Antocianos glucosilados (mg·g⁻¹)	252,8±25,6b	553,4±64,2a	570,8±79,0a	520,5±33,7a ***
Antocianos acetilados	Delfinidina acetilada (mg·g ⁻¹)	4,3±0,3	7,1±1,9	6,8±3,7	6,3±2,1
	Cianidina acetilada (mg·g ⁻¹)	n,c, b	2,0±0,8 a	2,2±0,9 a	1,8±0,7 a *
	Petunidina acetilada (mg·g ⁻¹)	4,2±0,4 b	7,8±1,3 a	7,9±2,0 a	6,7±1,3ab **
	Peonidina acetilada (mg·g ⁻¹)	5,3±0,3 c	10,9±1,1 a	8,9±0,8 b	7,8±0,3 b ***
	Malvidina acetilada (mg·g ⁻¹)	14,6±1,5 b	56,3±1,9 a	57,5±6,1 a	55,4±3,7 a ***
	Total, Antocianos acetilados (mg·g⁻¹)	28,3±2,4 b	84,3±6,2 a	83,3±13,0a	78,1±0,7 a ***
Antocianos cumarilados	Delfinidina cumarilada (mg·g ⁻¹)	1,5±0,1 a	1,6±0,5 a	1,1±0,3ab	0,7±0,0 b *
	Cianidina cumarilada (mg·g ⁻¹)	2,9±0,6 c	6,0±1,1 a	4,8±0,9ab	3,6±0,1bc **
	Petunidina cumarilada (mg·g ⁻¹)	2,5±0,1 b	4,2±0,7 a	4,4±0,7 a	4,1±0,1 a **
	Peonidina cumarilada (mg·g ⁻¹)	4,5±0,5 c	8,2±1,7 a	6,7±0,9ab	6,2±0,5bc *
	Malvidina cumarilada (mg·g ⁻¹)	7,0±0,9 b	25,8±3,4 a	27,7±1,3 a	28,7±3,6 a ***
	Total, Antocianos cumarilados (mg·g⁻¹)	18,4±0,6 b	45,8±4,0 a	44,6±1,7 a	43,3±4,1 a ***
Total, Antocianos Cuantificados (mg·g⁻¹)		299,5±28,4b	683,5±73,2a	698,7±93,0a	641,9±29,9a ***

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$.¹ eq de Malvidina 3-glucosido multiplicadas por un factor de 100.

ANEXO 10



Anexo 10. Cromatograma tipo de los FBPM presentes en hollejos de variedad Syrah, cada pico representa un compuesto asociado al anexo 11 Y 12

Anexo 11. Fenoles de bajo peso molecular cuantificados por HPLC (mg·g⁻¹) de hollejos totalmente deshidratados de los vinos provenientes del Valle del Maipo.

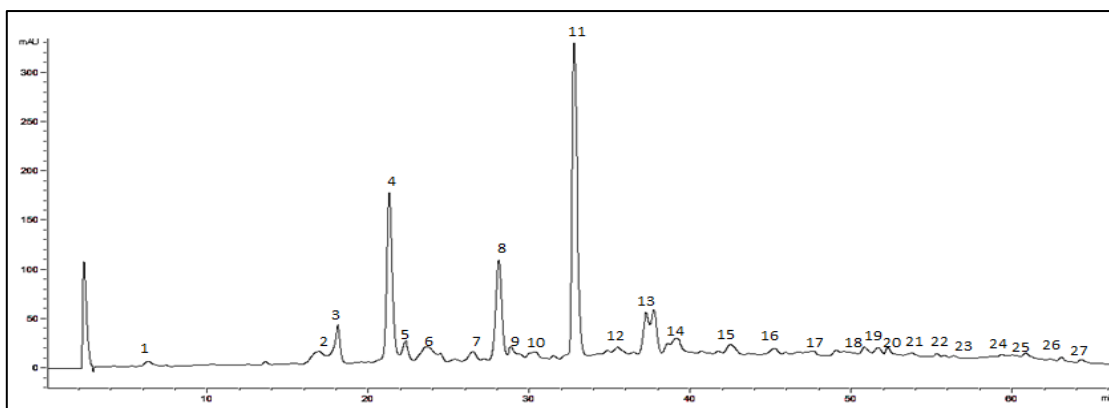
Compuestos ^a		Valle del Maipo				
Fenoles no flavonoides,						
Ácidos hidroxibenzoicos y derivados						
Peak	T.R. ^b		Envero	Cosecha 1	Cosecha 2	Cosecha 3
1	8.1	Ác. gálico ^c	n.c.	3,49±0,71 a	3,79±0,39a	1,08±0,02b ***
3	13.2	Metil galato ^c	2,40±0,09 a	2,13±0,14 b	1,97±0,04bc	1,83±0,03c ***
2	10.0	Ác protocaquéquico ^d	n.c.	0,05±0,05 b	0,02±0,01b	0,22±0,14a *
5	22.2	Ác. vainillínico ^e	2,20±0,05 c	1,53±0,07 d	4,94±0,27a	3,86±0,64b ***
Total, ácidos hidroxibenzoicos y derivados			4,60±0,14 c	7,2±0,82 b	10,72±0,36a	6,98±0,58b ***
Ácidos hidroxicinámicos y derivados						
Ester de hexosa del ác. trans-						
9	30.4	p-cumárico ^f	0,40±0,05 c	0,45±0,03 c	0,58±0,06 b	0,74±0,01a ***
7	26.8	Ác. singírico ^g	1,30±0,02 d	2,47±0,10 b	2,20±0,01 c	2,85±0,03a ***
Total, ácidos hidroxicinámicos y derivados			1,70±0,06 d	2,92±0,08 b	2,78±0,05 c	3,59±0,03a ***
Total, ácidos fenólicos y derivados			6,40±0,10 c	10,12±0,74 b	13,5±0,41 a	10,57±0,61b ***
Fenoles Flavonoides						
Flavan-3-oles						
4	21.1	(+) Catequina ^h	3,50±0,08 b	9,11±0,47 a	1,64±1,64 c	1,95±0,21 bc ***
10	34.6	(-) Epicatequina ⁱ	n.c.	0,68±0,07 a	0,63±0,02 a	0,67±0,04 a ***
11	37.6	Epicatequina 3-O-galato ⁱ	6,40±0,15 a	5,80±0,26 b	2,30±0,23 c	1,79±0,32 d ***
Total, Flavan-3-oles			9,90±0,22 b	15,58±0,72 a	4,57±1,76 c	4,41±0,48 c ***
Flavonoles						
6	25.8	Derivado de la astilbina 1 ^j	10,10±1,93 a	4,36±0,60 b	3,34±0,19 b	4,17±0,57 b ***
8	27.2	Derivado de la astilbina 2 ^j	5,90±0,65 d	11,93±0,69 a	8,46±0,28 c	10,01±0,70 b ***
12	44.1	Rutina ^k	12,60±2,71 ab	12,32±1,14 b	15,89±1,01 a	10,01±1,74 b *
13	44.9	Miricetina 3-O-galactósido ^k	12,50±1,71 d	26,02±3,09 b	31,1±0,50 a	20,23±2,24 c ***
14	51.3	Astilbina ⁱ	7,20±1,93 a	6,49±0,43 ab	4,44±0,08 c	4,73±0,27bc *
15	51.8	Quercetina 3-O-galactósido ^j	15,70±3,31	17,03±1,01	16,42±0,16	12,6±0,44 n.s.
16	52.5	Quercetina 3-O- glucorónico ^j	70,80±6,83 a	26,36±1,37 b	17,75±3,20 c	26,28±2,96 b ***
17	53.2	Quercetina 3-O-glucósido ^j	153,60±4,09 a	128,69±9,86 b	120,56±3,11b	105,22±2,86c ***
18	54.7	kaempferol glucósido ^k	0,70±0,22 c	5,90±0,48 b	5,92±0,31 b	7,01±0,21 a ***
19	57.6	kaempferol galactósido ^k	2,90±0,22 c	3,89±0,23 a	3,30±0,04 b	2,28±0,03 d ***
20	59.7	Derivado de la astilbina 3 ^j	1,80±0,32 a	0,55±0,03 c	0,51±0,02 c	1,18±0,27 b ***
21	60.3	Kaempferol ^k	11,90±1,30 c	19,64±1,02 a	16,25±1,06 b	12,05±0,95 c ***
22	61.7	Iso ramnetina 3 o glucósido ^j	41,60±1,12 b	49,12±3,10 a	51,31±0,32 a	43,80±3,75 b ***
23	62.1	Mirecetina ^k	n.c.	24,59±1,66 a	21,88±0,84 b	19,58±0,11 c ***
Total, flavonoles			347,30±9,40 a	336,89±19,69ab	317,12±3,14 b	279,15±6,15c ***
Total, flavonoides			357,20±9,58 a	352,47±20,35a	321,69±2,10 b	283,57±6,41c ***
Total fbpm			363,60±9,68 a	362,59±20,57a	335,19±2,50 b	294,14±6,67c ***

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor p<0,05) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, p<0,05; **, p<0,01; ***, p<0,005. Los superíndices denotan unidades correspondientes ^a(mg·g⁻¹) multiplicado por un factor de 100; ^bminutos; ^ceq. de ác. gálico; ^deq. ác. protocaquéquico; ^eeq. de ác. vainillínico; ^feq. de ác. p-cumárico; ^geq. de ác. singírico; ^heq. de (+)-catequina, ⁱeq. epicatequina; ^jeq. de quercetina; ^keq. de kaempferol.

Anexo 12. Fenoles de bajo peso molecular cuantificados por HPLC (mg·g⁻¹) de hollejos totalmente deshidratados de los vinos provenientes del Valle de Casablanca.

		Compuestos	Valle de Casablanca				
		Fenoles no flavonoides, ácidos hidroxibenzoicos y derivados	Envero	Cosecha 1	Cosecha 2	Cosecha 3	
Peak	T.R.						
1	8.1	Ác. gálico ^c	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	
3	13.2	Metil galato ^c	2,68±0,03a	2,31±0,09 b	2,19±0,14bc	2,04±0,04 c	***
2	10.0	Ác protocauquéquico ^d	n.c.	0,65±0,03 a	0,29±0,08 c	0,51±0,04 b	***
5	22.2	Ác. vainillínico ^e	0,26±0,11d	4,62±0,36 b	3,83±0,29 c	5,35±0,31 a	***
		Total, ácidos hidroxibenzoicos y derivados	2,94±0,12c	107,59±0,43 a	206,32±0,21b	307,91±0,3 a	***
		Ácidos hidroxicinámicos y derivados					
		Ester de hexosa del ác. trans-					
9	30.4	p-cumárico ^f	n.c.	0,56±0,02 c	0,63±0,01 b	0,83±0,01 a	***
7	26.8	Ác. singírico ^g	1,46±0,15c	3,42±0,27 b	3,95±0,17 a	4,45±0,11 a	***
		Total, ácidos hidroxicinámicos y derivados	1,46±0,15d	3,42±0,27 c	3,95±0,17 b	4,45±0,11 a	***
		Total, ácidos fenólicos y derivados	4,40±0,08c	11,01±0,69 b	10,26±0,37 b	12,36±0,19 a	***
		Fenoles Flavonoides					
		Flavan-3-oles					
4	21.1	(+) Catequina ^h	1,50±0,33b	2,27±0,21 a	n.c.	n.c.	***
10	34.6	(-) Epicatequina ⁱ	1,70±0,02b	0,59±0,03 d	1,39±0,15 c	2,02±0,24 a	***
11	37.6	Epicatequina 3-O-galato	3,94±0,19a	3,07±0,15 b	2,86±0,12 bc	2,61±0,08 c	***
		Total, Flavan-3-oles	7,14±0,35a	5,92±0,33 b	4,25±0,14 c	4,63±0,16 c	***
		Flavonoles					
6	25.8	Derivado de la astilbina 1 ^j	3,84±0,15b	6,47±0,11 a	6,40±0,01 a	6,07±0,79 a	***
8	27.2	Derivado de la astilbina 2 ^j	1,71±0,22d	8,17±0,36 c	10,95±0,55 b	13,59±0,83 a	***
12	44.1	Rutina ^k	6,82±0,21c	18,92±1,14 b	18,95±0,34 b	20,36±0,56 a	***
13	44.9	Miricetina 3-O-galactósido ^k	9,39±0,28c	32,42±2,06 a	27,06±2,26 b	33,39±1,01 a	***
14	51.3	Astilbina ⁱ	13,01±0,11a	3,39±0,03 b	1,99±0,0 d	2,74±0,22 c	***
15	51.8	Quercetina 3-O-galactósido ^j	22,32±1,48a	22,36±0,85 a	12,51±0,53 b	10,93±1,54 b	***
16	52.5	Quercetina 3-O- glucorónico ^j	140,68±5,06a	37,13±3,20 b	19,04±0,20 c	24,02±2,07 c	***
17	53.2	Quercetina 3-O-glucósido ^j	116,78±3,37b	158,10±14,93a	87,13±3,57 c	78,78±11,74c	***
18	54.7	kaempferol glucósido ^k	n.c.	4,08±0,40 c	4,79±0,35 b	5,61±0,30 a	***
19	57.6	kaempferol galactósido ^k	2,36±0,07d	4,99±0,24 a	3,28±0,18 c	4,53±0,25 b	***
20	59.7	Derivado de la astilbina 3 ^j	5,37±0,07a	n.c.	n.c.	0,26±0,26 b	***
21	60.3	Kaempferol ^k	11,18±0,46d	27,62±3,68 a	15,71±1,48 c	20,13±0,77 b	***
22	61.7	Iso ramnetina 3 o glucósido ^j	8,06±0,14d	40,92±2,36 a	26,97±1,70 c	31,63±2,20 b	***
23	62.1	Mirecetina ^k	n.c.	9,54±0,43 c	10,43±0,36 b	12,20±0,56 a	***
		Total, flavonoles	341,52±7,72b	374,10±28,14a	245,22±10,34c	264,25±13,44c	***
		Total, flavonoides	348,66±7,78a	380,03±28,46a	249,47±10,39b	268,88±13,60b	***
		Total, fbpm	353,06±7,70b	391,03±29,08a	259,73±10,67c	281,24±13,78c	***

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor p<0,05) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, p<0,05; **, p<0,01; ***, p<0,005. Los superíndices denotan unidades correspondientes ^a(mg·g⁻¹) multiplicado por un factor de 100; ^bminutos; ^ceq. de ác. gálico; ^deq. ác. protocauquéquico; ^e eq. de ác. vainillínico; ^f eq. de ác. p-cumárico; ^g eq. de ác. singírico; ^h eq. de (+)-catequina, ⁱ eq. epicatequina; ^j eq. de quercetina; ^k eq. de kaempferol.



Anexo 13. Cromatograma tipo de los FBPM presentes en semillas de variedad Syrah, cada pico representa un compuesto asociado al anexo 14 y 15

Anexo 14. Fenoles de bajo peso molecular cuantificados por HPLC ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de semillas totalmente deshidratados de los vinos provenientes del Valle del Maipo.

Valle del Maipo						
Peak	T.R. ^b	Compuestos ^a	Envero	Cosecha 1	Cosecha 2	Cosecha 3
Ácidos hidroxibenzoicos y derivados						
1	4.8	Ác. gálico ^c	46,2±21,2	54,1±9,5	40,9±4,9	36,4±21,0 n.s.
2	9.4	Ác. protocauquéquico ^d	1,0±0,1 b	3,3±0,2 a	3,5±0,6 a	3,2±0,3 a ***
Total, ácidos hidroxibenzoicos y derivados			47,2±21,3	57,4±9,7	44,4±4,4	39,6±21,1 n.s.
Flavan-3-oles						
11	36.2	Galato dimero de procianidina 1 ^e	n.c.	42,8±4,6 a	39,3±2,3 a	33,7±9,5 a ***
12	36.8	Galato dimero de procianidina 2 ^e	214±6,8 a	82,7±12,3 b	72,4±12,7bc	47,0±22,8 c ***
18	49.5	Galato trimero de procianidina ^e	51,3±2,5 a	33,8±4,2 b	36,4±5,5 b	22,1±6,7c ***
5	20.7	Catequina ^f	573,3±55,3 a	336,5±54,1 b	284,7±26,3 b	237,6±80,9 b ***
10	31.9	Epicatequina ^e	702,9±92,7	413,7±320,3	469,3±65,8	360,7±81,5 n.s.
16	46.4	Epicatequina 3-o-galato ^e	315,0±21,6 a	28,6±7,3 b	23,1±10,2 b	7,6±3,7 b ***
14	38.1	P1 ^e	1,5±0,3 b	1,4±0,5 b	1,4±0,3 b	2,2±0,3 a *
15	45.4	P2 ^e	26,4±2,7	12,7±9,0	16,9±4,4	11,6±7,3 n.s.
17	47.6	P3 ^e	5,1±0,3	4,6±2,8	5,6±0,6	5,4±1,2 n.s.
19	50.7	P4 ^e	24,1±0,9	22,0±3,0	21,9±2,0	18,1±5,0 n.s.
21	60.1	P5 ^e	13,1±2,9 a	6,9±1,0 b	6,9±1,2 b	5,6±2,4 b **
22	62.2	P6 ^e	16,0±1,2 a	8,4±1,1 bc	8,8±1,5 b	6,1±1,6 c ***
4	17.3	PB1 ^e	30,7±1,1	28,6±3,1	26,7±4,1	24,1±5,2 n.s.
8	27.3	PB2 ^e	76,2±6,5	100,0±4,8	96,2±9,1	92,5±16 n.s.
3	16.1	PB3 ^e	35,2±2,5	31,5±4,8	26,9±5,5	25,1±5,8 n.s.
7	22.6	PB4 ^e	25,0±10,2	25,0±3,9	27,8±5,6	30,4±5,7 n.s.
20	51.9	PB5 ^e	4,0±0,2 a	2,3±0,4 b	1,9±0,4 b	1,5±0,8 b ***
6	21.5	Trimero de procianidina ^e	14,7±6,6	10,8±2,7	11,3±4,7	12,0±2,0 n.s.
13	37.3	trimero de procianidina C1 ^e	22,2±0,2 a	15,0±1,2 b	14,3±2,3 bc	10,9±2,7 c ***
Total, flavan-3-oles			2150,6±160,3a	1207,3±408,8b	1191,7±116,8b	954,2±250,7b ***
Total, FBPM			2197,8±179,8a	1264,7±415,1b	1236,1±113,5b	993,7±262,3b ***

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. Los superíndices denotan unidades correspondientes ^a($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) multiplicado por un factor de 100; ^bminutos; ^ceq. de ác. gálico; ^deq. ác. protocauquéquico; ^eeq. epicatequina; ^feq. de (+)-catequina.

Anexo 15. Fenoles de bajo peso molecular cuantificados por HPLC ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de semillas totalmente deshidratados de los vinos provenientes del Valle de Casablanca.

Peak	T.R. ^b	Compuestos ^a	Valle de Casablanca				
			Envero	Cosecha 1	Cosecha 2	Cosecha 3	
Ácidos hidroxibenzoicos y derivados							
1	4.8	Ác. gálico ^c	65,3±11,5	34,3±4,6	24,9±6,0	40,8±27,5	n.s.
2	9.4	Ác. protocauquéico ^d	1,3±0,7	1,9±0,1	1,1±0,1	1,4±0,4	n.s.
Total, ácidos hidroxibenzoicos y derivados			66,6±12,1	36,1±4,7	25,9±6,0	42,2±27,8	n.s.
Flavan-3-oles							
11	36.2	Galato dímero de procianidina 1 ^e	n.c.	38,5±1,4 a	27,9±0,4 b	26,5±4,2 b	***
12	36.8	Galato dímero de procianidina 2 ^e	459,5±12,7 a	61,0±3,2 b	34,2±2,5 c	29,5±7,4 c	***
18	49.5	Galato trimero de procianidina ^e	138,7±3,5 a	32,9±6,5 b	22,1±2,7 c	13,5±4,4 d	***
5	20.7	Catequina ^f	1874,6±69,1 a	290,1±25,3b	157,4±23,6c	166,4±40,3 c	***
10	31.9	Epicatequina ^e	200,4±14,6 c	501,9±22,4a	263,5±23,8bc	282,7±61,8 b	***
16	46.4	Epicatequina 3-o-galato ^e	1090,5±56,8 a	11,8±1,4 b	4,8±2,4 b	5,2±2,6 b	***
14	38.1	P1 ^e	3,8±2,0	2,7±0,2	2,1±0,1	1,0±0,9	ns.
15	45.4	P2 ^e	12,5±11,3	13,3±1,2	7,6±3,0	5,2±4,1	n.s.
17	47.6	P3 ^e	5,3±3,0	6,3±2,1	6,9±0,6	5,9±2,6	n.s.
19	50.7	P4 ^e	61,5±4,2 a	21,2±2,2 b	17,3±1,4 b	16,2±2,7 b	***
21	60.1	P5 ^e	22,2±0,9 a	9,0±0,3 b	6,0±0,2 c	4,6±1,0 d	***
22	62.2	P6 ^e	22,8±4,4 a	7,0±0,2 b	5,6±0,5 b	5,0±2,0 b	***
4	17.3	PB1 ^e	57,9±1,8 a	26,8±4,1 b	21,8±2,0 bc	19,2±3,6 c	***
8	27.3	PB2 ^e	88,5±2,6	88,4±5,4	75,4±2,0	76,7±11,7	n.s.
3	16.1	PB3 ^e	83,9±3,1 a	35,2±7,5 b	25,1±2,3 c	21,7±3,7 c	***
7	22.6	PB4 ^e	70,3±18,8 a	26,5±3,6 b	24,2±6,7 b	27,6±4,4 b	**
20	51.9	PB5 ^e	6,0±0,4 a	2,0±0,2 b	1,8±0,6 b	1,0±0,9 b	***
6	21.5	Trimero de procianidina ^e	5,2±8,9	8,3±1,3	7,8±3,2	9,2±1,1	n.s.
13	37.3	trimero de procianidina C1 ^e	35,5±2,7 a	14,2±1,1 b	11,8±0,7 b	11,2±2,1 b	***
Total, flavan-3-oles			4239,1±61,0 a	1197,0±71,5 b	723,3±65,7c	728,4±139,3c	***
Total, FBPM			4305,7±52,7 a	1233,1±75,8 b	749,2±60,2c	770,6±158,8c	***

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. Los superíndices denotan unidades correspondientes ^a($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) multiplicado por un factor de 100; ^bminutos; ^ceq. de ác. gálico; ^deq. ác. protocauquéico; ^eeq. epicatequina; ^feq. de (+)-catequina.

Anexo 16. Grupo I y II del fraccionamiento de tanino cuantificados por HPLC ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de semillas de Syrah totalmente deshidratadas provenientes del Valle del Maipo.

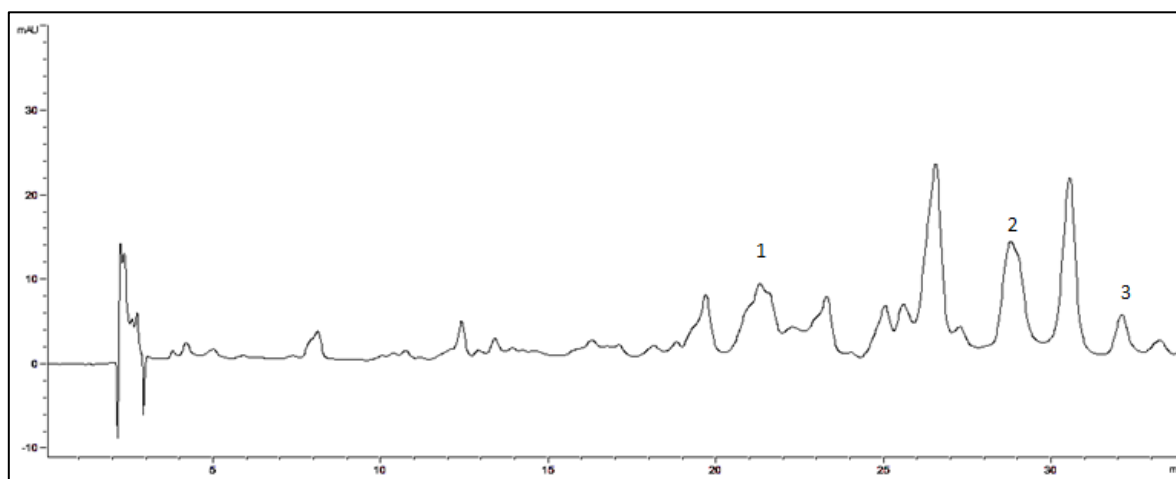
Valle del Maipo						
T.R. ^b	Compuesto ^a	Envero	Cosecha 1	Cosecha 2	Cosecha 3	
21.3	(+) Catequina ^c	1312±65 a	818±48 c	1037±5 b	638±176 c	***
32.7	(-) Epicatequina ^d	1785±68 a	1599±94 a	1719±17 a	949±204 b	***
22.3	Trimer ^d	90±4 b	99±6 b	166±4 a	90±17 b	***
39.1	Trimer C1 ^d	241±86 b	304±21 b	491±3 a	287±44 b	**
47.6	Epicatequina 3-o-galato ^e	286±225	90±14	132±13	74±17	n.s
35.5	Galato dimero 1 ^e	54±28 b	52±16 b	109±1 a	62±7 b	**
37.2	Galato dimero 2 ^e	270±96 bc	322±23 ab	379±6 a	189±24 c	*
51.6	Galato trimero ^e	50±29 b	48±2 b	94±7 a	33±0 b	**
18.1	PB1 ^d	148±3 b	168±3 b	257±19 a	157±31 b	***
28.1	PB2 ^d	374±113 b	402±1 b	570±24 a	437±82 ab	*
16.9	PB3 ^d	129±11 b	99±1 c	156±6 a	95±14 c	***
23.6	PB4 ^d	165±4 b	181±11 b	289±2 a	188±28 b	***
42.5	P1 ^d	161±16 b	135±32 b	246±2 a	128±23 b	***
45.2	P2 ^d	86±3 c	127±27 b	252±1 a	104±7 ab	***
50.8	P3 ^d	135±92 ab	158±16 ab	219±11 a	75±5 b	*
52.3	P4 ^d	115±46 b	118±8 b	211±9 a	90±5 b	**
60.8	P5 ^d	77±51 bc	116±5 ab	131±5 a	61±1 c	*
63.1	P6 ^d	48±21 a	56±3 a	59±9 a	17±17 b	*
6.3	Procianidina 1 ^d	53±2 a	32±1 c	30±1 d	36±0 b	***
26.4	Procianidina 2 ^d	64±13 b	97±15 a	112±1 a	71±9 b	**
28.8	Procianidina 3 ^d	89±8 c	109±5 b	160±3 a	98±10 bc	***
30.3	Procianidina 4 ^d	77±5 c	98±19 b	191±2 a	106±8 b	***
53.7	Procianidina 5 ^d	76±7	94±15	177±9	102±6	n.s.
55.3	Procianidina 6 ^d	38±4 b	101±3 a	118±9 a	60±1 b	**
56.3	Procianidina 7 ^d	47±6	101±8	101±9	63±3	n.s.
59.3	Procianidina 8 ^d	78±10 c	170±24 ab	232±3 a	97±5 bc	**
64.3	Procianidina 9 ^d	31±31 b	55±0 ab	64±1 a	n.c.	**
Total, Fracción I y II		6078±680 b	5751±211 b	7700±43 a	4303±690 c	**

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. Los superíndices denotan unidades correspondientes ^a($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) multiplicado por un factor de 100; ^bminutos; ^ceq. de (+)-catequina.; ^depicatequina; ^eeq. epicatequina galato; n.c., no cuantificable.

Anexo 17. Grupo I y II del fraccionamiento de tanino cuantificados por HPLC ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de semillas de Syrah totalmente deshidratadas provenientes del Valle de Casablanca.

		Valle de Casablanca				
T.R. ^b	Compuesto ^a	Envero	Cosecha 1	Cosecha 2	Cosecha 3	
21.3	(+) Catequina ^c	5862±262 a	1075±126 b	607±93 c	637±108 c	***
32.7	(-) Epicatequina ^d	6881±42 a	1788±127 b	840±101 c	919±130 c	***
22.3	Trimer ^d	384±7 a	165±13 b	115±8 c	108±13 c	***
39.1	Trimer C1 ^d	1074±5 a	542±29 b	344±6 c	263±42 d	***
47.6	Epicatequina 3-o-galato ^e	752±292 a	157±11 b	76±1 b	41±12 b	***
35.5	Galato dimero 1 ^e	283±1 a	169±17 b	81±3 c	63±12 c	***
37.2	Galato dimero 2 ^e	1130±91 a	379±1 b	206±1 c	198±7 c	***
51.6	Galato trimer ^e	193±18 a	95±5 b	46±5 c	22±22 c	***
18.1	PB1 ^d	625±5 a	267±20 b	189±11 c	190±26 c	***
28.1	PB2 ^d	813±72 a	532±15 b	463±79 b	457±84 b	***
16.9	PB3 ^d	533±9 a	216±35 b	142±3 c	143±20 c	***
23.6	PB4 ^d	715±24 a	345±23 b	251±29 c	247±23 c	***
42.5	P1 ^d	604±136 a	253±9 b	163±11 b	126±5 b	***
45.2	P2 ^d	281±24 a	156±7 b	144±4 b	99±31 c	***
50.8	P3 ^d	518±131 a	228±12 b	99±13 bc	48±48 c	***
52.3	P4 ^d	359±11 a	173±24 b	117±8 c	75±36 c	***
60.8	P5 ^d	256±12 a	168±18 b	93±19 c	48±26 d	***
63.1	P6 ^d	130±2 a	74±4 b	41±3 c	18±18 d	***
6.3	Procianidina 1 ^d	75±4 a	29±2 b	33±4 bc	37±0 c	***
26.4	Procianidina 2 ^d	251±21 a	119±8 b	97±12 bc	86±5 c	***
28.8	Procianidina 3 ^d	270±3 a	170±15 b	118±1 c	101±9 d	***
30.3	Procianidina 4 ^d	256±23 a	201±12 b	140±7 c	111±15 d	***
53.7	Procianidina 5 ^d	380±20 a	207±24 b	100±23 c	58±58 c	***
55.3	Procianidina 6 ^d	93±23 ab	115±6 a	72±5 bc	36±36 c	*
56.3	Procianidina 7 ^d	214±32 a	113±7 b	87±12 bc	41±41 c	***
59.3	Procianidina 8 ^d	194±2 bc	356±26 a	173±20 bc	88±88 c	***
64.3	Procianidina 9 ^d	77±7 a	72±4 a	n.c b	n.c. b	***
Total, Fracción I y II		23202±525 a	8166±512 b	4837±280 c	4260±83 c	***

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. Los superíndices denotan unidades correspondientes ^a($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) multiplicado por un factor de 100; ^bminutos; ^ceq. de (+)-catequina.; ^d epicatequina; ^eeq. epicatequina galato; n.c., no cuantificable.



Anexo 18. Cromatograma tipo de las Fracciones de tanino mono y oligoméricas presentes en hollejos de variedad Syrah, cada pico representa un compuesto asociado al anexo 19.

Anexo 19. Grupo I y II del fraccionamiento de tanino cuantificados por HPLC ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de hollejos totalmente deshidratados de la variedad Syrah provenientes del Valle de Casablanca

Cosecha ^a	(+) catequina ^b	PB2 ^c	(-) Epicatequina ^c	Total, procianidinas	
Valle del Maipo	Envero	n.c.	10.3±0.3 c	n.c.	10.3±0.3 d
	1	27.4±0.2 a	22.7±0.2 a	5.8±0.2 a	55.9±0.4 a
	2	19.4±1.9 b	23.5±0.2 a	5.1±0.1 b	47.9±1.7 b
	3	17.2±0.0 c	14.3±3.6 b	n.c.	31.5±3.6 c
		***	***	***	***
Valle de Casablanca	Envero	60.2±0.2 a	n.c.	n.c.	60.2±0.2 a
	1	13.2±0.2 c	14.7±0.6 b	n.c.	27.9±0.8 c
	2	14.3±0.0 b	12.7±0.1 b	n.c.	27.0±0.1 c
	3	14.9±0.9 b	17.8±2.1 a	n.c.	32.7±3.0 b
		***	**	n.s.	**

Letras distintas en sentido vertical denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0.05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0.05$; **, $p < 0.01$; ***, $p < 0.005$. Los superíndices denotan unidades correspondientes $^a(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$ multiplicado por un factor de 100; b eq. de (+)-catequina.; c picatequina; n.c., no cuantificable.

Anexo 20. Concentración relativa¹ de compuestos aromáticos presentes en uvas de la variedad Syrah provenientes del Valle del Maipo en tres épocas de cosecha

Familia	Compuesto	Valle del Maipo							
		Cosecha 1	Cosecha 2	Cosecha 3					
Ésteres	Acetato de butilo	7,48±0,23	a	7,28±0,44	a	4,34±0,29	b	***	
	Acetato de 3-Hexen-1-ol (E)-	4,54±0,10	a	3,33±0,59	b	2,06±0,00	c	***	
	Octanoato de etilo	11,93±2,92		7,68±0,70		8,28±0,77		n.s.	
	Decanoato de etilo	3,40±0,56	a	1,52±0,22	b	1,47±0,09	b	***	
	Butanoato de dietilo	2,01±0,07	a	1,43±0,04	b	0,89±0,10	c	***	
	Hexadecanoato de etilo	7,40±5,58		1,37±0,19		1,30±0,07		n.s.	
	Acetato de 2-feniletil	1,98±0,06	a	1,34±0,04	b	0,88±0,05	c	***	
	Hexadecanoato de etilo	0,04±0,00		0,05±0,01		0,05±0,00		n.s.	
	Total, ésteres	38,77±2,05	a	24,00±0,42	b	19,26±0,75	c	***	
Aldehídos	Hexanal	905,74±239,70		764,88±67,36		1103,19±31,25		n.s.	
	2-Hexenal, (E)-	22,16±9,11		15,50±0,09		14,26±1,05		n.s.	
	2-Hexenal	386,85±187,61		622,86±23,17		550,68±28,23		n.s.	
	2,4-Hexadienal, (E, E)-	17,07±2,11	b	23,51±0,91	a	17,19±1,69	b	***	
	Benzeneacetaldehído	15,26±4,37		16,43±0,35		11,65±0,75		n.s.	
		Total, aldehídos	1347,07±220,59		1443,18±90,15		1696,97±52,72		n.s.
Cetonas	2,6-dimetil 4-heptanona	62,91±1,61	a	59,46±0,52	a	67,48±1,17	a	***	
		Total, Cetonas	62,91±1,61	b	59,46±0,52	c	67,48±1,17	a	***
Alcoholes	3-Metil-1-butanol	11,33±1,64	a	6,40±0,36	b	4,69±1,75	b	***	
	1-Hexanol	475,33±57,47	a	437,90±34,25	a	121,87±8,69	b	***	
	3-Hexen-1-ol, (Z)-	36,95±3,31	a	27,12±0,81	b	17,28±1,46	c	***	
	2-Hexen-1-ol, (E)-	226,01±52,16	a	216,14±1,60	a	35,94±1,30	b	***	
	1-Octen-3-ol	13,68±0,15	a	7,13±0,16	c	8,32±0,25	b	***	
	2-Etil 1-Hexanol	9,22±0,23	a	7,86±0,33	b	5,77±0,27	c	***	
	Benzyl alcohol	3,79±0,26	a	2,91±0,06	b	4,28±0,38	a	***	
	Fenil etil Alcohol	35,35±1,24	a	18,83±0,71	b	11,88±0,28	c	***	
	Total, alcoholes	811,67±110,99	a	724,28±35,34	a	210,04±10,08	b	***	
Ácidos	Ácido acético	9,44±0,68	a	6,58±0,28	b	6,74±0,74	b	***	
	Ácido hexanoico	24,75±0,38	c	26,55±0,57	b	32,71±0,03	a	***	
	Ácido octanóico	0,05±0,02		0,03±0,01		0,02±0,00		n.s.	
		Total, ácidos	34,24±0,60	b	33,16±0,85	b	39,46±0,71	a	***
	o-xileno	25,41±4,70	c	68,41±6,67	a	47,03±0,64	b	***	
	Total, aromas	2320,07±172,40		2352,49±112,42		2080,24±61,99		n.s.	

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. ¹Concentración relativa al patrón interno 4-metil 2-pentanol.

Anexo 21. Concentración relativa¹ de compuestos aromáticos presentes en uvas de la variedad Syrah provenientes del Valle de Casablanca en tres épocas de cosecha.

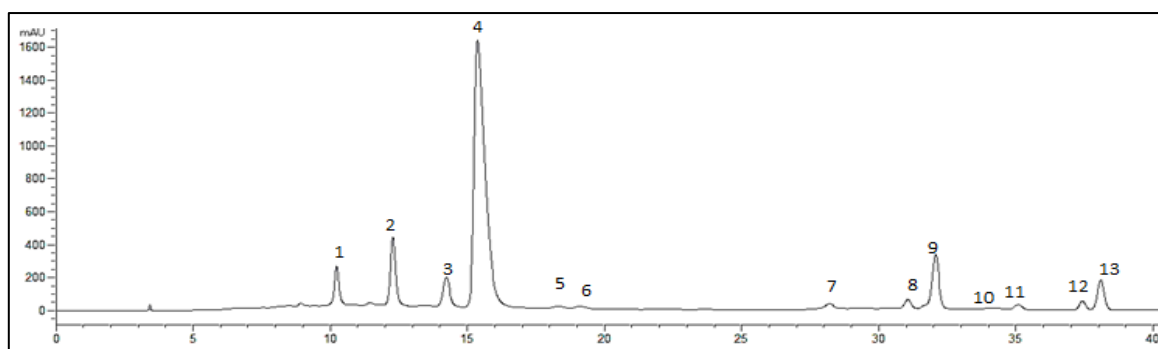
		Valle de Casablanca							
Familia	Compuesto	Cosecha 1	Cosecha 2	Cosecha 3					
Ésteres	Acetato de butilo	5,72±0,21	b	6,04±0,11	a	1,33±0,04	c	***	
	Acetato de 3-Hexen-1-ol (E)-	5,85±0,23	a	0,42±0,07	b	0,44±0,09	b	***	
	Octanoato de etilo	4,76±0,31	a	2,06±0,24	b	2,41±0,44	b	***	
	Decanoato de etilo	1,32±0,08	a	0,46±0,04	b	0,44±0,04	b	***	
	Butanoato de dietilo	0,88±0,11	a	0,17±0,02	b	0,22±0,02	b	***	
	Hexadecanoato de etilo	0,92±0,03	a	0,21±0,06	c	0,33±0,04	b	***	
	Acetato de 2-feniletil	0,90±0,06	a	0,13±0,02	c	0,41±0,15	b	***	
	Hexadecanoato de etilo	0,06±0,00	a	0,03±0,01	b	0,03±0,01	b	***	
	Total, ésteres		20,41±0,27	a	9,52±0,22	b	5,62±0,34	c	***
Aldehídos	Hexanal	598,10±309,19	a	290,64±48,83	ab	49,45±8,30	b	*	
	2-Hexenal, (E)-	11,68±1,75	b	4,60±0,18	b	62,42±12,20	a	***	
	2-Hexenal	532,97±69,42	a	190,48±23,86	b	68,63±1,62	c	***	
	2,4-Hexadienal, (E, E)-	17,14±2,45	a	4,28±0,20	b	1,37±0,00	c	***	
	Benzeneacetaldehído	13,50±2,18	a	11,47±0,19	ab	7,94±2,27	b	*	
	Total, Aldehídos		1173,39±279,12	a	501,47±64,36	b	189,80±17,11	c	***
Cetonas	2,6-dimetil 4-heptanona	53,29±0,69	a	23,03±0,42	b	16,26±4,23	c	***	
	Total, Cetonas		53,29±0,69	a	23,03±0,42	b	16,26±4,23	c	***
Alcoholes	3-Metil-1-butanol	14,29±6,25	b	9,68±1,76	b	96,37±19,10	a	***	
	1-Hexanol	286,35±5,46	b	336,49±37,33	b	893,97±44,47	a	***	
	3-Hexen-1-ol, (Z)-	55,33±0,47	a	27,18±3,15	b	17,80±0,36	c	***	
	2-Hexen-1-ol, (E)-	67,91±3,78	b	110,92±20,19	ab	147,32±33,11	a	*	
	1-Octen-3-ol	4,84±0,23	c	8,86±0,19	b	14,12±0,32	a	***	
	2-Etil 1-Hexanol	5,49±0,43	b	6,77±0,95	a	7,80±0,22	a	*	
	Benzyl alcohol	1,91±0,18	b	2,96±0,01	a	1,87±0,78	b	*	
	Fenil etil Alcohol	8,30±0,14	b	5,26±0,31	c	30,67±0,18	a	***	
	Total, alcoholes		444,42±14,58	b	508,12±56,60	b	1209,93±69,18	a	***
Ácidos	Ácido acético	3,79±0,38		8,37±2,37		3,76±3,31		n.s.	
	Ácido hexanoico	17,55±0,57	b	36,93±6,07	a	8,60±1,15	c	***	
	Ácido octanóico	0,03±0,00		0,03±0,01		0,02±0,00		n.s.	
	Total, ácidos		21,38±0,20	b	45,32±4,08	a	12,38±4,25	c	***
	o-xileno	9,69±1,62	b	7,59±0,10	c	13,12±0,80	a	***	
Total, aromas		1722,58±279,38	a	1095,05±74,28	b	1447,10±76,93	a	*	

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. ¹Concentración relativa al patrón interno 4-metil 2-pentanol.

Anexo 22. Nivel de sulfitado de los vinos Syrah.

Cosecha		Sulfuroso libre (mgL ⁻¹ de SO ₂)	Sulfuroso combinado (mgL ⁻¹ de SO ₂)	Sulfuroso Total (mgL ⁻¹ de SO ₂)	Acidez volátil ^a
Valle del Maipo	1	18,1±3,7	67,2±11,1 a	0,45±0,05	85,3±7,40
	2	24,5±9,8	72,5±16,1 a	0,44±0,03	97,1±14,8
	3	32,0±6,4	38,4±12,8 b	0,43±0,06	70,4±6,40
		n.s.	*	n.s.	n.s.
Valle de Casablanca	1	30,9±15,1	58,7±18,8	0,39±0,05	89,6±16,6
	2	45,9±12,1	48,0±13,9	0,38±0,03	93,9±25,9
	3	44,8±6,40	50,1±11,2	0,38±0,03	94,9±15,8
		n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Letras distintas en sentido vertical denotan diferencias estadísticamente significativas dentro de cada clima (valor p<0,05) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, p<0,05; **, p<0,01; ***, p<0,005. ^amgL⁻¹ de ácido acético eq.



Anexo 23. Cromatograma tipo de los Antocianos de los vinos de variedad Syrah, cada pico representa un compuesto asociado al anexo 24 y 25

Anexo 24. Concentración de Antocianos en vinos del Valle del Maipo cuantificados por HPLC.

		Valle del Maipo			
Antocianos ¹		Cosecha 1	Cosecha 2	Cosecha 3	
Antocianos glucosilados	Delfinidina-3-glucosido (mg·L ⁻¹)	23,4±6 b	28,6±5,8 b	51,2±13,1	a *
	Petunidina-3-glucosido (mg·L ⁻¹)	41,5±7,1 b	49,9±10,8 b	104,2±14,4	a ***
	Peonidina-3-glucosido (mg·L ⁻¹)	24,2±6,4 b	32,3±7,1 b	65,1±13,9	a ***
	Malvidina-3-glucosido (mg·L ⁻¹)	264,3±37,3 b	312,5±74,8b	632,2±55,8	a ***
	Total, Antocianos glucosilados (mg·L⁻¹)	353,4±56,7 b	423,3±98,2b	852,7±84,6	a ***
Antocianos acetilados	Delfinidina acetilada (mg·L ⁻¹)	5,4±1,5 b	5,7±1,1 b	8,7±1,4	a *
	Cianidina acetilada (mg·L ⁻¹)	7,4±0,4	8,1±1,3	9,8±2,6	n.s.
	Petunidina acetilada (mg·L ⁻¹)	14,4±6,1 b	18,5±1,6 ab	25,5±3,8	a *
	Peonidina acetilada (mg·L ⁻¹)	22,4±8,7	15±4,6	28,8±5,1	n.s.
	Malvidina acetilada (mg·L ⁻¹)	52,1±8,7 b	55,3±13,3 b	131,8±10,2	a ***
Total, Antocianos acetilados (mg·L⁻¹)	101,6±21,9 b	102,5±19,9 b	204,6±4,6	a ***	
Antocianos cumarilados	Delfinidina cumarilada (mg·L ⁻¹)	4±0,8	4,9±1,2	3,5±0,9	n.s.
	Petunidina cumarilada (mg·L ⁻¹)	4±0,3 a	4,1±0,2 a	2,3±0,2	b ***
	Peonidina cumarilada (mg·L ⁻¹)	5,9±0,9 b	7,3±1,6 b	15,2±3,4	a ***
	Malvidina cumarilada (mg·L ⁻¹)	15,1±2,5 b	21,4±5,3 b	51,8±13,2	a ***
	Total, Antocianos cumarilados (mg·L⁻¹)	29,1±2,8 b	37,8±8,1 b	72,8±16,1	a **
Total, Antocianos Cuantificados (mg·L⁻¹)	484,1±81 b	563,6±124 b	1130±96,1	a ***	

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$.¹ eq de Malvidina 3-glucosido. Valore multiplicados * 10

Anexo 25. Concentración de Antocianos en vinos del Valle de Casablanca cuantificados por HPLC.

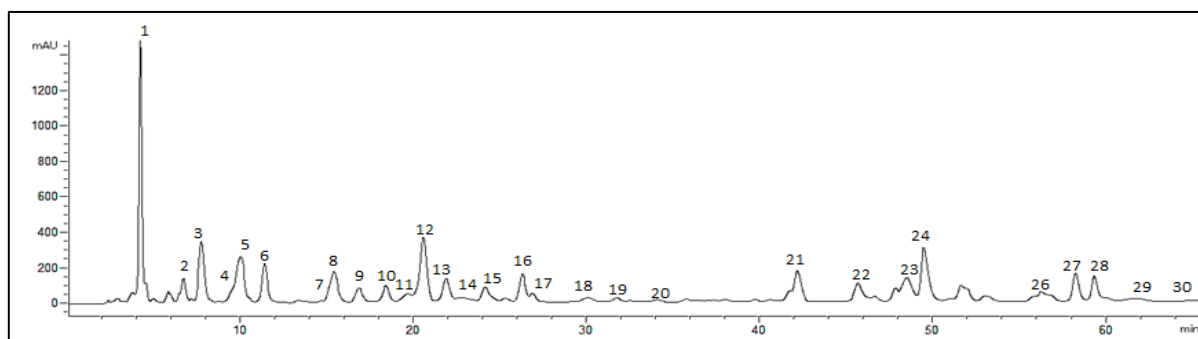
Valle de Casablanca					
	Antocianos ¹	Cosecha 1	Cosecha 2	Cosecha 3	
Antocianos glucosilados	Delfinidina-3-glucosido (mg·L ⁻¹)	109±5.5	176.6±13.3	141.9±43.9	n.s.
	Petunidina-3-glucosido (mg·L ⁻¹)	168.9±10.7	b 266.1±14.9	a 246.1±50.3	*
	Peonidina-3-glucosido (mg·L ⁻¹)	103.2±5.3	b 151.1±5.8	a 132.1±16.1	***
	Malvidina-3-glucosido (mg·L ⁻¹)	902.6±134.2	b 1615.7±44.7	a 1774.9±52.2	***
	Total, Antocianos glucosilados (mg·L⁻¹)	1283.6±141.1	b 2209.6±67.9	a 2295.2±161.3	***
Antocianos acetilados	Delfinidina acetilada (mg·L ⁻¹)	14±1.6	23.8±3.2	22.4±6.9	n.s.
	Cianidina acetilada (mg·L ⁻¹)	5.2±0.6	7.2±2	5.6±1	n.s.
	Petunidina acetilada (mg·L ⁻¹)	39.2±2.9	b 57.5±7.1	a 39.2±7.2	b *
	Peonidina acetilada (mg·L ⁻¹)	22.8±3.8	b 34.8±3.4	a 39.3±2.9	a ***
	Total, Antocianos acetilados (mg·L⁻¹)	180.7±27.4	b 318.5±22.9	a 335.7±18.8	a ***
Antocianos cumarilados	Delfinidina cumarilada (mg·L ⁻¹)	1.1±2	2.3±0.2	1.5±0.2	n.s.
	Petunidina cumarilada (mg·L ⁻¹)	1.3±1.1	0±0	0±0	n.s.
	Peonidina cumarilada (mg·L ⁻¹)	20.8±1.1	b 34.7±3.1	a 33.5±2.2	a ***
	Malvidina cumarilada (mg·L ⁻¹)	56.1±4.8	b 107.7±23.6	a 122.1±16.7	a **
	Total, Antocianos cumarilados (mg·L⁻¹)	79.4±6.7	b 144.6±26.1	a 157.1±18.8	a ***
Total, Antocianos Cuantificados (mg·L⁻¹)		1543.6±161.9	b 2672.7±91.6	a 2788±197.3	a ***

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$.¹ eq de Malvidina 3-glucosido.

Anexo 26. Absorbancias de vinos Syrah asociadas a longitudes de onda.

Cosecha		420	450	520	570	620	630
Valle del Maipo	1	0,472±0,020	0,567±0,019	0,877±0,021c	0,610±0,012	0,211±0,006	0,153±0,005
	2	0,495±0,013	0,599±0,010	0,985±0,009a	0,678±0,006	0,183±0,049	0,155±0,009
	3	0,463±0,001	0,544±0,001	0,950±0,007b	0,618±0,007	0,163±0,005	0,116±0,003
		n.s.	n.s.	*	n.s.	n.s.	n.s.
Valle de Casablanca	1	0,396±0,052	0,470±0,061b	0,914±0,096b	0,578±0,088a	0,141±0,029	0,102±0,021a
	2	0,496±0,030	0,609±0,055a	1,210±0,081a	0,747±0,078a	0,176±0,026	0,124±0,019a
	3	0,416±0,055	0,495±0,065ab	1,042±0,142ab	0,628±0,098a	0,135±0,023	0,094±0,017a
		n.s.	***	***	***	n.s.	***

Letras distintas en sentido vertical denotan diferencias estadísticamente significativas dentro de cada clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$.



Anexo 27. Cromatograma tipo de los fenoles de bajo peso molecular de los vinos de variedad Syrah, cada pico representa un compuesto asociado al anexo 28 y 29.

Anexo 28. Fenoles de bajo peso molecular cuantificados por HPLC-DAD de los vinos Syrah provenientes del Valle del Maipo.

		Compuestos ⁿ		Valle del Maipo		
		Fenoles no flavonoides				
Peak	T.R. ^m	Ácidos hidroxibenzoicos y derivados	Cosecha 1	Cosecha 2	Cosecha 3	
1	4.2	Ác. gálico ^a	130±15	133±11	126±3	n.s.
2	6.8	Ác. protocauquéico ^b	27±2	30±3	34±3	n.s.
8	15.5	Ác. vainillínico ^c	58±2 b	65±5 b	79±7 a	**
		Total, ácidos hidroxibenzoicos y derivados	215±17	228±18	238±13	n.s.
		Ácidos hidroxicinámicos y derivados				
3	7.9	Ác. caftárico ^d	63±6	68±8	63±8	n.s.
6	11.5	Ác. trans-cutárico ^d	44±5	39±4	42±6	n.s.
4	9.7	Ác. cis-cutárico ^d	14±1	11±2	12±2	n.s.
10	18.58	Ác. trans-cafeico ^d	26±4	27±4	22±0	n.s.
16	26.5	Ác. trans-p-cumárico ^e	35±5 a	32±5 a	21±1 b	**
15	24.4	Ác. cis-p-cumárico ^e	12±1	13±0	14±2	n.s.
		Total, ácidos hidroxicinámicos y derivados	195±21	190±6	173±19	n.s.
		Total, ácidos fenólicos y derivados	411±35	418±17	412±27	n.s.
		Estilbenos				
30	65.67	Cis-resveratrol ^f	5±1 a	4±0 a	3±1 b	*
25	52	Glicósido de cis-resveratrol ^f	14±0 c	18±1 b	23±3 a	***
20	32.6	Glucósido de trans-resveratrol ^f	4±0	3±1	2±0	n.s.
		Total, estilbenos	22±1	26±2	29±4	n.s.
		Alcoholes fenólicos y compuestos relacionados				
19	31.9	Triptofol ^g	4±1	4±1	5±1	n.s.
5	9.9	Tirosol ^h	253±21 b	284±9 ab	310±15 a	*
		Total, alcoholes fenólicos y compuestos relacionados	257±20 b	288±9 ab	315±16 a	*
		Total, Fenoles no flavonoides	689±50	732±28	755±46	n.s.
		Fenoles Flavonoides				
		Flavan-3-oles				
7	14.8	(+)-Catequina ⁱ	11±4	10±1	11±2	n.s.
11	19.7	Epicatequina ⁱ	32±2 b	36±2 b	50±3 a	***
14	23.0	Procianidina 1 ^j	48±3	47±3	44±3	n.s.
17	27.0	Procianidina 2 ^j	40±6	38±3	36±3	n.s.
18	30.4	Procianidina 3 ^j	29±2	30±2	33±3	n.s.
9	17.0	Procianidina B4 ^j	75±8	72±5	73±2	n.s.
12	20.7	Etil galato procianidina ⁱ	136±5 b	157±6 b	245±27 a	***
13	22.0	Metil galato procianidina ^j	91±11	96±9	101±4	n.s.
		Total, Flavan-3-oles	461±25 b	486±28 b	592±41 a	***
		Flavonoles				
21	42.6	Glicósido de flavonol ^k	79±5 b	89±4 ab	100±10 a	*
23	49.1	Flavonol galactósido ^k	93±3 b	98±1 b	112±6 a	***
24	50.0	Flavonol glucósido ^k	173±2 b	196±6 a	203±7 a	***
26	56.9	Flavonol 1 ^k	68±4	72±3	72±6	n.s.
27	58.8	Flavonol 2 ^k	58±1 c	72±2 b	83±4 a	***
28	59.9	Flavonol 3 ^k	58±3 b	68±1 b	83±9 a	***
29	61.95	Flavonol 4 ^k	30±3	34±2	27±13	n.s.
22	46.08	Astilbina ^k	75±4	72±2	74±6	n.s.
31	76.7	Quercetina ^k	15±4 b	23±1 a	17±2 b	*
		Total, flavonoles	648±14 b	723±2 a	771±56 a	**
		Total, flavonoides	1109±35 b	1210±31 b	1363±94 a	**
		Total, FBPM^l	1798±84 b	1942±58 ab	2118±132 a	*

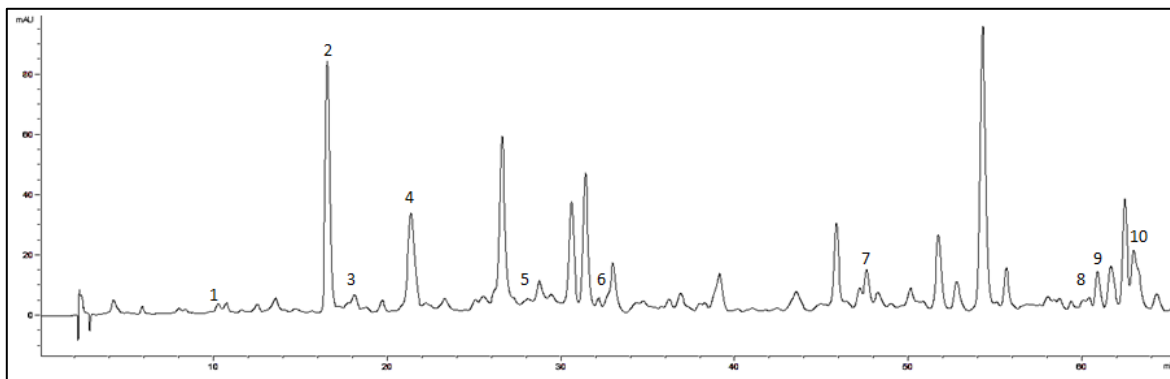
Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. Los superíndices denotan unidades correspondientes en a, mgL^{-1} de ácido gálico; b, mgL^{-1} de ácido protocatequico; c, mgL^{-1} de ácido vainillínico; d, mgL^{-1} de ácido cafeico; e, mgL^{-1} de ácido p-cumárico; f, mgL^{-1} de resveratrol; g, mgL^{-1} de triptofol; h, mgL^{-1} de tirosol; i, mgL^{-1} de (+)-catequina; j, mgL^{-1} de epicatequina; k, mgL^{-1} de quercetina; l, fenoles de bajo peso molecular, m, tiempo de retención del peak; n, unidades en mg L^{-1} multiplicadas por un factor de 100.

Anexo 29. Fenoles de bajo peso molecular cuantificados por HPLC-DAD de los vinos Syrah provenientes del Valle de Casablanca.

		Compuestos ⁿ		Valle de Casablanca			
Peak	T.R. ^m	Fenoles no flavonoides, ácidos hidroxibenzoicos y derivados		Cosecha 1	Cosecha 2	Cosecha 3	
1	4.2	Ác. gálico ^a		69±2	70±5	74±8	n.s.
2	6.8	Ác. protocatequico ^b		15±1 c	23±5 b	38±1 a	***
8	15.5	Ác. vainillínico ^c		58±2 b	73±7 a	83±5 a	***
		Total, ácidos hidroxibenzoicos y derivados		142±3 b	166±17 b	195±12 a	**
		Ácidos hidroxicinámicos y derivados					
3	7.9	Ác. caftárico ^d		49±37 b	99±8 a	72±8 ab	*
6	11.5	Ác. trans-cutárico ^d		53±4 b	68±6 a	50±4 b	**
4	9.7	Ác. cis-cutárico ^d		19±1	18±2	17±1	n.s.
10	18.58	Ác. trans-cafeico ^d		20±1 c	30±2 b	43±3 a	***
16	26.5	Ác. trans-p-cumárico ^e		19±1 c	30±2 b	48±4 a	***
15	24.4	Ác. cis-p-cumárico ^e		8±0 b	10±0 a	11±1 a	***
		Total, ácidos hidroxicinámicos y derivados		168±35 b	256±12 a	241±18 a	**
		Total, ácidos fenólicos y derivados		310±31 b	422±20 a	435±29 a	***
		Estilbenos					
30	65.67	Cis-resveratrol ^f		3±0 b	10±1 a	13±4 a	***
25	52	Glicósido de cis-resveratrol ^f		17±1 b	31±5 a	31±5 a	**
20	32.6	Glucósido de trans-resveratrol ^f		3±0 b	3±1 b	5±0 a	*
		Total, estilbenos		23±1 b	45±6 a	49±9 a	***
		Alcoholes fenólicos y compuestos relacionados					
19	31.9	Triptofol ^g		6±1 b	17±2 a	7±2 b	***
5	9.9	Tirosol ^h		263±3 b	318±35 a	269±17 b	*
		Total, alcoholes fenólicos y compuestos relacionados		269±4 b	336±37 a	277±20 b	*
		Total, Fenoles no flavonoides		603±27 b	803±59 a	761±56 a	**
Fenoles Flavonoides							
		Flavan-3-oles					
7	14.8	(+)-Catequina ⁱ		8±2	5±1	8±2	n.s.
11	19.7	Epicatequina ^j		36±0 b	49±1 a	54±4 a	***
14	23.02	Procianidina 2 ^j		36±1	36±1	37±2	n.s.
17	27	Procianidina 3 ^j		21±1	20±2	19±1	n.s.
18	30.4	Procianidina 4 ^j		20±0 c	31±2 b	37±3 a	***
9	17	Procianidina B4 ^j		58±1 b	68±1 a	57±2 b	***
12	20.7	Etil galato procianidina ^j		103±4 c	140±12b	173±10 a	***
13	22.01	Metil galato procianidina ^j		48±3 b	60±3 a	52±2 b	***
		Total, Flavan-3-oles		330±8 b	410±21a	437±24 a	***
		Flavonoles					
21	42.6	Glicósido de flavonol ^k		62±6 b	82±3 a	63±10 b	*
23	49.1	Flavonol galactósido ^k		137±16a	102±3 b	89±10 b	***
24	49.99	Flavonol glucósido ^k		242±35a	184±9 b	132±19 c	***
26	56.9	Flavonol 1 ^k		81±8 a	74±3 ab	66±3 b	*
27	58.8	Flavonol 2 ^k		56±5 a	56±1 a	47±4 b	*
28	59.9	Flavonol 3 ^k		43±1 b	98±9 a	105±18 a	***
29	61.95	Flavonol 4 ^k		17±4 b	45±3 a	50±6 a	***
22	46.08	Astilbina ^k		35±1	37±2	26±16	n.s.
31	76.7	Quercetina ^k		58±5	64±7	67±12	n.s.
		Total, flavonoles		731±73	742±16	644±50	n.s.

Total, flavonoides	1061±80	1152±22	1081±68	n.s.
Total, FBPM^l	1663±55b	1955±72a	1843±124a	*

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. Los superíndices denotan unidades correspondientes en a, mgL^{-1} de ácido gálico; b, mgL^{-1} de ácido protocatequico; c, mgL^{-1} de ácido vainillínico; d, mgL^{-1} de ácido cafeico; e, mgL^{-1} de ácido p-cumárico; f, mgL^{-1} de reveratrol; g, mgL^{-1} de triptofol; h, mgL^{-1} de tirosol; i, mgL^{-1} de (+)-catequina; j, mgL^{-1} de epicatequina; k, mgL^{-1} de quercetina; l, fenoles de bajo peso molecular; m, tiempo de retención del peak; n, unidades en mg L^{-1} multiplicadas por un factor de 100.



Anexo 30. Cromatograma tipo de fracciones de taninos mono y oligoméricas de los vinos de variedad Syrah, cada pico representa un compuesto asociado al anexo 31 y 32.

Anexo 31. Grupo I y II del fraccionamiento de tanino cuantificados por HPLC ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de vinos de la variedad Syrah provenientes del Valle del Maipo.

T.R. ^b	Compuesto ^a	Valle del Maipo			
		1	2	3	
12.5	Procianidina ^d	527±37 a	340±37 b	385±58 b	**
16.9	PB3 ^d	3779±230	3656±166	3329±343	n.s.
18.1	PB1 ^d	684±6 b	824±50 a	530±36 c	**
21.3	(+) Catequina ^c	3085±344	3631±53	3238±275	n.s.
28.1	PB2 ^d	703±154	583±12	606±4	n.s.
32.7	(-) Epicatequina ^d	1226±94 b	1441±42 a	1099±9 c	***
47.6	Epicatequina 3-o-galato ^e	300±16 b	371±9 a	395±11 a	***
59.3	Procianidina ^d	595±179 a	338±2 b	355±5 b	*
60.8	P5 ^d	942±166	787±21	824±85	n.s.
63.1	P6 ^d	557±26	557±9	534±7	n.s.
	FI	4611±454 b	5443±104 a	4732±294 b	*
	FII	7786±476 a	7085±214 ab	6564±342 b	*
	Total, FI + FII	12398±930	12528±109	11296±636	n.s.

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. Los superíndices denotan unidades correspondientes ^a($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) multiplicado por un factor de 100; ^bminutos; ^ceq. de (+)-catequina.; ^d epicatequina; ^eeq. epicatequina galato; n.c., no cuantificable

Anexo 32. Grupo I y II del fraccionamiento de tanino cuantificados por HPLC ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) de vinos de la variedad Syrah provenientes del Valle del Casablanca.

		Valle de Casablanca			
T.R. ^b	Compuesto ^a	1	2	3	
12.5	Procianidina ^d	681±12 a	761±67 a	427±48 b	***
16.9	PB3 ^d	4415±173 b	4892±21 a	2884±25 c	***
18.1	PB1 ^d	n.c. c	1046±22 b	455±12 a	***
21.3	(+) Catequina ^c	2025±73 b	3217±50 a	1799±69 c	**
28.1	PB2 ^d	n.c. b	567±18 a	n.c. b	**
32.7	(-) Epicatequina ^d	469±136 c	971±13 a	658±28 b	**
47.6	Epicatequina 3-o-galato ^e	418±0 c	890±4 a	657±24 b	***
59.3	Procianidina ^d	1107±179 c	670±9 b	429±19 a	***
60.8	P5 ^d	2122±4 c	3272±7 b	5212±145 a	***
63.1	P6 ^d	479±16 c	693±5 a	535±38 b	**
	FI	2912±63 c	5078±68 b	3114±122 a	***
	FII	8803±13 c	11900±27 a	9942±191 b	**
	Total, FI + FII	11716±77 c	16978±95 a	13056±313 b	**

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. Los superíndices denotan unidades correspondientes ^a($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) multiplicado por un factor de 100; ^bminutos; ^ceq. de (+)-catequina.; ^d epicatequina; ^eeq. epicatequina galato; n.c., no cuantificable.

Anexo 33. Concentración relativa¹ de compuestos aromáticos presentes en vinos de la variedad Syrah provenientes del Valle del Maipo en tres épocas de cosecha.

Grupo	Compuesto	Cosecha 1	Cosecha 2	Cosecha 3		
Alcoholes	1-Propanol	672,8±16,4 c	871,9±2,9 b	1030,8±34,5 a	***	
	2-Metil, 1-propanol	1799,8±187,9b	2080,6±88,0 a	2225,0±83,1 a	*	
	1-Butanol	109,2±0,1 c	134,8±5,8 b	176,1±4,0 a	***	
	3-Metil, 1-butanol	13679,1±196,3b	13282,0±518,9 b	15056,2±340,0a	***	
	4-Metil, 1-pentanol	57,2±0,6 a	45,6±1,5 b	47,5±0,5 b	***	
	3-Metil, 1-pentanol	128,7±0,6 a	98,8±2,1 c	124,1±1,0 b	***	
	1-Hexanol	3548,1±14,7 a	3012,2±49,9 b	2719,3±21,9 c	***	
	3-Hexen-1-ol	32,8±1,0 a	24,5±0,3 b	19,1±0,0 c	***	
	3-Hexen-1-ol, (Z)-	296,4±0,8 a	182,8±3,6 b	113,5±3,0 c	***	
	1-Heptanol	191,2±0,9 a	156,1±1,2 b	138,6±1,7 c	***	
	2,3-butanediol	1420,9±106,0c	2052,1±449,3 b	2882,2±174,8a	***	
	1-Octanol	73,8±0,4 a	68,2±1,7 b	58,3±0,8 c	***	
	2,3-butanediol, (R, R)	617,8±13,1 b	612,8±145,1 b	826,3±16,6 a	*	
	1-Decanol	14,0±0,4 b	15,5±0,2 a	11,7±0,0 c	***	
	Fenilcarbinol	57,9±1,6 a	54,5±2,3 a	40,0±1,7 b	***	
	Alcohol fenético	17837,1±75,7 b	18493,4±884,8 b	22138,1±690,1a	***	
	1-Hexadecanol	37,9±2,5	36,1±3,1	42,6±2,1	n.s.	
	Suma Alcoholes	40574,7±360,3b	41221,9±2102,2b	47649,4±1208,3a	***	
	Ésteres	Butanoato de etilo	777,5±11,9 a	593,0±2,5 c	641,7±24,3 b	***
		2-Metilbutanoato de etilo	83,8±6,2 b	141,1±1,0 a	143,6±8,7 a	***
3-Metilbutanoato de etilo		159,4±7,2	184,6±38,4	188,3±17,7	n.s.	
Acetato de isoamilo		4797,8±3,6 a	3409,6±111,7 c	4172,9±12,5 b	***	
Hexanoato de etilo		9002,6±164,1a	7321,8±272,5 b	7037,8±69,7 b	***	
Acetato de hexilo		607,8±56,1 b	239,1±39,7 a	218,3±6,3 a	***	
Heptanoato de etilo		151,1±7,2 b	199,4±1,0 a	141,2±15,6 b	***	
Lactato de etilo		3339,5±21,3 a	2428,8±2,3 b	2386,2±56,7 b	***	
2-Hexanoato de etilo		56,8±1,7 b	75,9±0,8 a	44,3±2,2 c	***	
Octanoato de etilo		17266,5±80,9 a	14111,4±140,7 b	12951,9±632,3c	***	
Nonanoato de etilo		94,5±1,2 a	88,8±0,3 b	65,0±4,4 c	***	
Pentanoato de etil 2-hidroxy-4-metilo		64,8±1,7 b	88,2±4,7 a	83,6±1,2 a	***	
Decanoato de etilo		5408,6±533,0a	4194,3±45,6 b	3872,7±318,7b	***	
3-Metil octanoato de butilo		255,1±14,5 a	226,9±4,5 b	192,9±0,2 c	***	
Acido 3-Metilbutanoico		187,1±4,7 b	259,2±0,1 a	259,8±1,1 a	***	
Dietil succinato		6154,0±580,5b	6467,9±188,7 b	7501,0±123,4a	***	
9-Decanoato de etilo		166,3±1,8 a	126,3±0,3 b	96,5±11,0 c	***	
Butil etil succinato		38,1±2,4	34,2±3,4	32,2±0,4	n.s.	
Acetato de etilbenceno		135,4±10,1 c	197,1±1,9 b	237,6±8,5 a	***	
2-Acetato de feniletilo		825,8±41,1 a	521,3±5,7 b	798,8±40,7 a	***	
Dodecanoato de etilo		565,3±222,2a	553,7±13,7 a	233,7±20,1 b	*	
3-Metilbutil butanoato de etilo		477,5±47,5 a	417,6±21,2 ab	388,1±6,2 b	*	
Tetradecanoato de etilo		212,9±12,5 b	271,0±24,5 a	129,0±24,0 c	***	
Pentadecanoato de etilo		50,4±4,2 b	59,1±1,5 a	33,9±3,1 c	***	
Benzoato de etil-hexilo		35,7±4,8 c	64,0±6,9 a	53,0±2,5 b	***	
Hexadecanoato de etilo		615,3±27,6	578,1±57,9	635,1±81,1	n.s.	
9-Hexadecenoato de etilo		53,7±10,1	50,7±1,4	54,5±1,4	n.s.	
Total, Ésteres	51583,4±1006,1a	42903,0±176,1 b	42593,7±156,2b	***		
Terpenos	Citronelol	47,1±0,2 b	50,6±1,7 a	45,7±2,1 b	*	
	Linalol	52,6±0,5 a	53,9±2,8 a	45,4±1,5 b	***	
	Suma terpenos	99,6±0,4 a	102,6±5,6 b	93,8±6,0 a	**	
Cetonas	2,6-Dimetil, 4-heptanona	81,7±0,9 a	73,1±3,5 b	67,0±0,8 c	***	
	2-Nonanona	44,2±1,0 b	56,4±4,9 a	28,4±1,3 c	***	

	(2,6,6-Trimetil-1,3 ciclohexadien-1-il)-2-butanona	88,9±9,8	a	ab	78,9±0,6			*
	Total, cetonas	214,7±10,3	a		208,4±8,1	a	167,0±3,3	b ***
Aldehidos	Nonanal	21,9±0,7	a		18,5±2,7	b	12,0±0,4	c ***
	Decanal	12,1±1,2	a		11,9±0,4	a	8,1±0,3	b ***
	Total, aldehídos	34,0±1,9	a		30,4±2,3	b	20,1±0,7	c ***
Ácidos	Acido acético	857,5±15,4	c		1106,0±42,8	b	1258,1±22,4	a ***
	Ácido hexanoico	2137,2±25,2	a		1522,0±23,9	b	1310,9±81,2	c ***
	Total, Ácidos	2994,7±35,6	a		2628,0±37,2	b	2569,0±72,7	b ***
Norisoprenoides	Vitispirano 1	143,0±3,4	c		191,9±7,3	b	172,6±7,8	a ***
	Vitispirano 2	75,6±2,7	b		95,0±2,3	a	91,6±0,6	a ***
	TDN	47,6±7,0	b		69,0±2,1	a	71,6±3,4	a ***
	Total, Norisoprenoides	266,3±13,1	c		355,9±7,5	a	335,8±3,8	b ***
Otros	Ácido cáprico	281,8±5,7	a		235,6±7,9	b	145,0±6,4	c ***
	Ácido caprílico	2019,5±97,6	a		1406,7±53,7	b	1213,0±3,8	c ***
	Total, Aromas	98068,7±782,3a			89092,5±1879,1a		94786,9±998,2a	***

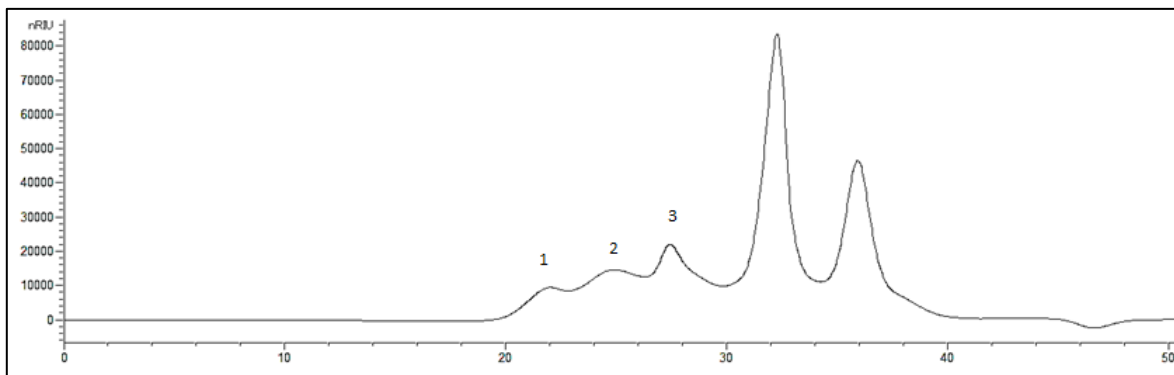
Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. ¹Concentración relativa al patrón interno 4-metil 2-pentanol.

Anexo 34. Concentración relativa¹ de compuestos aromáticos presentes en vinos de la variedad Syrah provenientes del Valle de Casablanca en tres épocas de cosecha.

Grupo	Compuesto	Cosecha 1	Cosecha 2	Cosecha 3		
Alcoholes	1-Propanol	322,3±12,3 c	409,3±21,7 b	669,6±31,1 a	***	
	2-Metil, 1-propanol	1285,5±2,6 a	1232,6±18,2 b	1106,2±6,7 c	***	
	1-Butanol	45,5±0,6 c	79,3±4,1 a	72,0±0,0 b	***	
	3-Metil, 1-butanol	9913,5±29,9 b	10606,6±211,6a	10344,7±103,7a	***	
	4-Metil, 1-pentanol	43,4±0,1 a	41,5±2,0 a	37,0±1,1 b	***	
	3-Metil, 1-pentanol	91,0±2,3 b	122,3±6,2 a	91,2±0,4 b	***	
	1-Hexanol	3023,1±11,1 a	2308,8±53,5 c	2430,9±79,4 b	***	
	3-Hexen-1-ol	21,8±0,2 a	15,6±0,6 b	14,9±0,5 b	***	
	3-Hexen-1-ol, (Z)-	274,4±7,0 a	99,5±7,9 b	96,4±6,5 b	***	
	1-Heptanol	206,0±0,8 a	101,3±8,8 c	170,7±4,1 b	***	
	2,3-butanediol	1590,7±205,6	1501,3±52,6	1504,5±75,8	n.s.	
	1-Octanol	78,0±1,4 a	60,7±0,2 b	59,3±3,7 b	***	
	2,3-butanediol, (R, R)	641,5±73,7 a	497,0±21,5 b	443,0±12,2 b	***	
	1-Decanol	17,1±0,1 a	13,3±0,5 b	13,6±0,4 b	***	
	Fenilcarbinol	32,6±1,6 b	47,2±0,7 a	44,6±4,5 a	***	
	Alcohol fenetílico	15666,8±445,0a	15811,8±346,9a	13996,8±5,4 b	***	
	1-Hexadecanol	89,6±9,4 a	27,9±0,7 b	31,7±5,6 b	***	
	Suma Alcoholes	33342,7±360,2a	32976,0±323,4a	31127,1±83,4 b	***	
	Ésteres	Butanoato de etilo	430,6±4,2 c	591,9±12,0 b	748,4±1,5 a	***
		2-Metilbutanoato de etilo	81,9±0,7 a	61,7±2,7 b	47,3±0,5 c	***
3-Metilbutanoato de etilo		124,9±0,1 a	75,2±4,0 b	67,5±2,8 c	***	
Acetato de isoamilo		2314,1±37,4 b	3812,8±114,6 a	3747,3±145,0a	***	
Hexanoato de etilo		6738,9±52,3 a	6385,1±24,1 c	7324,0±85,2 b	***	
Acetato de hexilo		326,2±12,3 b	310,4±4,5 b	398,1±24,7 a	***	
Heptanoato de etilo		246,6±2,8 a	106,9±9,5 c	154,8±1,4 b	***	
Lactato de etilo		3230,2±114,2a	2630,0±49,2 b	590,3±15,5 c	***	
2-Hexanoato de etilo		27,4±0,2 c	30,1±0,9 b	50,9±0,0 a	***	
Octanoato de etilo		14277,9±81,4 c	16172,8±24,0 b	19377,7±258,7a	***	
Nonanoato de etilo		62,1±0,9 c	84,3±1,8 b	65,8±1,1 a	***	
Pentanoato de etil 2-hidroxy-4-metilo		79,9±1,8 a	41,8±1,5 b	29,4±0,1 c	***	
Decanoato de etilo		3003,1±163,3c	4514,8±193,9b	4859,2±50,3 a	***	
3-Metil octanoato de butilo		188,1±10,5 b	237,5±11,6 a	251,6±7,3 a	***	
Acido 3-Metilbutanoico		162,0±0,8 a	128,0±1,2 b	113,6±5,0 c	***	
Dietil succinato		5746,2±15,5 a	3608,8±81,8 b	2878,9±82,8 c	***	
9-Decanoato de etilo		136,7±3,1 c	162,4±7,2 b	241,4±5,3 a	***	
Butil etil succinato		28,7±0,7 a	13,1±0,6 b	8,0±0,4 c	***	
Acetato de etilbenceno		158,8±1,1 a	108,4±4,9 b	73,7±0,0 c	***	
2 Acetato de feniletilo		577,9±13,7 b	765,9±32,3 a	796,3±10,4 a	***	
Dodecanoato de etilo		309,3±7,6 b	586,6±83,0 a	507,7±14,9 a	***	
3-Metilbutil butanoato de etilo		377,9±2,2 a	229,3±5,0 b	158,7±7,5 c	***	
Tetradecanoato de etilo		103,5±9,0 c	315,3±27,0 a	280,3±5,4 b	***	
Pentadecanoato de etilo		18,3±0,3 b	53,5±9,1 a	50,7±0,3 a	***	
Benzoato de etil-hexilo		87,5±1,0 a	58,0±4,6 b	59,6±8,5 b	***	
Hexadecanoato de etilo		290,0±10,9 b	369,0±97,6 b	704,9±9,9 a	***	
9-Hexadecenoato de etilo		31,8±0,7 c	52,8±2,8 b	60,2±1,7 a	***	
Total, Ésteres	39160,6±83,6 c	41506,4±398,8b	43646,2±87,2 a	***		
Terpenos	Citronelol	45,2±0,7 c	47,7±0,2 b	52,4±1,1 a	***	
	Linalol	49,1±2,6	49,7±0,8	50,7±0,8	n.s.	
	Suma terpenos	98,3±1,8 c	98,0±1,5 b	101,5±1,9 a	***	
Cetonas	2,6-Dimetil, 4-heptanona	93,4±5,2 a	80,2±2,2 b	66,3±1,1 c	***	
	2-Nonanona	37,1±1,3 a	24,7±0,3 c	33,6±2,1 b	***	

	(2,6,6-Trimetil-1,3 ciclohexadien-1-il)- 2-butanona	45,0±0,2 b	29,7±1,2 c	50,4±3,0 a	***
	Total, cetonas	175,6±4,1 a	134,6±3,1 c	150,3±1,7 b	***
Aldehidos	Nonanal	22,0±0,7 a	14,2±1,1 b	11,4±0,1 c	***
	Decanal	11,2±0,0 b	11,2±0,2 b	7,6±0,2 c	***
	Total, Aldehidos	33,2±0,7 a	25,4±0,9 b	19,0±0,1 c	***
Ácidos	Ácido acético	733,7±4,7 a	500,0±3,5 b	455,2±6,4 c	***
	Ácido hexanoico	1679,5±44,9 b	1250,7±8,8 c	1931,6±48,1 a	***
	Total, Ácidos	2413,2±42,8 b	1750,7±7,7 c	2386,8±54,6 b	***
Norisoprenoides	Vitispirano 1	186,7±9,3 a	121,5±5,7 b	113,4±2,2 b	***
	Vitispirano 2	156,7±11,4 a	93,4±1,3 b	90,5±0,9 b	***
	TDN	89,0±0,5 a	48,8±2,9 b	40,4±1,8 c	***
	Total, Norisoprenoides	432,4±10,2 a	263,7±9,9 b	244,3±2,7 c	***
Otros	Ácido cáprico	210,2±0,8 b	179,6±0,3 c	260,5±0,8 a	***
	Ácido caprílico	2101,5±25,4 b	1743,9±6,7 c	2628,2±17,7 a	***
	Total, Aromas	77967,6±272,6a	78678,2±475,7a	80563,8±59,5 a	***

Letras distintas en sentido horizontal denotan diferencias estadísticamente significativas en el clima (valor $p < 0,05$) según test LSD Fisher. Los niveles de significancia n.s., no significativo; *, $p < 0,05$; **, $p < 0,01$; ***, $p < 0,005$. ¹Concentración relativa al patrón interno 4-metil 2-pentanol.



Anexo 35. Cromatograma tipo de los Polisacáridos de los vinos de variedad Syrah, cada pico representa un compuesto asociado en la tabla.