

Potencial polifenólico de la uva: índices propuestos y posibles aplicaciones

Gustavo González-Neves^{1,*}, Graciela Gil², Guzmán Favre¹, Milka Ferrer³

¹Unidad de Tecnología de Alimentos, Facultad de Agronomía, Montevideo, Uruguay

²Instituto Nacional de Vitivinicultura, Las Piedras, Uruguay

³Dpto. de Producción Vegetal, Facultad de Agronomía, Montevideo, Uruguay

*Autor correspondiente, e-mail: gustavogn@fagro.edu.uy

Resumen

Los polifenoles de la uva tienen una gran importancia enológica, debido a su incidencia en las propiedades químicas y en las características sensoriales de los vinos. El conocimiento del potencial polifenólico de la uva permite definir el tipo de vino a elaborar y gestionar mejor las vinificaciones. A estos efectos se han propuesto numerosos métodos, que proporcionan índices simples, con el fin de estimar los contenidos de los compuestos más relevantes y la facilidad con la que se extraen los componentes de los hollejos y las semillas. Los índices pueden ser empleados para realizar una valoración de la calidad de la uva, caracterizar variedades, optimizar la gestión de la vinificación y predecir las características del vino.

Palabras clave: Polifenoles, antocianos, taninos, uva, vinos

Phenolic potential of grapes: proposal indexes and utilities

Abstract

Polyphenols of grapes are very important in enology due to their impact on the chemical and sensory properties of wines. The knowledge of the phenolic potential of grape allows to defining the type of wine to elaborate and allows to optimizing the winemaking process. For this purpose, there are numerous methods proposed which provide simple indices, in order to estimate the content of the most relevant grape polyphenols and their ease of extraction from the skins and seeds. These indexes can be used to make an assessment of the quality of the grapes, to characterize varieties, to better manage the winemaking and to predict the characteristics of wine.

Keywords: Polyphenols, anthocyanins, tannins, grape, wine

Introducción

La composición de la uva depende de factores genéticos, edáficos y climáticos, pudiendo ser modificada también por las técnicas culturales aplicadas en el viñedo. El cultivar es un factor importante, ya que el genoma regula la expresión de las enzimas implicadas en la síntesis de los diversos componentes de la baya, con particular incidencia en los que se generan en el metabolismo secundario de la vid (Downey et al., 2006; Tian et al., 2008). Esto determina que cada variedad de uva tenga un potencial característico, que determina los niveles de acumulación de los distintos componentes en la baya y condiciona la respuesta de la vid a los factores ambientales y culturales (Bourzeix et al., 1986; Roggero et al., 1988; Souquet et al., 1996 y 2000; González-Neves et al., 2004a y b, 2007). De todos modos, las diferencias en el clima y en la gestión del viñedo pueden determinar variaciones importantes en la composición de las uvas producidas en distintos años en una misma parcela (Jackson & Lombard, 1993; Di Stefano et al., 1994; Price et al., 1995; Haselgrove et al., 2000; González-Neves et al., 2004a y b, 2008 y 2010b; Downey et al., 2006).

La elección del momento de cosecha es también un factor crítico para la calidad de los vinos. La evolución de los distintos componentes de la baya durante la maduración puede hacer que, con diferencia de pocos días, haya diferencias significativas en la calidad enológica de las uvas. Tradicionalmente, la cosecha se ha definido atendiendo a la evolución de los componentes mayoritarios de la baya (azúcares y ácidos), definiendo así la denominada "madurez tecnológica". Actualmente se considera que la valoración de la uva destinada a la elaboración de un vino tinto de calidad debe incluir una evaluación de su potencial polifenólico, teniendo en cuenta la gran importancia enológica que tienen estos compuestos (Saint-Cricq et al., 1998; Celotti & Carcereri, 2000; Di Stefano et al., 2000; González-Neves et al., 2004b y 2010b; Kontoudakis et al., 2010).

Compuestos fenólicos de la uva

Los polifenoles son compuestos que se producen en el metabolismo secundario y se acumulan en distintos órganos de la planta de vid. En la uva se localizan sobre todo en las partes sólidas: hollejos, semillas y escobajos. En la vinificación en tinto suelen descartarse los escobajos y se emplea la baya entera, estrujada o intacta, por lo que los polifenoles de los hollejos y semillas son los más importantes.

La relevancia enológica de los polifenoles de la uva está dada por su incidencia en las propiedades químicas y en las características sensoriales de los vinos. Extraídos durante la vinificación, son los compuestos que determinan el color, astringencia y amargor de los vinos, incidiendo también en otros aspectos

relacionados con su sabor y aroma. Son también compuestos bioactivos relevantes, con una incidencia primordial en el valor nutricional de uvas y vinos. Participan en múltiples reacciones, que determinan profundos cambios en la composición y propiedades de los vinos durante su conservación y eventual crianza (Cheynier et al., 2006; Fulcrand et al., 2006).

En este grupo se encuentran compuestos muy diversos, con la característica común de tener en la molécula al menos un anillo bencénico con uno o más sustituyentes hidroxilo. Los polifenoles de la uva se pueden considerar como flavonoides o no flavonoides, según su estructura química (Tabla 1). Entre los no flavonoides se distinguen los estilbenos y los ácidos fenólicos. Entre los flavonoides se encuentran los polifenoles de mayor importancia enológica, tanto cualitativa como cuantitativa, ya que este grupo incluye a los antocianos, flavonoles, catequinas y proantocianidinas.

Los estilbenos son compuestos que están presentes exclusivamente en los hollejos de las uvas, en concentraciones muy variables en función de la especie de *Vitis*, la variedad de uva y los factores ambientales (Jeandet et al., 1991; Bavaresco et al., 2001 y 2002). Estos compuestos son fitoalexinas, cuya síntesis está vinculada a las defensas naturales de la vid y la respuesta a diversas situaciones de estrés biótico y abiótico (Jeandet et al., 1995; Bavaresco et al., 2001 y 2002). Los estilbenos más conocidos son el resveratrol y sus derivados, cuya presencia en la uva y el vino ha sido muy estudiada, debido a sus propiedades antioxidantes y sus posibles efectos benéficos sobre la salud humana (Jeandet et al., 1995; Adrian et al., 2000; Bavaresco et al., 2002). Desde el punto de vista tecnológico, estos compuestos no tienen demasiada relevancia, ya que sus concentraciones en los vinos son muy bajas y su impacto sensorial puede considerarse nulo.

Los ácidos fenólicos de la uva son de tipo benzoico o cinámico. Entre los benzoicos, los más importantes son los ácidos vainílico, salicílico, gálico y siringico. Sus concentraciones en las uvas son bajas; el ácido gálico se encuentra sobre todo formando ésteres de algunos flavonoides (Di Stefano et al., 1990 y 1996).

Los ácidos cinámicos (también llamados hidroxicinámicos) se localizan en las vacuolas de las células de los hollejos y la pulpa, en forma de ésteres del ácido tartárico. Comprenden a los ácidos cafeico, *p*-cumárico y ferúlico, cuyos ésteres tartáricos se denominan respectivamente caftárico, cutárico y fertárico (Ribéreau-Gayon, 1968). La presencia de ésteres del ácido tartárico y la ausencia de ésteres quínicos son una de las especificidades del género *Vitis* en relación con otras plantas (Souquet et al., 1996).

Los ésteres cinámicos son importantes en los vinos blancos, a pesar de sus bajas concentraciones en las uvas, debido a que son

Tabla 1. Clasificación estructural de los compuestos fenólicos de la uva.

No flavonoides	Estilbenos		Resveratrol piceido
	Acidos fenólicos	Acidos benzoicos	ac. <i>p</i> -hidroxibenzoico ac. protocatéquico ac. vanílico ac. gálico ac. siringico ac. gentísico ac. salicílico
		Acidos cinámicos	ac. <i>p</i> -cumárico ac. cafeico ac. ferúlico
	Flavonoles	(agliconas)	kaempferol quercetina miricetinal isorhamnetina
Flavonoides	Antocianos	Antocianidinas (agluconas)	malvidina delfinidina peonidina petunidina cianidina
	Catequinas		catequina epicatequina galocatequina epigalocatequina
	Proantocianidinas	Procianidinas	derivados de catequina y de epicatequina
		Prodelfinidinas	derivados de galocatequina y de epigalocatequina

los únicos polifenoles que se localizan en la pulpa al mismo tiempo que en los hollejos (Cheynier et al., 1988; Di Stefano et al., 1990). Estos compuestos tienen un papel fundamental en los procesos de oxidación catalizados por polifenoloxidasas, que determinan el pardeamiento de mostos y vinos (Romeyer et al., 1985; Cheynier et al., 1988, 1990 y 1997). Están involucrados también en la formación de fenoles volátiles por la acción de ciertos microorganismos (Chatonnet et al., 1992 y 1993).

Los flavonoles son los principales pigmentos amarillos de las uvas (Glories, 1984). Están presentes en los hollejos, en forma de heterósidos, unidos a glucosa, galactosa, xilosa y arabinosa. De acuerdo con las sustituciones en su molécula, la aglicona se denomina kaempferol, quercetina, miricetina o isorhamnetina (Cheynier & Rigaud, 1986; Price et al., 1995; Downey et al., 2003). Los flavonoles actúan como co-pigmentos de los antocianos en los mostos y los vinos tintos jóvenes (Mirabel et al., 1999; Boulton, 2001).

Los antocianos son los pigmentos más abundantes en la naturaleza y son los responsables de la coloración de las uvas tintas y los vinos tintos jóvenes. En las uvas de *Vitis vinifera*, los antocianos son monoglucósidos de malvidina, delfinidina, peonidina, petunidina o cianidina, según las sustituciones de la molécula. Puede haber también antocianos acilados, en los que la molécula de glucosa está esterificada con un ácido, que puede ser acético, cafeico o *p*-cumárico (Souquet et al., 1996 y 2000). En las especies americanas de *Vitis* y sus híbridos se pueden encontrar también 3,5 diglucósidos (Ribéreau-Gayon, 1968).

Estos compuestos se localizan en los hollejos, salvo en las variedades denominadas "tintoreras", donde también se encuentran en la pulpa. Esta localización determina que sean extraídos durante la maceración y que, en consecuencia, los contenidos de antocianos de los vinos tintos dependan de la composición de la uva y de las condiciones de la vinificación (Di

Stefano et al., 1990; Amrani & Glories, 1994).

Los factores climáticos, como temperatura, luminosidad y disponibilidad hídrica, afectan significativamente la síntesis de antocianos, por lo que sus contenidos en las uvas de un mismo viñedo pueden ser muy diferentes de un año a otro (Cacho et al., 1992; Haselgrove et al., 2000; Ojeda et al., 2002; Castellarin et al., 2007; Tarara et al., 2008). Sin embargo, los perfiles antocianicos (determinados por las relaciones entre las respectivas concentraciones) son relativamente constantes para cada variedad de uva, ya que están condicionados fundamentalmente por los factores genéticos (Roggero et al., 1988; González-SanJosé & Diez, 1993; González-Neves et al., 2007; Ortega-Regules et al., 2008).

Los taninos (también llamados flavanoles) están presentes en la uva en forma monomérica (constituyendo el grupo de las catequinas) y en forma de oligómeros y polímeros (proantocianidinas). Los principales monómeros son (+)-catequina y (-)-epicatequina, que son isómeros entre sí. También son monómeros importantes el galato de epicatequina y la epigallocatequina, en tanto los galatos de catequina y galocatequina se encuentran en bajas concentraciones (Prieur et al., 1994; Moutounet et al., 1996; Souquet et al., 1996; Gagné et al., 2006). La epicatequina es el monómero mayoritario en todas las partes de la baya (Prieur et al., 1994; Souquet et al., 1996 y 2000; Harbertson et al., 2002; Gagné et al., 2006). Entre los polímeros o proantocianidinas se pueden diferenciar las procianidinas, derivadas de la catequina y la epicatequina, y las prodelfinidinas, derivados de galocatequina y epigallocatequina. En la uva, las procianidinas son mucho más abundantes que las prodelfinidinas (Ricardo-da-Silva et al., 1991; Souquet et al., 1996).

Las catequinas y las proantocianidinas de la uva se localizan en las semillas y hollejos (Bourzeix et al., 1986; Ricardo-da-Silva et al., 1992). En los hollejos, estas moléculas pueden estar libres o agrupadas en las vacuolas celulares, asociados con las proteínas de las membranas o ligadas a los polisacáridos de la pared celular (Amrani & Glories, 1994 y 1995; Gagné et al., 2006; Hanlin et al., 2010).

La estructura de los taninos de cada parte de la uva es diferente y, en consecuencia, su impacto sobre las características sensoriales de los vinos puede ser muy distinto. Los taninos de la semilla tienen una mayor proporción de galatos y un grado de polimerización menor que los taninos de hollejos (Ricardo-da-Silva et al., 1991; Moutounet et al., 1996; Souquet et al., 1996). Estas características determinan que los taninos de las semillas tengan una agresividad sensorial (astringencia y amargor) considerablemente mayor (Brossaud et al., 2000; Vidal et al., 2004). Los contenidos de taninos en las semillas son siempre mayores a los de los hollejos (Bourzeix

et al., 1986; Ricardo-da-Silva, 1992; Hanlin et al., 2010). Algunos autores indican que los niveles de proantocianidinas en las uvas pueden ser muy diferentes según las variedades, aunque las relaciones entre los diversos compuestos son poco variables (Bourzeix et al., 1986; Ricardo-da-Silva, 1992). Por el contrario, más recientemente otros autores reportan que los perfiles proantocianidínicos pueden tener diferencias significativas entre variedades (Souquet et al., 1996 y 2000, De Freitas et al., 2000; Gagné et al., 2006).

La evolución de los distintos polifenoles de la uva durante el período de maduración es diversa. La acumulación de antocianos y taninos en los hollejos presenta un máximo próximo a la madurez tecnológica de la uva, al tiempo que se produce una degradación de las membranas celulares que facilita la difusión y solubilización de estos compuestos en condiciones de maceración. Los taninos de las semillas, en cambio, van disminuyendo su extractibilidad durante la maduración, al aumentar su grado de polimerización (Saint-Cricq et al., 1998; Celotti & Carcereri, 2000; Di Stefano et al., 2000).

Potencial polifenólico de la uva

El conocimiento de la composición polifenólica de la uva es esencial, particularmente para la elaboración de vinos tintos, ya que permite definir el tipo de vino a elaborar y optimizar la gestión de las vinificaciones (Saint-Cricq et al., 1998; Glories, 2001; González-Neves et al., 2003, 2004b y 2010b).

Dada la importancia de estos compuestos, se han propuesto numerosos métodos de evaluación del potencial polifenólico de la uva. Más allá de la complejidad y diversidad de los compuestos implicados, se han propuesto índices simples, que procuran estimar algunas características esenciales, como los contenidos de los polifenoles más relevantes desde el punto de vista enológico y la facilidad con la que se extraen de los hollejos y las semillas (Glories, 1999 y 2001; Saint-Cricq et al., 1998; Mattivi et al., 2002). La bibliografía incluye un gran número de estudios sobre este tema, sin que haya unanimidad en los criterios considerados ni en el empleo de índices. En la Tabla 2 se resumen algunos de los métodos más difundidos. Las condiciones de análisis propuestas son muy diversas; en algunos casos se hacen extracciones completas de los polifenoles de la uva (Puissant y Léon, 1967), pero en la mayoría se realizan extracciones parciales en condiciones modelo (Di Stefano & Cravero, 1989; Glories & Augustin, 1993; Lamadon, 1995; Riou y Asselin, 1996; Venencie et al., 1998; Cayla et al., 2002; Mattivi et al., 2002 y 2006; Cagnasso et al., 2003; Jensen et al., 2008; Fragoso-García et al., 2009). Las diferencias más importantes entre los métodos se refieren a las partes de la baya consideradas para el análisis, y a los principales factores que regulan las extracciones, como la

Tabla 2. Métodos de análisis del potencial polifenólico de la uva.

Método	Sustrato	Condiciones de análisis
Puissant y Léon (1967)	Uva entera	Extracciones sucesivas con una solución ácida a 70 °C
Di Stefano y Cravero (1991)	Hollejos	Extracciones con una solución hidroalcohólica acidificada y con una solución de pH 3.2
Glories & Augustin (1993)	Uva entera	Maceraciones de uva triturada, con tampones de pH 3.2 y pH 1
Amrani y Glories (1994)	Hollejos y semillas	Maceraciones en soluciones hidroalcohólicas de pH 3.2
Lamadon (1995)	Uva entera	Maceración de la uva triturada durante dos horas, con adición de etanol y de HCl
Riou y Asselin (1996)	Hollejos	Extracción con solución alcohólica de pH 3.5 y 100 mg/L de SO ₂ a 70°C
I.T.V. Francia (1998)	Uva entera	Maceración de la uva triturada durante una hora, con adición de etanol y de HCl
Venencie <i>et al.</i> (1998)	Hollejos y semillas	Extracción con solución hidroalcohólica de pH 3.6
Mattivi <i>et al.</i> (2002)	Uva entera	Extracción por 5 días con solución hidroalcohólica acidificada con tartárico
Mattivi (2006)	Uva entera	Extracción por 30 minutos con solución hidroalcohólica acidificada con HCl
Fragoso-García <i>et al.</i> (2009)	Uva entera	Extracción por 20 minutos a 40 °C, con solución hidroalcohólica acidificada con tartárico de pH 3.5

duración de las maceraciones, la temperatura, el pH y los solventes utilizados.

Algunos métodos consideran el análisis de los hollejos por separado (Puissant & León, 1967; Di Stefano & Cravero, 1991; Riou & Asselin, 1996), otros los hollejos y las semillas por separado (Amrani & Glories, 1994; Lamadon, 1995; Venencie *et al.*, 1998; Celotti & Carcereri, 2000; Mattivi *et al.*, 2002), en tanto otros emplean las bayas enteras (Glories & Augustin, 1993; Cayla, 2000; Cayla *et al.*, 2002; Mattivi, 2006; Jensen *et al.*, 2008; Fragoso-García *et al.*, 2009).

Los objetivos con los que se han diseñado los distintos métodos son también diversos. Así, se ha procurado realizar una valoración del estado de madurez de la uva (Glories & Augustin, 1993; Lamadon, 1995; Venencie *et al.*, 1998; Saint-Cricq *et al.*, 1998), obtener índices de estimación de la calidad enológica de la materia prima (Mattivi *et al.*, 2002), definir indicadores para la caracterización de distintas variedades de uva (Di Stefano & Cravero, 1991), obtener valores de referencia para mejorar la gestión de la vinificación (Amrani & Glories, 1994; Glories, 1999 y

2001), y proponer modelos para la predicción de las características del vino a partir de los valores determinados para la uva (González-Neves et al., 2004b y 2010b; Cagnasso et al., 2008; Jensen et al., 2008; Kontoudakis et al., 2010).

El método de estimación del potencial polifenólico de la uva más difundido fue propuesto por Glories & Augustin (1993), siendo empleado actualmente por técnicos e investigadores de todo el mundo (Saint-Cricq et al., 1998; González-Neves et al., 2004b y 2010a y b; Romero-Cascales et al., 2005; Cagnasso et al., 2008; Fragoso et al., 2010; Fredes et al., 2010; Kontoudakis et al., 2010). La uva se tritura y se realizan dos extracciones, por maceración en un medio tamponado con soluciones de pH 1 y pH 3.2 respectivamente. Se analizan los polifenoles totales en el extracto de pH 3.2 y los antocianos en ambos extractos. La extracción a pH 1 implica una degradación de las membranas de las células de los hollejos que favorece la liberación, difusión y solubilización de los antocianos, aunque igualmente estos compuestos no son totalmente extraídos de las uvas con esta metodología (Glories & Augustin, 1993; Peyron, 1998; Saint-Cricq et al., 1998). La extracción realizada a pH 3.2 es comparable a la que se realiza en una vinificación en tinto clásica. La diferencia entre las concentraciones de antocianos de ambos extractos sería una indicación del estado de fragilidad de las membranas de las células de los hollejos, y en consecuencia de la extractibilidad de estos compuestos, definiendo el estado de "madurez" (Glories & Augustin, 1993; Saint-Cricq et al., 1998). Algunos autores han trabajado modificando esta segunda extracción, usando un tampón con pH más elevado (3.5 – 3.6), para adaptarla a las condiciones reales de vinificación en sus regiones (Romero-Cascales et al., 2005; Ortega-Regules et al., 2008). Se han propuesto otras variantes al método, como la modificación de los tiempos destinados a la maceración y obtención de los extractos (Cayla, 2000), la preparación del tampón de pH 1 con agregado de SO₂ (Cagnasso et al., 2003) o el empleo de ácido oxálico en lugar de clorhídrico para la preparación de este tampón de pH 1 (Kontoudakis et al., 2010). A su vez, González-Neves et al. (2004b y 2010b) determinaron las proporciones de hollejos y de semillas, a efectos de estimar más adecuadamente la dilución realizada en el procesamiento de la uva y ajustar los cálculos de los distintos índices.

Glories & Augustin (1993) también propusieron una serie de índices complementarios, calculados a partir de las determinaciones de la riqueza polifenólica y de los potenciales en antocianos (Tabla 3). A estos efectos se considera que la fragmentación de las semillas permite una extracción parcial de los taninos que contienen, y que los taninos de los hollejos son extraídos de manera proporcional a los antocianos. Estos autores habían verificado, en las condiciones de

Tabla 3. Índices de estimación del potencial polifenólico de la uva propuestos por Glories & Augustin (1993).

A280	riqueza polifenólica de la uva
ApH1	potencial total en antocianos
ApH3.2	potencial en antocianos extraíbles
EA%	índice de extractibilidad de los antocianos = $[(ApH1 - ApH3.2) / ApH1] \times 100$
dpell	contenido de taninos de hollejos = $(ApH3.2 \times 40) / 1000$
dpell%	proporción de taninos de hollejos = $(dpell / A280) \times 100$
dTpep	contenido de taninos de semillas = $A280 - dpell$
Mp%	índice de madurez de las semillas = $[(A280 - dpell) / A280] \cdot 100$

Burdeos, que la relación entre los antocianos y los taninos extraídos de los hollejos presentaba valores comprendidos entre 30 y 45 para Merlot y Cabernet Franc, y entre 35 y 50 para Cabernet Sauvignon. A fin de modelizar los cálculos se propuso el valor 40 como promedio, pero varios autores señalan que ésta es una aproximación que no refleja adecuadamente las diferencias entre las distintas variedades ni el efecto de las diversas situaciones productivas (Celotti & Carcereri, 2000; Di Stefano et al., 2000; Mattivi et al., 2002).

Como alternativas a Glories & Augustin (1993) se siguen empleado algunos de los métodos propuestos previamente, al tiempo que numerosos métodos nuevos han sido puestos a punto, empleando los anteriores para contrastar su validez (Cayla, 2000; Fragoso-García et al., 2009; Kontoudakis et al., 2010).

Por ejemplo, Mattivi et al. (2002) proponen un método de extracción prolongado, por maceración de las uvas trituradas durante 5 días en una solución hidroalcohólica acidificada con tartárico. De esta manera tratan de estimar la cantidad de antocianos y taninos extraíbles, con el objetivo fundamental de mejorar la gestión de las vinificaciones a partir de los datos de la uva. En contraste, Mattivi (2006) remarca que para tomar una decisión de cosecha, sobre todo en situaciones de clima extremo, se requiere que los antocianos sean medidos con un método rápido y que proporcione resultados inmediatos, para lo cual propone una maceración breve con una solución hidroalcohólica ácida.

Madurez polifenólica

Glories & Augustin (1993) proponen el concepto de "madurez fenólica", relacionando la

evolución de los polifenoles con la maduración de la uva, al evaluar simultáneamente los contenidos y la capacidad de difusión de estos compuestos desde los tejidos vegetales. A su vez, Di Stefano et al. (2000) opinan que la "madurez fenólica" se logra cuando el contenido de antocianos de las uvas está cerca del máximo y la extracción de estas moléculas es máxima. En otros trabajos se denomina "potencial polifenólico" al conjunto de índices determinados para la uva (Glories, 2001; González-Neves et al., 2004b y 2010b), considerando que es difícil definir un estado de "madurez polifenólica".

Glories (1999) indica que la coincidencia entre el máximo de antocianos y la madurez tecnológica (entendida como la relación máxima entre azúcares y acidez) indica una buena adaptación de la variedad al "terruño". Sin embargo, la disminución de las concentraciones de antocianos en las últimas etapas de la maduración ha sido reportada en numerosos trabajos (González-SanJosé et al., 1990; Keller & Hrazdina, 1998; Jordão et al., 1998; Fournand et al., 2006; Ortega-Regules et al., 2008; González-Neves et al., 2010a). En muchos casos, se verificó que esta anticipación del máximo de antocianos con relación a la madurez tecnológica era más notoria en las situaciones de maduración deficiente (González-Neves et al., 2010a). Mattivi (2006) reporta una detención de la acumulación de antocianos y una caída muy fuerte de la concentración de estos compuestos en la fase final de maduración en algunas variedades cultivadas en climas cálidos. Esta disminución de los contenidos de antocianos próxima a la madurez podría estar dada por una preponderancia de las reacciones de degradación con respecto a las de síntesis, debido a la actividad de glucosidasas y peroxidasas en las vacuolas de los hollejos (Keller & Hrazdina, 1998; Mori et al., 2007). En cambio, Fournand et al. (2006) sugieren que la disminución de los antocianos podría estar relacionada con su participación en la formación de pigmentos derivados de estas moléculas.

A su vez, Glories & Augustin (1993) señalan que la diferencia entre las concentraciones de antocianos a pH 1 y a pH 3,2 debería disminuir durante la maduración de la uva, indicando un aumento de la extractibilidad (reflejada en una disminución de los valores del índice EA%). Algunos estudios han mostrado resultados coincidentes con esta afirmación (Glories & Augustin, 1993; Saint-Cricq et al., 1998), pero en muchos casos se han obtenido resultados que no concuerdan con esa tendencia (Celotti & Carcereri, 2000; Di Stefano et al., 2000; González-Neves et al., 2002 y 2010b; Cagnasso et al., 2003).

Algunos autores señalan que la facilidad con la que se extraen los antocianos está relacionada con la degradación progresiva de las estructuras celulares de los hollejos por la actividad de pectinasas endógenas, y que por lo

tanto está relacionada con el grado de madurez de las uvas (Glories & Augustin, 1993; Saint-Cricq et al., 1998). Sin embargo, trabajos recientes relacionan la facilidad de extracción de los antocianos con la composición química de las paredes celulares, indicando que ésta es una característica varietal, poco afectada por las condiciones climáticas (Romero-Cascales et al., 2005; Ortega-Regules et al., 2006). La incidencia primordial del factor varietal sobre los contenidos antocianos y su extractibilidad ha sido señalada en numerosos estudios (González-Neves et al., 2004b; Romero-Cascales et al., 2005; Lovino et al., 2006; Bautista-Ortín et al., 2007; Letaief et al., 2007; Ortega-Regules et al., 2008; Río Segade et al., 2008).

En relación a los taninos, Glories & Augustin (1993) y Saint-Cricq et al. (1998) priorizan la consideración del índice de "madurez de las semillas" (Mp%), que puede expresarse también como la proporción de los taninos de semilla, indicando que sus valores disminuyen a lo largo de la maduración de la uva. Esta tendencia, confirmada en otros trabajos (Saint-Cricq et al., 1998; González-Neves et al., 2010a), puede deberse a una menor solubilización de los taninos de las semillas como consecuencia del aumento en el grado de polimerización de estas moléculas durante la maduración. En varios estudios en los que se empleó el método propuesto por Glories & Augustin (1993) se constató que en el muestreo de cosecha se obtenía una proporción de taninos de hollejos mayor a la de taninos de semillas. Estos resultados no concuerdan con los reportados por los autores que han estudiado más específicamente ambos tipos de taninos, que indican que las uvas de la mayoría de las variedades tienen contenidos de taninos significativamente mayores en las semillas que en los hollejos (Bourzeix et al., 1986; Harberson et al., 2002; Ortega-Regules et al., 2008; Hanlin et al., 2010). Se puede concluir que el método de Glories & Augustin (1993) subestima los contenidos de taninos de semillas y por lo tanto magnifica las proporciones de taninos de hollejos. La forma convencional en que se realizan las estimaciones de los contenidos de taninos de hollejos y semillas (Tabla 3) puede explicar estos inconvenientes (Di Stefano et al., 2000; Mattivi et al., 2002). También puede concluirse que, aunque la estimación de los contenidos reales de taninos en hollejos y semillas no sea adecuada, este método realiza una estimación de la extracción potencial de taninos en la vinificación (González-Neves et al., 2010b).

Valoración del potencial enológico

A pesar de las numerosas críticas que se le han hecho al método de Glories & Augustin (1993), cuestionando sobre todo la validez de los índices como indicadores de madurez de las uvas (Celotti & Carcereri, 2000; Di Stefano et al., 2000; González-Neves et al., 2002), la utilidad

tecnológica de estos índices ha sido demostrada por numerosos autores (Glories, 1999 y 2001; Saint-Cricq et al., 1998; González-Neves et al., 2004b y 2010b; Romero-Cascales et al., 2005; Cagnasso et al., 2008). La estimación del potencial polifenólico de la uva puede interpretarse como una valoración enológica de la uva. Los resultados obtenidos con los diversos métodos de análisis han sido empleados en este sentido por numerosos autores, para diferenciar y caracterizar variedades de uva (Mattivi et al., 2002; González-Neves et al., 2004b y 2010b; Romero-Cascales et al., 2005; Cagnasso et al., 2008; Jensen et al., 2008; Vacca et al., 2009), realizar una comparación entre diversas situaciones de cultivo (González-Neves et al., 2002 y 2010b), o aportar elementos para la caracterización de distintas regiones (Torchio et al., 2010).

Gestión de la vinificación

Las condiciones de la vinificación en tinto (duración de la maceración, intensidad y frecuencia de los remontajes, temperaturas de maceración y de fermentación, contenidos de anhídrido sulfuroso, etc.) deben ser adaptadas en función del tipo de vino buscado y de la composición de la uva. El conocimiento de la riqueza polifenólica de la uva y de la extractibilidad de estos compuestos permite controlar mejor la vinificación, empleando diferentes tecnologías y definiendo las condiciones de la maceración (Glories, 1999 y 2001; Saint-Cricq et al., 1998; Cagnasso et al., 2003; González-Neves et al., 2003 y 2004b; Romero-Cascales et al., 2005). El enólogo puede modificar las condiciones de maceración en función de los valores de EA%, que indican la facilidad de extracción de los antocianos, priorizando la extracción de estos compuestos por medio de operaciones mecánicas (remontajes, bazuqueos) más frecuentes o más intensas al inicio del proceso (Glories, 2001; González-Neves et al., 2003; Ortega-Regules et al., 2008). Como los antocianos son fácilmente solubles en un medio acuoso y los taninos no lo son, todas las operaciones prefermentativas que favorezcan la extracción de componentes de los hollejos sirven para incrementar los contenidos de pigmentos en los mostos sin que haya una extracción excesiva de taninos (Glories, 2001; Sacchi et al., 2005). Otros ejemplos de adaptación de la vinificación según el potencial polifenólico de la uva fueron propuestos por Saint-Cricq et al. (1998) y Glories (2001). Así, con uvas maduras desde el punto de vista tecnológico y polifenólico, que presentan bajos valores de EA% y Mp%, se propone una extracción suave, con remontajes moderados, temperatura de maceración no mayor a 30 °C y un encubado no muy largo. Elevados valores de Mp% corresponden a uvas con muchos taninos de semillas, en cuyo caso deben hacerse remontajes limitados al final de la fermentación, con temperaturas de fin de fermentación y maceración post-fermentativa cercanas a 30 °C,

para favorecer las reacciones de polimerización de los taninos y evitar excesos de astringencia. Valores bajos de Mp% indican uvas con pocos taninos de semillas, que requieren remontajes importantes, sobre todo en final de fermentación, para aportar suficiente estructura al vino.

González-Neves et al. (2003 y 2004b) emplearon los índices del potencial polifenólico de la uva para adaptar las condiciones de vinificación de las principales variedades tintas producidas en Uruguay. La duración del proceso de maceración se definió para cada variedad en función de su riqueza antocianica, su extractabilidad y sus contenidos de taninos en hollejos y semillas. En coincidencia, otros trabajos señalan que estos datos son esenciales para adaptar las condiciones de elaboración en función del estilo del vino deseado (Saint-Cricq et al., 1998; Romero-Cascales et al., 2005; Cagnasso et al., 2008).

En el mismo sentido, Mattivi et al. (2002) indican que la valoración del potencial polifenólico de la uva y el conocimiento de la cinética de extracción de los polifenoles de los hollejos y de las semillas permite describir un modelo general de extracción y valorar la eficiencia del proceso realizado en una vinificación en escala industrial.

Correspondencia entre uva y vino

La bibliografía incluye numerosos estudios en los que se verificó una correspondencia moderada entre la composición polifenólica de la uva y la del vino (Pardo et al., 1999; Cayla, 2000; Cayla et al., 2002; Mattivi et al., 2002; Cagnasso et al., 2003; Celotti et al., 2003; Romero-Cascales et al., 2005), y solamente algunos casos en los que se determinaron muy buenas correlaciones, permitiendo una buena predicción de las características del vino a partir de los índices determinados en la uva (González-Neves et al., 2004b y 2010b; Cagnasso et al., 2008; Kontoudakis et al., 2010).

La relación entre la composición fenólica de la uva y las características cromáticas de los vinos ha sido también estudiada con resultados diversos, sobre todo debido a la multiplicidad de factores que influyen en el color del vino tinto (Pardo et al., 1999; Mattivi et al., 2002; Celotti et al., 2003; González-Neves et al., 2004b y 2010b; Romero-Cascales et al., 2005; Cagnasso et al., 2008; Jensen et al., 2008; Kontoudakis et al., 2010). En general, la composición en pigmentos de los vinos no se corresponde estrictamente con lo determinado en las uvas de origen, ya que hay modificaciones dadas por las diferentes condiciones de maceración y también formación de nuevos pigmentos durante la vinificación. La extracción de los antocianos en la vinificación está condicionada por los contenidos de estos compuestos en las uvas, por la proporción relativa de los hollejos y el jugo, y sobre todo por el estado de degradación de las células de los hollejos en

el momento de elaboración del vino (Glories, 1984; Romero-Cascales et al., 2005; Fulcrand et al., 2006). Esta última propiedad es característica de cada variedad de uva, aunque está condicionada por factores ambientales (Saint-Cricq et al., 1998; Ortega-Regules et al., 2008). La extracción de los taninos está condicionada por la cantidad y calidad de estos compuestos en la uva y por la duración y las condiciones de maceración. La correspondencia entre la fermentación alcohólica y la maceración determina la extracción de taninos, ya que estas moléculas presentan una baja solubilidad en agua y son más solubles en alcohol. A su vez, el contacto con el etanol tendría el efecto de romper las membranas celulares y vacuolares, y las paredes de las células, lo que facilita la liberación de taninos unidos a las proteínas de membrana y a los polisacáridos de la pared (Glories, 1984; Fulcrand et al., 2006).

Las actividades enzimáticas de degradación (oxidación, hidrólisis) de los antocianos y la participación de estos compuestos en reacciones de cicloadición con aldehídos y de condensación con taninos con posterior polimerización, pueden modificar fuertemente la composición de pigmentos de los vinos (Glories, 1984; Cheynier et al., 2006; Fulcrand et al., 2006).

La acidez de los vinos también condiciona la correspondencia entre el potencial antocianico de la uva y el color de los vinos, ya que el pH del medio incide en la expresión de los pigmentos, regulando el equilibrio entre las formas ionizadas y las moléculas no ionizadas de los antocianos (Glories, 1984). Las diferencias de pH también pueden modificar las proporciones de dióxido de azufre en estado molecular, sulfito y bisulfito, haciendo variar la cantidad de antocianos decolorados por este aditivo, así como la velocidad de las reacciones de oxidación de los polifenoles (García-Viguera et al., 1994; Guyot et al., 1995). Para atenuar el impacto de este factor, Jensen et al. (2008) normalizaron el pH de los vinos antes de medir su color, con lo cual obtuvieron una correspondencia muy alta entre las características cromáticas del vino y la composición polifenólica de las uvas.

El fenómeno de la copigmentación puede tener una incidencia importante en el color de los tintos jóvenes, por lo que los niveles de copigmentos también pueden modificar la correspondencia entre la concentración de antocianos y el color de los vinos (Boulton, 2001).

La estabilización tartárica y la fermentación maloláctica pueden modificar fuertemente el color y la composición polifenólica de los vinos tintos (Glories, 1984; Boulton, 2001; Fulcrand et al., 2006).

Tomando en cuenta todo lo señalado, debe considerarse que el momento en el que se realizan los análisis puede afectar fuertemente los resultados, ya que la correspondencia entre la composición de la uva y la del vino va a ser

modificada en función de la edad de los vinos (Glories, 1984; Fulcrand et al., 2006).

González-Neves et al. (2004b y 2010b) encontraron correlaciones muy altas entre los índices polifenólicos de la uva de Glories & Augustin (1993), como la riqueza fenólica o los potenciales en antocianos, y los contenidos de polifenoles totales, antocianos o taninos de los correspondientes vinos. Las correlaciones entre los índices de la uva y el color de los vinos fueron también muy altas, y especialmente las que relacionan la riqueza polifenólica, los potenciales en antocianos o la extractibilidad de éstos, con la intensidad colorante o la luminosidad (L^*) de los vinos. En ambos estudios, las vinificaciones se habían realizado adaptando las condiciones de maceración para cada variedad, en función de los datos de las uvas. González-Neves et al. (2010b) determinaron modelos de regresión lineal múltiple que tuvieron coeficientes más altos que los modelos de regresión simple. Los mejores modelos incluyeron todos los índices fenólicos de la uva. Las características de los vinos que pudieron predecirse con mayor significación estadística fueron la intensidad colorante, la luminosidad, y los contenidos de polifenoles totales y de antocianos.

Estos resultados, así como los verificados por otros autores (Romero-Cascales et al., 2005; Cagnasso et al., 2008; Kontoudakis et al., 2010), confirman la utilidad de estos índices y su valor tecnológico, más allá de las limitaciones oportunamente señaladas.

Referencias

- Adrian, M., Jeandet, P., Breuil, A., Levite, D., Debord, S., Bessis, R. 2000. Assay of resveratrol and derivative stilbenes in wines by direct injection High Performance Liquid Chromatography. *American Journal of Enology and Viticulture* 51(1): 37-41.
- Amrani, K., Glories, Y. 1994. Étude en conditions modèles de l'extractibilité des composés phénoliques des pellicules et des pépins de raisins rouges. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* 28(4): 303-317.
- Amrani, K., Glories, Y. 1995. Tanins et anthocyanes: localisation dans la baie de raisin et mode d'extraction. *Revue Française d'Œnologie* 153: 28-31.
- Bautista-Ortín, A., Fernández-Fernández, J., López-Roca, J., Gómez-Plaza, E. 2007. The effect of grape ripening stage on red wine color. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* 40(1): 15-24.
- Bavaresco, L., Fregoni, M., Trevisan, M., Mattivi, F., Vrhovsek, U., Falchetti, R. 2002. The occurrence of the stilbene piceatannol in grapes. *Vitis* 41(3): 133-136.

- Bavaresco, L., Pezzutto, S., Ragga, A., Ferrari, F., Trevisan, M. 2001. Effect of nitrogen supply on trans-resveratrol concentration in berries of *Vitis vinifera* L.cv. Cabernet Sauvignon. *Vitis* 40(4): 229-230.
- Boulton, R. 2001. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: a critical review. *American Journal of Enology and Viticulture* 52(2): 67-87.
- Bourzeix, M., Weyland, D., Heredia, N. 1986. Etude des catéchines et des procyanidols de la grappe de raisin, du vin et d'autres dérivés de la vigne. *Bulletin de l'O.I.V.* 669-670: 1176-1190.
- Brossaud, F., Cheynier, V., Noble, A. 2001. Bitterness and astringency of grape and wine polyphenols. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 7(1): 33-39.
- Cacho, J., Fernández, P., Ferreira, V., Castells, J. 1992. Evolution of five anthocyanidin-3-glucosides in the skin of the Tempranillo, Moristel and Garnacha grape varieties and influence of climatological variables. *American Journal of Enology and Viticulture* 43(3): 244-248.
- Cagnasso, E., Caudana, E., Rolle, L., Gerbi, V. 2003. Contributo allo studio de la maturità fenolica in uve piemontesi. *Quaderni di Viticoltura ed Enologia della Università di Torino* 26: 61-80.
- Cagnasso, E., Rolle, L., Caudana, A., Gerbi, V. 2008. Relationship between grape phenolic maturity and red wine phenolic composition. *Italian Journal of Food Science* 3(20): 365-380.
- Castellarin, S., Matthews, M., Di Gaspero, G., Gambetta, G. (2007). Water deficits accelerate ripening and induce changes in gene expression regulating flavonoid biosynthesis in grape berries. *Planta* 227: 101-112.
- Cayla, L. 2000. Caractérisation du potentiel polyphénolique des raisins rouges: comparaison de méthodes et réalisation concrète. In: *Mondiviti Bordeaux, Compte-Rendu Technique 2000*. ITV France, Paris, France. p. 95-104.
- Cayla, L., Cottureau, R., Renard, R. 2002. Estimation de la maturité phénolique des raisins rouges para la méthode I.T.V. standard. *Revue Française d'Œnologie* 193: 10-16.
- Celotti, E., Carcereri, G. 2000. Studio della maturità fenolica delle uve rosse per valorizzare l'area viticola dei Colli Berici. *L'Enologo* 4: 79-84.
- Celotti, E., Carcereri, G., Zironi, R. 2003. La "qualità fenolica" dell'uva rossa : valutazione al conferimento e utilizzo del dato. *Quaderni di Viticoltura ed Enologia della Università di Torino* 26: 139-150.
- Chatonnet, P., Dubourdieu, D., Boidron, J., Lavigne, V. 1993. Synthesis of volatile phenols by *Saccaromyces cerevisiae* in wines. *Journal of The Science of Food and Agriculture* 62: 191-202.
- Chatonnet, P., Dubourdieu, D., Boidron, J., Pons, M. 1992. The origin of ethyl-phenols in wines. *Journal of The Science of Food and Agriculture* 60: 165-178.
- Cheynier, V., Dueñas-Paton, M., Salas, E., Maury, C., Souquet, J. M., Sarni-Manchado, P., Fulcrand, H. 2006. Structure and properties of wine pigments and tannins. *American Journal of Enology and Viticulture* 57(2) : 298 – 305.
- Cheynier, V., Hidalgo, I., Souquet, J., Moutounet, M. 1997. Estimation of the oxidative changes in phenolic compounds of Carignane during winemaking. *American Journal of Enology and Viticulture* 48(2): 225-228.
- Cheynier, V., Rigaud, J. 1986. H.P.L.C. separation and characterization of flavonols in the skins of *Vitis vinifera* var. Cinsault. *American Journal of Enology and Viticulture* 37(4): 248-252.
- Cheynier, V., Rigaud, J., Souquet, J., Barillère, J., Moutounet, M. 1988. Effect of pomace contact and hyperoxidation on the phenolic composition and quality of Grenache and Chardonnay wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 40(1): 36-42.
- Cheynier, V., Rigaud, J., Souquet, J., Barillère, J., Moutounet, M. 1990. Must browning in relation to the behavior of phenolic compounds during oxidation. *American Journal of Enology and Viticulture* 41(4): 346-349.
- De Freitas, V., Glories, Y., Monique, A. 2000. Developmental changes of procyanidins in grapes of red *Vitis vinifera* varieties and their composition in respective wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 51(4): 397- 403.
- Di Stefano, R. 1996. Metodi chimici nella caratterizzazione varietale. *Rivista di Viticoltura ed Enologia* 1: 51-56.
- Di Stefano, R., Borsa, D., Bosso, A., García, E. 2000. Sul significato e sui metodi di determinazione dello stato di maturità dei polifenoli. *L'Enologo* 12 : 73-76.
- Di Stefano, R., Cravero, M. 1989. I composti fenolici e la natura del colore dei vini rossi. *L'Enotecnico* 5: 81-87.
- Di Stefano, R., Cravero, M. 1991. Metodi per lo studio dei polifenoli dell'uva. *Rivista di Viticoltura ed Enologia* 2: 37-45.
- Di Stefano, R., Cravero, M., Guidoni, S. 1990. I composti fenolici dell'uva. Estrazione dei composti fenolici dalle parti solide dell'uva durante la fermentazione. *Vini d'Italia* 32(1): 15-22.

- DiStefano, R., Moriondo, G., Borsa, D., Gentilini, N., Foti, S. 1994. Influenza di fattori climatici e colturali sul profilo antocianico varietale. *L'Enotecnico* 30(4): 73-77.
- 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* 57(3) : 257-268.
- Downey, M., Harvey, J., Robinson, S. 2003. Synthesis of flavonols and expression of flavonol synthase genes in the developing grape berries of Shiraz and Chardonnay (*Vitis vinifera* L.). *Australian Journal of Grape and Wine Research* 9: 110-121.
- Fournand, D., Vicens, A., Sihoum, L., Souquet, J., Moutounet, M., Cheynier, V. 2006. Accumulation and extractability of grape skin tannins and anthocyanins at different advanced physiological stages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54: 7331-7338
- Fragoso-García, S., Mestres-Sole, M., Busto-Busto, O., Guasch-Torres, J. (2009). Estudio y optimización de un método analítico para la estimación de los parámetros de madurez fenólica. *Revista Enólogos* 58: 38-43.
- Fredes, C., Von Bennewitz, E., Holzapfel, E., Saavedra, F. 2010. Relation between seed appearance and phenolic maturity: A case study using grapes cv. Carménère. *Chilean Journal of Agricultural Research* 70(3): 381-389.
- Fulcrand, H., Dueñas, M., Salas, E., Cheynier, V. 2006. Phenolic reactions during winemaking and aging. *American Journal of Enology and Viticulture* 57(3) : 289-297.
- García-Viguera, C., Bridle, P., Bakker, J. 1994. The effect of pH on the formation of coloured compounds in model solutions containing anthocyanins, catechin and acetaldehyde. *Vitis* 33: 37-40.
- Gagné, S., Saucier, C., Gény, L. 2006. Composition and cellular localization of tannins in Cabernet Sauvignon skins during growth. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54: 9465-9471.
- Glories, Y. 1984. La couleur des vins rouges. Ire. Partie: les équilibres des anthocyanes et des tanins. *Connaissance de la Vigne et du Vin* 18(3): 195-217.
- Glories, Y. 1999. La maturità fenólica delle uve: primo parámetro da controllare per una corretta vinificazione in rosso. *Vignevini* 3: 46-50.
- Glories, Y. 2001. Caractérisation du potentiel phénolique: adaptation de la vinification. *Progrès Agricole et Viticole* 118(15/16): 347-350.
- Glories, Y., Augustin, M. 1993. Maturité phénolique du raisin, conséquences technologiques: application aux millésimes 1991 et 1992. In: *Compte Rendu Colloque Journée Technique CIVB*. Bordeaux, France. p. 56-61.
- González-Neves, G., Barreiro, L., Gil, G., Franco, J., Ferrer, M., Carbonneau, A., Moutounet, M. 2004a. Anthocyanic composition of Tannat grapes from the South region of Uruguay. *Analytica Chimica Acta* 513(1): 197-202.
- González-Neves, G., Charamelo, D., Balado, J., Barreiro, L., Bochicchio, R., Gatto, G., Gil, G., Tessore, A., Carbonneau, A., Moutounet, M. 2004b. Phenolic potential of Tannat, Cabernet-Sauvignon and Merlot grapes and their correspondence with wine composition. *Analytica Chimica Acta* 513(1): 191-196.
- González-Neves, G., Ferrer, M., Carbonneau, A., Moutounet, A. 2003. Adaptación de la vinificación en tinto en función del potencial polifenólico de las uvas. Experiencias realizadas en la vendimia 2001. *Agrociencia* VII(1): 59-67.
- González-Neves, G., Ferrer, M., Gil, G., Charamelo, D., Balado, J., Bochicchio, R., Gatto, G., Tessore, A. 2010a. Estudio plurianual del potencial polifenólico de uvas Tannat en el sur de Uruguay. *Agrociencia* 14(2): 10-21.
- González-Neves, G., Franco, J., Barreiro, L., Gil, G., Moutounet, M., Carbonneau, A. 2007. Varietal differentiation of Tannat, Cabernet-Sauvignon and Merlot grapes and wines according to their anthocyanic composition. *European Food Research and Technology* 225(1): 111-117.
- González-Neves, G., Gil, G., Ferrer, M. 2002. Effect of different vineyard treatments on the phenolic contents in Tannat (*Vitis vinifera* L.) grapes and their respective wines. *Food Science and Technology International* 8(5): 315-317.
- González-Neves, G., Gil, G., Ferrer, M., Charamelo, D., Balado, J., Bochicchio, R., Gatto, G., Tessore, A. 2010b. Prediction of the color and polyphenolic composition of the young red wines from the phenolic potential of the grapes. *International Journal of Food Science and Technology* 45(9): 1843-1851.
- González-SanJosé, M. L., Barrón, L., Diez, C. 1990. Evolution of anthocyanins during maturation of Tempranillo grape variety (*Vitis vinifera*) using polynomial regression models. *Journal of The Science of Food and Agriculture* 51: 337-343.
- González-SanJosé, M. L., Diez, C. 1993. Caracterización varietal en función de la composición antocianica de la uva: análisis discriminante. *Agrochimica* 37(1-2): 86-92.
- Guyot, S., Cheynier, V., Souquet, J., Moutounet, M. 1995. Influence of pH on the enzymatic oxidation of (+) catechin in model systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43: 2458-2462.

- Hanlin, R., Hrmova, M., Harbertson, J., Downey, M. 2010. Review : Condensed tannin and grape cell wall interactions and their impact on tannin extractability into wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 16 : 173-188.
- Harbertson, J., Kennedy, J., Adams, D. 2002. Tannin in skins and seeds of Cabernet-Sauvignon, Syrah, and Pinot Noir berries during ripening. *American Journal of Enology and Viticulture* 53(1): 54-59.
- Haselgrove, L., Botting, D., Van Heeswijck, R., Hoj, P., Dry, P., Ford, C., Iland, P. 2000. Canopy microclimate and berry composition: the effect of bunch exposure on the phenolic composition of *Vitis vinifera* L cv. Shiraz grape berries. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 6: 141-149.
- Jackson, D., Lombard, P. 1993. Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality. A review. *American Journal of Enology and Viticulture* 44: 409-430.
- Jeandet, P., Bessis, R., Gautheron, B. 1991. The production of resveratrol (3,5,4-trihydroxystilbene) by grape berries in different development stages. *American Journal of Enology and Viticulture* 42(1): 41-46.
- Jeandet, P., Bessis, R., Sbaghi, M., Meunier, P., Trollat, P. 1995. Resveratrol content of wines of different ages: relationship with fungal diseases pressure in the vineyard. *American Journal of Enology and Viticulture* 46(1): 1-4.
- Jensen, J., Demiray, S., Egebo, M., Meyer, A. 2008. Prediction of wine color attributes from the phenolic profiles of red grapes (*Vitis vinifera*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56: 1105-1115.
- Jordão, A., Ricardo-da-Silva, J., Laureano, O. 1998. Evolution of anthocyanins during grape maturation of two varieties (*Vitis vinifera* L.) Castelao Francês and Touriga Francesa. *Vitis* 37(2): 93-94.
- Keller, M., Hrazdina, G. 1998. Interaction of nitrogen availability during bloom and light intensity during veraison. II. Effects on anthocyanin and phenolic development during grape ripening. *American Journal of Enology and Viticulture* 49(3): 341-349.
- Kontoudakis, N., Esteruelas, M., Fort, F., Canals, J., Zamora, F. 2010. Comparison of methods for estimating phenolic maturity in grapes : correlation between predicted and obtained parameters. *Analytica Chimica Acta* 660: 127-133.
- Lamadon, F. 1995. Protocole pour l'évaluation de la richesse polyphénolique des raisins. *Revue Française d'Œnologie* 76 : 37-38.
- Letaief, H., Rolle, L., Zeppa, G., Oriols, I., Gerbi, V. 2007. Phenolic characterization of grapevine cultivars from Galicia (Spain): Brancellao, Merenzao and Mencía (*Vitis vinifera* L.). *Italian Journal of Food Science* 19(1): 101-109.
- Lovino, R., Baiano, A., Pati, S., Faccia, M., Corta, G. 2006. Phenolic composition of red grapes grown in southern Italy. *Italian Journal of Food Science* 18(2): 177-186.
- Mattivi, F. 2006. Gli indici di maturazione delle uve e la loro importanza. *Quaderni di Viticoltura ed Enologia della Università di Torino* 28: 27-40.
- Mattivi, F., Prast, A., Nicolini, G., Valenti, L. 2002. Validazione di un nuovo metodo per la misura del potenziale polifenolico delle uve rosse e discussione del suo campo di applicazione in enologia. *Rivista di Viticoltura ed Enologia* 2/3: 55-74.
- Mirabel, M., Saucier, C., Guerra, C., Glories, Y. 1999. Copigmentation in model wine solutions: occurrence and relation to wine aging. *American Journal of Enology and Viticulture* 50(2): 211-218.
- Mori, K., Goto-Yamamoto, N., Kitayama, M. and Hashizume, K. 2007. Loss of anthocyanins in red-wine grape under high temperature. *Journal of Experimental Botany* 58(8): 1935-1945.
- Moutounet, M., Rigaud, J., Souquet, J., Cheyrier, V. 1996. Caractérisation structurale des tanins de la baie de raisin. Quelques exemples de l'incidence du cépage, du terroir et du mode de conduite de la vigne. *Bulletin de l'O.I.V.* 783/784: 433-443.
- Ojeda, H., Andary, C., Kraeva, E., Carbonneau, A., Deloire, A. 2002. Influence of pre-and postveraison water deficit on synthesis and concentration of skin phenolic compounds during berry growth of *Vitis vinifera* cv. Shiraz. *American Journal of Enology and Viticulture* 53(4): 261-267.
- Ortega-Regules, A., Romero-Cascales, J., Ros García, J., Bautista-Ortín, A., López-Roca, M., Fernández-Fernández, J. and Gómez-Plaza, E. 2008. Anthocyanins and tannins in four grape varieties (*Vitis vinifera* L.). Evolution of their content and extractability. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* 42(3): 147-156.
- Ortega-Regules, A., Romero-Cascales, I., Ros, J., López, J., Gómez, E. 2006. A first approach towards the relationship between grape skin cell-wall composition and anthocyanin extractability. *Analytica Chimica Acta* 563: 26-32.
- Pardo, F., Garijo, J., Alonso, G., Salinas, M. 1999. Valoración del potencial polifenólico en uvas Monastrell. Predicción del contenido polifenólico de los vinos obtenidos. *Viticultura/Enología Profesional* 61: 57-66.
- Peyron, D. 1998. Le potentiel polyphénolique du Pinot Noir. *Revue Française d'Œnologie* 170: 42-45.

- Prieur, C., Rigaud, J., Cheynier, V., Moutounet, M. 1994. Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds. *Phytochemistry* 36(3): 781-784.
- Price, S., Breen, P., Valladao, M., Watson, T. 1995. Cluster sun exposure and quercetin in Pinot Noir grapes and wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 46(2): 187-194.
- Puissant, A. et Léon, H. 1967. La matière colorante des grains de raisins de certains cépages cultivés en Anjou en 1965. *Annals de Technologie Agricole* 16(3) : 217-225.
- Ribéreau-Gayon, P. 1968. *Les composés phénoliques des végétaux*. Ed. Dunod, Paris, France, 254 p.
- Ricardo-da-Silva, J., Rigaud, J., Cheynier, C., Cheminat, A., Moutounet, M. 1991. Procyanidin dimers and trimers from grape seeds. *Phytochemistry* 30(4): 1259-1264.
- Ricardo-da-Silva, J., Rosec, J., Bourzeix, M., Mourgues, J., Moutounet, M. 1992. Dimer and trimer procyanidins in Carignan and Mouvèdre grapes and red wines. *Vitis* 31: 55-63.
- Rio Segade, S., Soto, E., Díaz, E. 2008. Influence of ripeness grade on accumulation and extractability of grape skin anthocyanins in different cultivars. *Journal of Food Composition and Analysis* 21: 599-607.
- Riou, V., Asselin, C. 1996. Potentiel polyphénolique disponible du raisin. Estimation rapide par extraction partielle à chaud. *Progrès Agricole et Viticole* 113(18): 382-384.
- Roggero, J., Larice, J., Rocheville-Divorne, C., Archier, P., Coen, S. 1988. Composition anthocyanique des cépages. I. Essai de classification par Analyse en Composantes Principales et par Analyse Factorielle Discriminante. *Revue Française d'Œnologie* 112: 41-48.
- Romero-Cascales, I., Ortega-Regules, A., López-Roca, J., Fernández-Fernández, J., Gómez-Plaza, E. 2005. Differences in anthocyanin extractability from grapes to wines according to variety. *American Journal of Enology and Viticulture* 56(3): 212-219.
- Romeyer, F., Sapis, J., Macheix, J. 1985. Hidroxicinnamic esters and browning potential in mature berries of some grape varieties. *Journal of The Science of Food and Agriculture* 36: 728-732.
- Sacchi, K., Bisson, L. and Adams, D. 2005. A review of the effect of winemaking techniques on phenolic extraction in red wines. *American Journal of Enology and Viticulture* 56(3): 197-206.
- Saint-Cricq, N., Vivas, N., Glories, Y. 1998. Maturité phénolique: définition et contrôle. *Revue Française d'Œnologie* 173: 22-25.
- Souquet, J., Cheynier, V., Sarni-Manchado, P., Moutounet, M. 1996. Les composés phénoliques du raisin. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* N° HS(33): 99-107.
- Souquet, J., Cheynier, V., Moutounet, M. 2000. Composition en tanins de différents cépages. *Œnologie* 99. Coord. A. Lonvaud-Funel. Editions Tec & Doc. Paris.
- Tarara, J., Jungimin, L., Spayd, S., Carolyn, F. 2008. Berry temperature and solar radiation alter acylation, proportion, and concentration of anthocyanin in Merlot grapes. *American Journal of Enology and Viticulture* 59(3): 235-247.
- Tian, L., Pang, Y., Dixon, R. 2008. Biosynthesis and genetic engineering of proanthocyanidins and (iso)flavonoids. *Phytochemical Reviews* 7: 445-465.
- Torchio, F., Cagnasso, E., Gerbi, V., Rolle, L. 2010. Mechanical properties, phenolic composition and extractability indices of Barbera grapes of different soluble solids contents from several growing areas. *Analytica Chimica Acta* 660: 183-189.
- Vacca, V., Del Caro, A., Milella, G., Nieddu, G. 2009. Preliminary characterisation of Sardinian red grape cultivars (*Vitis vinifera* L.) according to their phenolic potential. *South African Journal of Enology and Viticulture* (30)2: 93-100.
- Venencie, C., Videau, B., Michel, D. 1998. Contrôle maturité: analyse des pellicules ou des baies entières? *Revue Française d'Œnologie* 169: 13-15.
- Vidal, S., Francis, L., Noble, A., Kwiatkowski, M., Cheynier, V., Waters, E. 2004. Taste and mouth-feel properties of different types of tannin-like polyphenolic compounds and anthocyanins in wine. *Analytica Chimica Acta* 513(1): 57-66.