

INFLUENCIA DEL MOMENTO DE ADICIÓN DEL TANINO ENOLÓGICO DURANTE LA VINIFICACIÓN EN LA COMPOSICIÓN FENÓLICA DEL VINO

Bautista-Ortín, A.B.; Cuenca-Tauste, E.; Jiménez-Martínez, M.D.; Martínez-Sánchez, M.D.; Hernández-Macanás, C.; Gómez-Plaza, E.

Departamento de Tecnología de Alimentos, Nutrición y Bromatología, Facultad de Veterinaria, Universidad de Murcia, Campus de Espinardo, 30071, Murcia.

RESUMEN

Las proantocianidinas o taninos condensados, junto con los antocianos, son los compuestos responsables de la calidad de los vinos tintos.

En ocasiones, en bodega, en función de la composición polifenólica de la uva de partida es necesario recurrir a la adición de taninos enológicos de tipo proantocianidínico al vino para favorecer la estabilidad de los antocianos, y, por tanto, el color del vino tinto, y también para incrementar las sensaciones de cuerpo y estructura. Las diferentes casas comerciales suelen aconsejar adicionarlos al vino al inicio del proceso de maceración, pero esta forma de adición no tiene en cuenta la existencia de altos contenidos de paredes celulares en el mosto-vino y su gran capacidad para interactuar con los taninos, retirándolos del medio, no siendo, quizás, este el mejor momento para adicionar estos productos enológicos.

Por ello, para verificar cual es el mejor momento para adicionar estos preparados comerciales durante el proceso de vinificación, en este trabajo se aplicó un tanino enológico de tipo proantocianidínico y procedente de la semilla de la uva en el momento del estrujado (donde el contenido de paredes celulares en suspensión es alto), como aconsejan las casas comerciales y tras el descube (donde la cantidad de paredes celulares en suspensión es mucho menor) a una vinificación llevada a cabo con uva de variedad Monastrell. Los resultados mostraron que la adición del tanino enológico al vino produjo un incremento en la composición fenólica y una mejora en las características cromáticas, especialmente cuando éste se aplicó después del descube.

Palabras clave: vino, color, compuestos fenólicos, taninos enológicos.

SUMMARY

The proanthocyanidins or condensed tannins, together with the anthocyanins, are the compounds responsible in red wine quality.

In the winery, sometimes, and depending on the polyphenolic composition of the grape, it is necessary the addition of proanthocyanidin-type oenological tannins to wine to promote the anthocyanin stability and the color of red wine, as well as to increase the sensations of body and structure. The different commercial companies often suggest the addition of these products to the wine at the beginning of the maceration process (after grape crushing), but this moment of addition does not take into account the existence of high content of cell walls in the medium and their great capacity to interact with tannins, removing them from must-wine. Therefore, the beginning of the maceration step maybe is not the best moment of application of these commercial products.

Therefore, to verify the best moment for the addition of these commercial products during the vinification process of Monastrell grapes, a proanthocyanidin-type oenological tannin extracted from grape seeds was applied at the moment of crushing (when there is a high content of cell wall material in suspension in the medium which could interact with the added tannins) and after the end of the maceration process and racking (where the amount of cell walls in much lower in the medium). The results showed that the addition of oenological tannin to wine produced an increase in the phenolic composition and an improvement in the chromatic characteristics, especially when it was applied after the racking process.

Key words: wine, color, phenolic compounds, oenological tannins.

INTRODUCCIÓN

Las proantocianidinas o taninos condensados, junto con los antocianos, son los compuestos responsables de las características organolépticas de los vinos tintos, tales como el color, cuerpo, astringencia y amargor, influyendo por tanto en la calidad de los vinos.

En la uva, los taninos se encuentran localizados en el hollejo y las semillas, mientras que los antocianos solo son encontrados en el hollejo. Estos compuestos pasan al mosto-vino durante la etapa de maceración. Los taninos del hollejo son extraídos juntos con los antocianos desde el inicio de la maceración, aunque su transferencia al mosto-vino se extiende mucho más en el tiempo, mientras que los taninos de las semillas difunden más lentamente, y su extracción se acelera cuando hay etanol en el medio (Hernández-Jiménez et al., 2012).

Varios estudios han demostrado que al vino sólo se transfiere una parte de los compuestos fenólicos presentes en las uvas (Busse-Valverde et al., 2010). Estas bajas concentraciones de taninos en los vinos pueden ser debidas a que una parte de los taninos extraídos del hollejo y de las semillas pueden unirse a los polisacáridos de las paredes celulares de la uva, las cuales se encuentran en cantidades significativas en el mosto estrujado. Diversos experimentos modelo han verificado que el material de pared celular, especialmente el derivado de la pulpa, puede eliminar una proporción significativa de taninos durante la vinificación (Bindon et al., 2010; Bautista-Ortín et al., 2014, 2015). Así, los taninos ya extraídos que son adsorbidos por las paredes celulares presentes en el mosto serían eliminados y no pasarían al vino. Por tanto, la pared celular y su interacción con los taninos tienen un papel determinante en la cantidad final de estos compuestos en el vino.

Los taninos enológicos se están usando para aumentar el contenido en taninos en los vinos cuando su contenido es deficitario y así mejorar las características organolépticas (estructura y cuerpo), y la estabilización de color en los vinos tintos (Bautista et al., 2005; 2007). Las diferentes casas comerciales suelen aconsejar adicionarlos al vino al inicio del proceso de maceración, pero esta forma de adición no tiene en cuenta la existencia de esas interacciones entre paredes celulares y taninos y,

por tanto, el inicio de la maceración podría no ser el mejor momento de aplicación de estos preparados comerciales, ya que el contenido de paredes celulares en el medio es muy alto y por tanto, el efecto obtenido en el vino podría no ser el buscado.

Por ello, el objetivo general de este trabajo es verificar cual es el mejor momento para la adición de taninos enológicos durante el proceso de vinificación.

MATERIAL Y MÉTODOS

Se llevaron a cabo las siguientes vinificaciones: una vinificación testigo (T), una vinificación donde se aplicó un tanino comercial tras el estrujado (T1) y otra vinificación donde se adicionó el mismo tanino comercial en el momento del descube (T2). Todas las elaboraciones se llevaron a cabo por triplicado.

Para este ensayo se utilizó uva de la variedad Monastrell en el momento de madurez óptimo. La uva fue despalillada, estrujada y sulfitada con una dosis de 8 g de SO₂ por cada 100 Kg de uva e introducida en un depósito de 100 L de acero inoxidable. En este momento se adicionó a tres depósitos el tanino comercial de tipo proantocianidínico, procedente de la semilla de uva, y suministrado por la empresa Agrovin (S.A., España) a una dosis de 20 g/Hl. Después de 7 días de maceración se procedió al descube y prensado de la pasta y los vinos yema y prensa fueron mezclados e introducidos de nuevo en los diferentes depósitos. En este momento se realizó otra aplicación del tanino comercial a otros tres depósitos a la misma dosis utilizada después del estrujado.

La fermentación de todos los vinos se realizó a 25°C utilizando Levuline Synergie (Oenofrance, Francia) como levadura de fermentación a una dosis de 20 g/100 kg de uva. A las dos semanas de final de fermentación alcohólica los vinos fueron embotellados y almacenados a 20°C. Los vinos fueron analizados en el momento del embotellado y después de 3 meses de envejecimiento en botella.

Las medidas de absorbancia para la determinación de los parámetros cromáticos y el contenido de compuestos fenólicos se realizaron en un espectrofotómetro Helios Alpha (Thermospectronic, EEUU). La intensidad de color fue calculada como la suma de las absorbancias a 420, 520 y 620 nm (Glories, 1984) y el

tono como el cociente entre las absorbancias a 420 y 520 nm (Ribéreau Gayon et al., 1998) También fueron calculados los porcentajes de color rojo (%520), amarillo (%420 nm) y azul (620 nm) según Glories (1984). El contenido de compuestos fenólicos (IPT) fue determinado por medida de la absorbancia a 280 nm de la muestra diluida. Los antocianos poliméricos y taninos totales fueron determinados según el método propuesto por Ribéreau Gayon et al. (1998).

Los antocianos y taninos fueron también determinados por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) usando un cromatógrafo líquido Waters 2695 (Waters, PA, USA) equipado con un detector diodo-array Waters 2996. Los antocianos monoglucósidos se analizaron por inyección directa de la muestra siguiendo la metodología propuesta por Bautista-Ortín et al. (2016), mientras que los taninos se analizaron por el método de la floroglucinolisis descrito por Kennedy y Jones (2001), previa preparación de la muestra (Pastor del Río y Kennedy, 2006), usando las condiciones cromatográficas propuestas por Busse-Valverde et al. (2010) y también por cromatografía de exclusión por tamaño según Bautista-Ortín et al. (2014).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra los resultados de la composición fenólica y características cromáticas de los diferentes vinos en el momento del embotellado y después de tres meses de envejecimiento en botella.

Los valores del índice de polifenoles totales depende del contenido de antocianos y taninos presentes en el medio, y éste fue mayor en el momento del embotellado, por tanto, en los vinos donde se adicionó el tanino enológico, ya que estos compuestos contribuyen en los valores de absorbancia a 280 nm, no encontrándose además diferencias entre T1 y T2. El contenido de antocianos totales también fue mayor en los vinos con tanino enológico, mostrando T1 valores ligeramente más altos. El mayor contenido de estos pigmentos en los vinos tratados puede ser debido a que la presencia del tanino enológico de semilla en el medio, el cual se caracteriza por ser altamente reactivo, haya favorecido las combinaciones con antocianos monoméricos formando un mayor contenido de pigmentos poliméricos como indica el mayor valor de este parámetro observado en estos vinos respecto al

obtenido en el vino testigo, evitando así su oxidación. Además, no se observan grandes diferencias en el contenido de antocianos poliméricos entre los diferentes tratamientos.

La concentración de taninos, ya sea medida por espectrofotometría, o por floroglucinolisis fue mayor en los vinos donde se adición tanino, y sobre todo en T2. Este resultado, junto con ligeras diferencias observadas en el contenido de antocianos poliméricos entre T1 y T2 pone de manifiesto que una parte del tanino aplicado al vino T1 en el momento del estrujado ha sido eliminado, y estas pérdidas están relacionadas, como han demostrado algunos estudios, por su interacción con las paredes celulares de la uva presentes en suspensión (Bindon et al., 2010, Bautista et al., 2015), las cuales, al inicio del proceso de maceración se encuentran mayor cantidad que tras el proceso del descube. También se observa que el contenido de taninos medidos por el método de la floroglucinolisis es inferior al obtenido por espectrofotometría. Esto puede ser explicado por la presencia en los diferentes vinos de taninos oxidados y por la formación de algunos tipos de enlaces en las moléculas de taninos poliméricas, los cuales no responden a esta metodología al no sufrir la despolimerización en medio ácido y el ataque del floroglucinol (Bautista-Ortín et al., 2014). Los valores del grado medio de polimerización (GPm) del tanino se ven ligeramente incrementados tras la aplicación del tanino enológico debido a las reacciones de polimerización que tienen lugar entre estos compuestos, ocurriendo algo similar para el porcentaje de galoilación. El que este porcentaje se incremente tras la aplicación del tanino enológico de semilla es normal, ya que estos compuestos presentan un alto porcentaje de galoilación.

En el caso de los valores de intensidad de color, éstos fueron ligeramente mayores en los vinos donde se adicionó el tanino, aunque no se observan grandes diferencias entre el momento de adición del tanino. Otros estudios llevados a cabo con taninos enológicos también encontraron ligeras diferencias entre el color de los vinos tratados con taninos respecto al testigo (Oliva et al., 2001; Lurton et al., 2002; Bautista-Ortín et al., 2007). Neves et al. (2010) encontraron que la adición de taninos sólo tiene un efecto significativo sobre el color si se añade a vinos con bajo contenido en polifenoles, y a veces, la cantidad recomendada por el fabricante no es suficiente

para mejorar las propiedades de color de los mismos. En cambio, los valores del tono solo se vieron incrementados en T2.

Después de tres meses de envejecimiento en botella se observa un descenso en los valores de IPT, aunque los valores siguen siendo superiores en los vinos tratados con tanino y sobre todo en T2. Lurton et al. (2002) también encontraron mayor contenido de fenoles totales en los vinos tratados con tanino tras su envejecimiento en botella, y Guilloux-Benatier y Chassagne (2003) encontraron que tras un periodo de maduración el contenido de polifenoles totales en los vinos tratados con taninos se mantenía superior al testigo.

El contenido de antocianos monoméricos desciende debido a un incremento en los valores de antocianos poliméricos en todos los vinos, y sobre todo en T1 y T2, siendo dicho incremento mayor cuando el tanino fue aplicado en el momento del descube (T2), posiblemente asociado a una mayor presencia de taninos en el medio.

El contenido de taninos disminuye, aunque éste sigue siendo mayor en los vinos tratados con el tanino enológico, y sobre todo en T2. En este caso, hay menos diferencias en los valores de GPM de los taninos entre los diferentes vinos, aunque estos son menores que los observados en el momento del embotellado. El descenso en los valores de este parámetro puede ser justificado, por un lado, a que al pH del vino los taninos pueden sufrir reacciones de polimerización y también de despolimerización, aunque, por otro lado, este cambio puede ser debido a la precipitación de taninos de alto peso molecular. Un descenso en los valores del porcentaje de galoilación también es observado.

Los valores de Intensidad de color apenas sufren cambios a pesar del incremento observado en el contenido de pigmentos poliméricos, aunque esto podría ser justificado por la pérdida de compuestos fenólicos por precipitación, mientras que los valores de tono se incrementan en todos los vinos, siendo aquellos tratados con taninos los que muestran los valores más altos.

Para tener información sobre la distribución de tamaño de los taninos presentes en los vinos, éstos también fueron analizados por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). Así, en el momento del embotellado (Figura 1), el vino tratado con el tanino tras el descube (T2) es que el presenta mayores fracciones polimérica (la menos retenida y se corresponde con taninos de alto peso molecular),

monomérica (la más retenida y se corresponde con taninos de bajo peso molecular) y oligomérica (con valores intermedios de retención y se corresponde con taninos de peso molecular intermedio). El vino tratado con el tanino tras el estrujado (T1) presenta mayores fracciones polimérica y oligomérica que el vino testigo, no observándose diferencias entre ambos en el caso de la fracción monomérica. También se observa que en todos los vinos la fracción predominante es la monomérica, lo cual puede ser debido a la presencia de otros compuestos tales como antocianos monoméricos y flavonoles, los cuales muestran absorbancia a 280 nm. Estos resultados se corresponden con los valores de GPM medidos para los taninos de los diferentes vinos.

Después de tres meses de envejecimiento en botella (Figura 2) decaen bastante las diferentes fracciones del tanino en el vino T2, mientras que las fracciones polimérica y oligomérica de los taninos en los vinos testigo y T1 se incrementan, sufriendo, en cambio, un ligero descenso la fracción monomérica del tanino en estos vinos. T2 sigue manteniendo mayores fracciones oligomérica y monomérica, aunque en este momento la fracción polimérica es similar a la mostrada por el vino T1, mientras que las diferencias observadas inicialmente entre el vino testigo y T1 siguen manteniéndose. Las pérdidas de taninos por precipitación, como refleja el descenso en los valores de IPT observado tras el proceso de envejecimiento, como las combinaciones con los antocianos y las reacciones de polimerización de estos compuestos pueden explicar los cambios observados en el perfil de masa de las diferentes fracciones que componen al tanino.

Por tanto, la adición del tanino enológico de tipo proantocianidínico y procedente de las semillas de la uva al vino produjo un incremento en la composición fenólica y una mejora en las características cromáticas del mismo, manteniéndose incluso después de tres meses de envejecimiento en botella, aunque, parece que el mejor momento de adición del tanino al vino es tras el descube, ya que, la menor presencia en el medio en esta etapa del proceso de elaboración de paredes celulares de la uva en suspensión permite mantener más tanino en solución, viéndose de esta manera más favorecidas las reacciones de estabilización del color. Un análisis sensorial sería requerido para verificar la integración del tanino en el vino y su participación en la estructura y el cuerpo del mismo.

REFERENCIAS

- Bautista-Ortín, A.B.; Cano-Lechuga, M.; Ruiz-García; Gómez-Plaza, E. Interactions between grape skin cell wall material and commercial enological tannins. Practical implications. *Food Chemistry*, **2014**, 152, 558-565.
- Bautista-Ortín, A.B.; Fernández-Fernández, J.I.; López-Roca, J.M.; Gómez-Plaza, E. The effects of enological practices in anthocyanins, phenolics compounds and wine color and their dependence on grape characteristics. *Journal of Food Composition and Analysis*, **2007**, 20, 546-552.
- Bautista-Ortín, A.B.; Martínez-Cutillas, A.; Ros-García, J.M.; Gómez-Plaza, E. Improving color extraction and stability in red wines: the use of maceration enzymes and enological tannins. *International Journal of Food Science and Technology*, **2005**, 40, 1-12.
- Bautista-Ortín, A.B.; Martínez-Hernández; A.; Ruiz-García, Y.; Gómez-Plaza, E. Anthocyanins influence tannin-cell wall interactions. *Food Chemistry*, **2016**, En Prensa.
- Bautista-Ortín, A.B.; Molero, N.; Marín, F.; Ruíz-García, Y.; Gómez-Plaza, E. Reactivity of pure and commercial grape skin tannins with cell wall material. *European Food Research and Technology*, **2015**, 240, 645–654
- Bindon, K.; Smith, P.; Holt, H.; Kennedy, J. Interaction between grape-derived proanthocyanidins and cell wall material. 2. Implications for vinification. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2010**, 58, 10736-10746.
- Busse-Valverde, N.; Gómez-Plaza, E.; López-Roca, J.M.; Gil-Muñoz, R.; Fernández-Fernández, J.I.; Bautista-Ortín, A.B. Effect of Different Enological Practices on Skin and Seed Proanthocyanidins in Three Varietal Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2010**, 58, 11333-11339.
- Glories, Y. Recherches sur la matière colorante des vins rouges. *Thèse d'Université de Bordeaux*, **1978**.
- Guilloux-Benatier, M. y Chassagne, D. Comparison of components released by fermented or active dried yeasts after aging on lees in a model solution. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **2003**, 51, 746-751.
- Hernández-Jiménez, A.; Kennedy, J.; Bautista-Ortín, A. B. Y Gómez-Plaza, E. Effect of ethanol on grape seed proanthocyanin extraction. *American Journal of Enology and Viticulture*, **2012**, 63, 57-63

- Kennedy, J. y Jones, G. Analysis of proanthocyanidin cleavage products following acid-catalysis in the presence of excess phloroglucinol. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2001**, 49, 1740-1746.
- Lurton, L.; Laurent, M. ; Gamier, C. Vinification en rouge: des tannins de raisin pour stabiliser la couleur. *Revue des Oenologues*, **2002**, 104, 27-28.
- Neves, A.C.; Spranger, M.I.; Zhao, Y.; Leandro, M.C.; Sun, B. Effect of addition of commercial grape seed tannins on phenolic composition, chromatic characteristics, and antioxidant activity of red wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2010**, 58, 11775-11782.
- Oliva, J.; Azorín, P.; Cámara, M.A.; Barba, A. Incidencia de la adición de distintos taninos enológicos en el color de vinos tintos de Monastrell. *Alimentación, equipos y tecnología*, **2001**, 156, 87-92.
- Pastor del Río, J.L. y Kennedy, J.A. Development of proanthocyanidins in *Vitis Vinifera* L. cv. Pinot noir grapes and extraction into wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, **2006**, 57, 125-132.
- Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A.; Dubourdieu, D. *Traité d'Oenologie.2. Chimie du vin. Stabilisation et traitements.* Dunod, Paris, **1998**.

Tabla 1. Composición fenólica y características cromáticas de los diferentes vinos en el momento del embotellado y después de tres meses de envejecimiento en botella.

Parámetros	T	T1	T2	T	T1	T2
	<i>t=0 mb</i>			<i>t=3 mb</i>		
IPT	42,1 ± 0,7	45,2 ± 0,8	45,2 ± 0,7	38,6 ± 0,4	40,6 ± 0,2	43,1 ± 0,1
AT (mg/L)	658,9 ± 6,1	684,8 ± 5,0	679,3 ± 0,5	504,7 ± 2,6	533,2 ± 0,2	531,4 ± 0,5
AM (mg/L)	626,6 ± 5,2	659,1 ± 4,9	642,6 ± 0,2	420,6 ± 2,5	442,3 ± 0,1	431,2 ± 0,4
AP (mg/L)	32,3 ± 0,9	35,7 ± 0,1	36,7 ± 0,3	84,1 ± 0,1	90,7 ± 0,1	99,8 ± 0,1
TT (mg/L)	1439,2 ± 35,1	1634,9 ± 65,4	1807,6 ± 45,1	1216,0 ± 79,4	1554,3 ± 17,3	1713,4 ± 56,3
TT* (mg/L)	527,7 ± 29,2	574,8 ± 34,7	663,4 ± 32,1	372,1 ± 7,9	496,6 ± 10,0	591,1 ± 6,1
GPm	5,2 ± 0,5	5,7 ± 0,4	6,3 ± 0,2	4,7 ± 0,6	4,8 ± 0,1	4,8 ± 0,0
%Galoilación	4,1 ± 0,3	4,3 ± 0,2	4,2 ± 0,1	3,5 ± 0,1	3,5 ± 0,3	3,6 ± 0,0
IC	8,1 ± 0,1	10,4 ± 0,1	9,1 ± 0,1	8,8 ± 0,0	9,1 ± 0,0	9,2 ± 0,0
Tono	0,45 ± 0,00	0,45 ± 0,00	0,49 ± 0,00	0,48 ± 0,00	0,50 ± 0,00	0,52 ± 0,00
%420	28,8 ± 0,1	28,3 ± 0,0	30,1 ± 0,1	29,8 ± 0,1	30,6 ± 0,0	31,3 ± 0,0
%520	64,2 ± 0,0	63,7 ± 0,0	62,1 ± 0,2	62,2 ± 0,1	61,1 ± 0,0	60,3 ± 0,0
%620	6,9 ± 0,0	8,0 ± 0,0	7,8 ± 0,1	8,1 ± 0,0	8,4 ± 0,0	8,5 ± 0,0

Abreviaciones: IPT: índice de polifenoles totales, AT: antocianos totales, AM: antocianos monoméricos; AP: antocianos poliméricos, TT: taninos totales medidos por espectrofotometría, TT*: taninos totales medidos por floroglucinolisis, GPm: grado medio de polimerización del tanino, IC: intensidad de color.

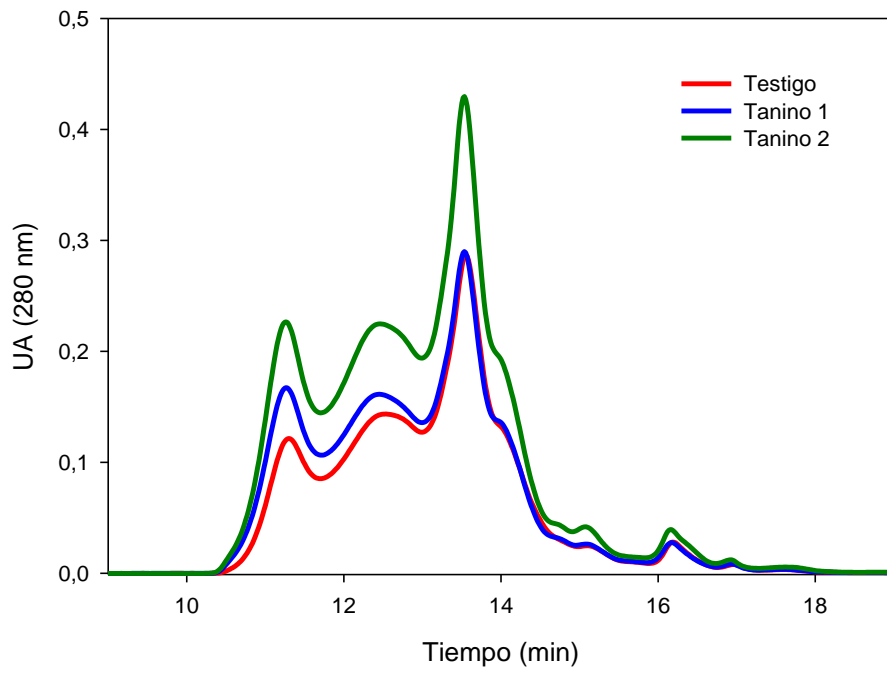


Figura 1. Comparación de la SEC de los taninos presentes en los diferentes vinos en el momento del embotellado.

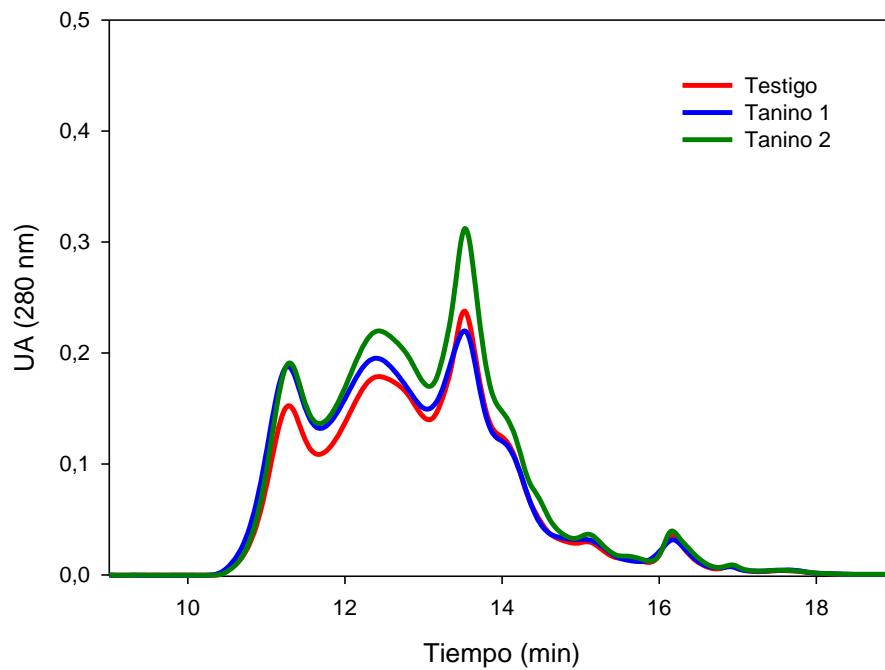


Figura 2. Comparación de la SEC de los taninos presentes en los diferentes vinos después de tres meses de envejecimiento en botella.