

CARACTERIZACIÓN QUIMIOTAXONOMICA DE LA *VITIS VINIFERA* L. VAR. 'TANNAT'. IMPORTANCIA DE LAS FRACCIONES GLICOSIDADAS EN LA UVA Y EL VINO

Laura Fariña^{1,2*}, *Francisco Carrau*¹, *Eduardo Boido*¹, *Edgardo Disegna*³, *Karina Medina*¹, *Adriana Lloret*^{1,2}, *Daniel Lorenzo*^{1,2}, *Giuseppe Versini*⁴, *Eduardo Dellacassa*²

¹Sección Enología, Facultad de Química. Gral. Flores 2124. 11800-Montevideo, Uruguay. *Correpondencia a: *Laura Fariña*, Tel. 00598 2 9244068. Fax 00598 2 9241906. E-mail: *lfarina@bilbo.edu.uy*

²Cátedra de Farmacognosia y Productos Naturales, Facultad de Química. Gral. Flores 2124. 11800-Montevideo, Uruguay.

³Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria (INIA), Estación INIA-Las Brujas, Ruta 48, Km 10, Rincón del Colorado, Canelones, Uruguay.

⁴Laboratorio Analisi e Ricerche, Centro Sperimentale, Istituto Agrario di San Michele all'Adige, Via E. Mach 1, 38010-San Michele all'Adige, Italia.

RESUMEN

La calidad de la uva, y por tanto del vino, es el resultado de la interacción de numerosos factores que involucran aspectos biológicos, físicos, climáticos y culturales; lo que indica la importancia del manejo del viñedo. En este trabajo, se demuestra la capacidad de la metodología analítica, en particular cromatográfica y espectroscópica, como herramienta para la investigación enológica capaz de predecir, controlar y mejorar algunos aspectos vinculados con la calidad de los vinos y su planificación desde el manejo del viñedo. Se muestran ejemplos de procesos de extracción y análisis selectivos para agliconas volátiles presentes en la uva en forma glicosidada (potencial aromático). Se destaca la importancia de los C₁₅-norisoprenoides en la uva de *Vitis vinifera* cv. Tannat (3-hidroxi-b-damascona, 3-oxo-a-ionol, 4-oxo-b-ionol, 4-oxo-7,8-dihidro-b-ionol, 3-oxo-7,8-dihidro-a-ionol y vomifoliol).

Palabras claves: glicósidos, *Vitis vinifera* var. Tannat, aroma, color

INTRODUCCIÓN

A diferencia de otras frutas, la uva es un fruto poco aromático. En efecto, entre las diferentes variedades de *Vitis vinifera* sólo las uvas Moscato y las del grupo del Cabernet Sauvignon presentan una tipicidad particular que luego se encuentra en los vinos. La mayoría de las variedades resultan poco interesantes por su aroma, pero entre ellas están las que permiten elaborar vinos en los cuales la particularidad de su aroma juega un papel destacado (ej. Syrah). Estas notas aromáticas se desarrollan en el transcurso del envejecimiento y provienen de precursores no aromáticos propios de la cepa. En este sentido, el potencial aromático de las uvas está determinado por la presencia de los siguientes compuestos:

- componentes volátiles ligados a la tipicidad aromática de la cepa, los cuales pertenecen a dos grupos químicos: terpenos (característicos de los Moscatos) y pirazinas (características del Cabernet Sauvignon)
- componentes que, actuando como precursores, aportan al vino una tipicidad de origen varietal. Estos pueden ser clasificados en diversas categorías de compuestos cuyo conocimiento se encuentra en etapa de desarrollo: derivados de carotenoides (particularmente C₁₅-norisoprenoides), compuestos volátiles de origen fenólico y sustancias glicosidadas. Estos componentes están relacionados con las cepas productoras de vinos de calidad superior y por lo tanto de mayor interés.

La calidad de la uva, y por tanto del vino, es el resultado de la interacción de numerosos factores que involucran aspectos biológicos (variedad, clon, porta injerto, estado sanitario), físicos (tipo de suelo y su manejo, etc.), climáticos (temperatura, pluviometría, luz) y culturales (conducción, poda, manejo de la vegetación, densidad de plantación, fertilización); lo que indica la importancia del manejo del viñedo. Entre los componentes responsables del aroma de un vino que pueden ser condicionados desde la uva y por lo tanto dependen del manejo del viñedo, destaca el interés sobre las formas glicosidadas (D-glucósidos y diglicósidos). En general, los componentes responsables del aroma se encuentran conjugados en primer lugar a glucosa como b-D-glucopiranosídeos o formando disacáridos más complejos con glucosa, la que se conjuga con una segunda unidad de a-L-arabinofuranosa, a-L-ramnopiranososa o b-D-apiofuranosa. Teniendo en cuenta la diversidad de agliconas posibles, se entiende que se pueda obtener un número enorme de compuestos. En la mayor parte de las variedades esta fracción no está aún bien estudiada, mientras que en otras variedades aún no se ha estudiado. Estas sustancias representan en la uva un potencial de aroma ligado muy importante, que es función de la cepa y que están prontos a liberar la aglicona responsable del aroma en el vino.

El hecho de que no se encuentren trabajos previos sobre el perfil aromático de la *Vitis vinifera* L. cv. Tannat, unido a la necesidad de desarrollar un proceso de reconversión del sector vitivinícola uruguayo hacia vinos varietales con cierta tipicidad local, determinan que el trabajo de investigación sobre esta variedad presente un interés y originalidad académica adicionales. En este trabajo, se presentan los primeros resultados obtenidos para la caracterización taxonómica de la variedad Tannat a partir del estudio de la composición aromática glicosidada de la uva.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestreo de uva en el viñedo. El protocolo de muestreo seleccionado corresponde al desarrollado por P. Iland (Department of Horticulture, Viticulture and Oenology, University of Adelaide-Australia) 2. En todos los casos las muestras obtenidas se almacenaron en freezer (-30°C) hasta su utilización.

Análisis de la uva

Análisis de componentes aromáticos. Los componentes aromáticos libres y glicosidados presentes en la uva se obtuvieron por extracción con solventes a partir de cáscaras y pulpa y fraccionamiento posterior por SPE (fase estireno-divinilbenceno) 3. La fracción glicosidada se deja reaccionar con enzimas b-glucosidasas, se agrega un estándar interno (*n*-heptanol) y se extraen los compuestos aromáticos liberados. La composición se analizó por HRGC utilizando estándares e índices de retención lineal, así como por GC-MS/SIM con bases de datos propias y comerciales. Los resultados se evaluaron mediante paquetes de tratamiento de datos que aseguren validez estadística a los resultados 3.

Terpenos		Derivados del shikímato	
7 óxido <i>trans</i> -furánico de linalol	3.00 ± 0.45	17 alcohol bencílico	28.63 ± 6.74
8 a óxido <i>cis</i> -furánico de linalol	5.05 ± 0.75	18 β-feniletanol	23.21 ± 5.48
9 linalol	0.75 ± 0.39	22 4-vinilguaiaacol	7.95 ± 4.09
10 α-terpineol	1.68 ± 0.21	2-(4-hidroxy-3-metoxifenil) etanol	3.31 ± 0.45
11 óxido <i>trans</i> -piránico de linalol	4.00 ± 0.79	3,4,5-trimetoxifenol	1.85 ± 0.33
12 óxido <i>cis</i> -piránico de linalol	8.92 ± 1.36	C13-norisoprenoides	
14 nerol	1.00 ± 0.22	33 3-hidroxi-β-damascona	3.53 ± 1.08
16 geraniol	3.40 ± 1.75	35 3-oxo-α-ionol	34.57 ± 11.6
Compuestos C6		36 4-oxo-β-ionol	3.52 ± 1.29
4 1-hexanol	4.97 ± 0.92	37 4-oxo-7,8-dihidro-β-ionol	6.71 ± 3.18
5 <i>cis</i> -3-hexen-1-ol	1.96 ± 0.36	38 3-oxo-7,8-dihidro-α-ionol	18.06 ± 5.29
6 <i>trans</i> -2-hexen-1-ol	0.48 ± 0.11	45 vomifoliol	11.92 ± 0.79

Tabla 1. Principales agliconas identificadas y cuantificadas por GC-MS en uva de *Vitis vinifera* L. cv. Tannat. Valores medios y desviación de la media (mg/kg equivalentes de *n*-heptanol).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran las agliconas volátiles más relevantes, extraídas e identificadas en uva Tannat perteneciente a los muestreos realizados durante la vendimia 2001-2002, y su rango de concentración en mg/kg.

Se observa la presencia de monoterpenoles entre los que se destacan las formas furánicas y piránicas de los óxidos del linalol, el α-terpineol, nerol y geraniol. Todos estos componentes importantes desde el punto de vista aromático. También se encontró una presencia remarcable de C₁₃-norisoprenoides cuando se compararon los espectros de MS con datos recientes reportados en la literatura, en particular 3-hidroxi-β-damascona, 3-oxo-α-ionol, 4-oxo-β-ionol, 4-oxo-7,8-dihidro-β-ionol, 3-oxo-7,8-dihidro-α-ionol y vomifoliol. Algunos de estos componentes se han reportado a partir de heterósidos presentes en otras variedades en otras variedades 4. En particular, la presencia de 3-hidroxi-β-damascona es importante por su papel como precursor de β-damasconone 5 la que desarrolla un potente aroma y sabor a rosa (umbral de percepción en agua, 0.009 ppb). La presencia de derivados del 4-oxo-ionol, presentes en otras variedades 4, es interesante porque teóricamente estos compuestos no derivarían biosintéticamente de las xantofilas, sino del β-caroteno por oxidación alílica. En particular, el 4-oxo-7,8-dihidro-β-ionol podría ser el precursor de formas isoméricas de megastigma-5,8-dien-4-onas, componentes presentes en plantas del género *Osmantus*, fruta de la pasión y tabaco, cuyas notas aromáticas son deseables en vinos del perfil del Tannat.

Entre los compuestos derivados del shikímico, las mayores concentraciones encontradas correspondieron al alcohol bencílico y al alcohol β-feniletílico.

En conclusión, se dispone de resultados primarios para el estudio de la composición aromática glicosidada de la uva proveniente de la variedad Tannat, sobre la que no se dispone de datos previos, a la vez que se muestra la utilidad de la estrategia analítica propuesta. Por otra parte, los resultados demuestran, por comparación del comportamiento reportado para otras variedades de *Vitis vinifera*, que es posible definir un perfil de composición y relaciones entre componentes que son característicos de la variedad Tannat y que permitirían disponer de elementos quimiotaxonómicos diferenciales para esta variedad. Este comportamiento debe ser profundizado en la medida de que este tipo de argumentos podría representar un elemento definitivo para el manejo de vinos varietales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto Nacional de Investigación Agropecuaria (INIA-FPTA n°125, INIA-LIA n°055), al Consejo Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT, Proyecto 5058) y a la Comisión Sectorial de Investigación Científica de la Universidad de la República del Uruguay (proyectos de iniciación a la investigación) por la financiación que ha hecho posible su trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Carrau, F. *The emergence of a new Uruguayan wine industry*. J. Wine Research 1997; 8: 179-185.
2. P. Iland. *Techniques for Chemical Analysis and Stability Tests of Grape Juice and Wine*. Ed. P. Iland Wine Promotions, 1993.
3. Boido E., Lloret A., Medina K., Carrau F., Dellacassa E. *Effect of b-glycosidase activity of Oenococcus oeni on the glycosylated flavor precursors of Tannat wine during malolactic fermentation*. J. Agric. Food Chem. 2002; 50: 2344-2349.
4. Williams P.J., Sefton M.A., Francis I.L. *Glycosidic precursors of varietal grape and wine flavor*. In: Flavor precursors: thermal and enzymatic conversions. R. Theranishi, G.R. Takeoka, M. Güntert Eds. ACS Symp. Ser. 490, Amer. Chem. Soc., Washington DC, 1992; p 74-86.
5. Badersneider B., Skourounounis G., Winterhalter P. *Glucosidic precursors of β-damasconone in Riesling wine*. In: Flavour perception - Aroma evaluation. H.P. Krause, M. Rothe Eds. Proceed. 5th Wartburg Aroma Symposium, Eisenach, Universität Potsdam, 1997; p 473-476.