

# UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA



ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA  
AGRONÒMICA I DEL MEDI NATURAL

*INFLUENCIA DEL RASPÓN EN LA  
COMPOSICIÓN POLIFENÓLICA DE VINO TINTO  
DE VARIEDAD MONASTRELL*

TRABAJO FIN DE MÁSTER EN ENOLOGÍA

ALUMNA: Dña. Laura Espí Tomás

DIRECTORA: Prof. Dña. Victoria Lizama Abad

*Curso Académico:*

2017-2018

VALENCIA, junio de 2018



## Resumen

El empleo de una fracción de racimo entero en vinificación, incluyendo el raspón o escobajo, se trata de una técnica a la que se han sumado muchos elaboradores de vino tinto durante los últimos años, frente a un despalillado generalizado y ampliamente justificado en la bibliografía enológica. Con el objetivo de evaluar la influencia que este porcentaje de raspón tiene en la composición final del vino se llevaron a cabo tres microvinificaciones simultáneas con uva tinta de variedad Monastrell. Se maceró por una parte uva completamente despalillada (0%), por otra parte 20% de racimo entero con un 80% de uva despalillada (20%), y por último 60% de racimo entero con 40% de uva despalillada (60%). Se analizaron tanto las propiedades convencionales como la composición polifenólica de los diferentes vinos. Los resultados muestran que el vino macerado con 60% de raspón fue el más diferente del resto. Resultó con un pH más elevado que las otras dos muestras. La concentración de polifenoles, de taninos totales y de taninos condensados fue también superior, lo cual se asoció a la composición del raspón, que liberaría estos compuestos en maceración. El grado alcohólico, la Intensidad Colorante y la concentración de antocianos libres fue menor en ambas muestras maceradas con raspón (20% y 60%), lo cual se asoció a una fijación a la estructura del raspón del alcohol y los antocianos libres. El grado de polimerización de los taninos así como las combinaciones antociano-tanino no se vieron afectadas por la presencia de raspón, pero puesto que estas combinaciones y polimerizaciones dependen de otros factores como el tiempo, se debería observar su evolución tras un periodo de crianza en botella.

## Palabras clave:

Raspón, vinificación, vino tinto, Monastrell, caracterización, polifenoles.

## Resum

La utilització d'una fracció de raïm sencer en vinificació, incloent la rapa, es tracta d'una tècnica a la que s'han sumat molts elaboradors de vi negre durant els últims anys, front a un desrapat generalitzat i àmpliament justificat a la bibliografia enològica. Amb l'objectiu d'avaluar la influència que aquest percentatge de rapa té en la composició final del vi, es varen portar a cap tres micro-vinificacions simultànies amb raïm negre de varietat Monastrell. Es va macerar per una banda raïm completament desrapat (0%), per una altra banda 20% de raïm sencer junt amb 80% de raïm desrapat (20%), i per últim 60% de raïm sencer amb 40% de raïm desrapat (60%). S'analitzaren tant les propietats convencionals com la composició polifenòlica dels diferents vins. Els resultats mostraren que el vi macerat amb 60% de rapa va ser el més diferent de la resta. Va resultar amb un pH més elevat que les altres dos mostres. La concentració de polifenols, tanins totals i tanins condensats, va ser també superior, el que es va associar a la composició de la rapa, que alliberaria aquests compostos en maceració. El grau alcohòlic, la Intensitat Colorant y la concentració d'antocians lliures va ser menor en ambdós mostres macerades amb rapa (20% i 60%), el que es va associar a una fixació a l'estructura de la rapa de l'alcohol i els antocians lliures. El grau de polimerització dels tanins així com les combinacions antocià-taní no es varen veure afectades per la presència de rapa, però degut a que aquestes combinacions i polimeritzacions depenen

d'altres factors com el temps, caldria observar la seua evolució passat un període de cria en ampolla.

### **Paraules clau:**

Rapa, vinificació, vi negre, Monastrell, caracterització, polifenols.

### **Abstract:**

The utilisation of a percentage of whole cluster in winemaking, including the stem, is a technique that many wine-makers have joined in recent years, instead of carrying out the generalised destemming technique, which has been widely justified in the oenological bibliography. With the aim of evaluating the influence that this percentage of stem has in the final composition of wine, three simultaneous micro-vinifications, with the grape variety Monastrell were carried out. The sample called 0% was macerated with 100% of destemmed grapes, the sample called 20% was macerated with 20% of whole cluster and 80% of destemmed grapes, and the sample called 60% was macerated with 60% of whole cluster and 40% of destemmed grapes. Both conventional parameters and phenolic composition were analysed. The results showed that the sample of wine macerated with 60% of stem was the most different one. It turned out with a higher pH than the two other samples. The concentration of polyphenols, total tannins and condensed tannins were also higher, which was associated to the composition of the stem that releases this compounds during maceration. Alcoholic degree, Colour Intensity and the concentration of total anthocyanins were lower in both samples that were macerated with stems (20% and 60%), which was associated to a fixation of alcohol and anthocyanins to the stem's structure. The degree of polymerisation of tannins as well as the combinations anthocyanins-tannins were not affected by the presence of stem, but due to this combinations and polymerisations depend on other factors like time, an evaluation of the evolution during aging in bottle should be carried out.

### **Key words:**

Stem, vinification, red wine, Monastrell, characterisation, polyphenols.

# Índice

1	<b>Introducción</b> .....	1
2	<b>Objetivos</b> .....	5
3	<b>Materiales y métodos</b> .....	6
3.1	Elaboración de los vinos .....	6
3.2	Análisis del vino final.....	7
3.2.1	Parámetros convencionales .....	7
3.2.2	Composición polifenólica .....	9
3.3	Análisis estadístico.....	14
4	<b>Resultados y discusión</b> .....	15
4.1	Caracterización de los vinos según parámetros convencionales ...	15
4.2	Composición polifenólica de los vinos .....	17
5	<b>Conclusiones</b> .....	25
6	<b>Bibliografía</b> .....	26

# 1 Introducción

Las uvas son los frutos de la vid botánicamente conocidos como bayas que se agrupan en un órgano herbáceo o leñoso conocido como el raspón o escobajo, en forma de racimo. Las bayas se unen al raspón por medio del pedicelo, por el cual se suministra a la baya de agua y nutrientes (Pascual *et al.*, 2016).

Cuando las uvas alcanzan su madurez, los porcentajes en peso de las diversas partes de la uva respecto del racimo son aproximadamente del 0-6% semillas, 75-85% pulpa, del 8-20% piel y del 3-7% raspón (Hidalgo, 2003).

El raspón es el esqueleto del racimo de uvas, que alcanza su tamaño definitivo cerca del envero, y se lignifica durante la maduración. En cuanto a su composición, el raspón contiene poco azúcar (<10g/kg) y una concentración de ácidos de entre 180-200 meq/kg, que mayoritariamente se encuentran en forma de sales, debido a la gran cantidad de cationes presentes. Es especialmente rico en potasio y el pH de su jugo es superior a 4. También es muy rico en compuestos fenólicos, representando un 20% del total de los polifenoles del racimo (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

Los compuestos fenólicos son responsables de algunas de las principales propiedades organolépticas del vino que determinan la calidad de los vinos tintos, tales como el color, el cuerpo, la astringencia y el sabor amargo (Kennedy, 2008). También participan en reacciones de oxidación, en la interacción con proteínas y en los procesos de crianza y envejecimiento de los vinos.

Los compuestos fenólicos se caracterizan por presentar un núcleo bencénico con uno o varios grupos hidroxilo (Hidalgo, 2003). Se dividen en dos grandes grupos según su estructura química, basándose en su esqueleto carbonatado: los no flavonoides (ácidos benzoicos y cinámicos y estilbenos) y los flavonoides (antocianos, taninos o proantocianidinas, antocianidinas y antocianos).

Llamamos **taninos** a diversos compuestos fenólicos que tienen como característica común que precipitan con las proteínas en solución, y que ralentizan o inhiben las acciones enzimáticas por combinación directa con su fracción proteínica (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1979).

En los vinos que no han pasado por madera podemos encontrar taninos en diferentes formas, como unidades monoméricas de flavanoles, coloquialmente conocidas como catequinas, así como unidades poliméricas que constituirían los denominados taninos condensados o proantocianidinas. Los monómeros son compuestos fenólicos (flaval-3-ol o flavanoles), representados por una extensa familia compuesta por las diferentes formas isoméricas de la catequina: (+)-catequina y (-)-catequina; (+)-epicatequina y (-)-epicatequina; (+)-galocatequina y (-)-galocatequina; (+)-epigalocatequina y (-)-epigalocatequina. La condensación de las catequinas y epicatequinas da lugar a los taninos condensados (o proantocianidinas), llamadas así porque se obtiene de la cianidina cuando se hidroliza la molécula; y a las galocatequinas y epigallocatequinas, que se condensan formando taninos condensados llamados prodelphinidinas porque su hidrólisis da delphinidina. (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

En la tabla 1 se muestra la distribución del material polifenólico en las diferentes partes de la uva, donde podemos observar que el raspón puede constituir una fuente importante de leucoantocianos y flavanoles

**Tabla 1:** Distribución del material polifenólico en las diferentes partes de la uva tinta (Ruíz, 2004).

<b>(g/l)</b>	<b>Raspón</b>	<b>Piel</b>	<b>Pulpa</b>	<b>Semilla</b>
<b>Ácidos benzoicos</b>	-	0,02	-	-
<b>Ácidos cinámicos</b>	-	0,003	-	-
<b>Flavonoles</b>	-	0,001	-	-
<b>Antocianos</b>	-	1,1	-	-
<b>Leucoantocianos</b>	0,6	0,9	0,05	0,4
<b>Flavonoles</b>	0,5	0,5	0	0,6

La práctica habitual en la mayor parte de las zonas vitícolas en la elaboración de vinos tintos consiste en la eliminación del raspón mediante despallado previo a la

maceración. Esta técnica se realizaba en el pasado directamente a mano en el viñedo, o más generalmente frotando los racimos con un rastrillo contra un obstáculo de madera. Actualmente se lleva a cabo de forma mecánica con el empleo de despalladoras (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006).

Existen muchos motivos que justifican esta extendida técnica. La maceración con raspones incrementa el pH de la vendimia, se pierde alcohol por fijación en su estructura, se aumentan los niveles de potasio y aparecen aromas y sabores herbáceos debido a la aparición de compuestos de 6 átomos de carbono, alcoholes y aldehídos como hexanol, hexen-2-ol, hexenal y hexen-2-ol, así como una excesiva aspereza producida por estos compuestos fenólicos (Hidalgo, 2003).

No obstante, en los últimos años algunos elaboradores de vinos tintos han recuperado la tradición de elaborar sus vinos con los racimos enteros sin despallillar.

De hecho, algunos autores defienden beneficios por los que no despallillar. Puesto que los taninos que presentan los escobajos pueden representar cerca del 20% de los totales contenidos en el racimo, puede ser interesante disponer de ellos para fijar el color por medio de una polimerización entre los antocianos y los taninos. Se recomienda no despallillar en algunas ocasiones, sobre todo en viñedos jóvenes con producciones elevadas e incluso también en vendimias con más de un 30% de podredumbre, pues los taninos también presentan una cierta actividad antioxidásica. Todo con ello, con el riesgo de aparición en vinos de sabores vegetales, amargos y astringentes (Peynaud, 2006).

Esta práctica de eliminación del escobajo, que se recomienda en la mayor parte de la bibliografía enológica tiene sentido en el contexto de una línea de elaboración de vino tinto cuyo fundamento se basa en maceraciones muy largas, en las que se busca una elevada extracción de material polifenólico. Dichos polifenoles deben presentar una madurez y calidad adecuada para evitar extraer así compuestos herbáceos, amargos y astringentes, por lo que es prácticamente imprescindible el despallillado. Con esta metodología se obtienen caldos muy colorados, con cuerpo, así como muy alcohólicos, puesto que se sacrifica en parte una excesiva madurez vegetativa, para la obtención de material polifenólico de excelente madurez.

La nueva tendencia en vinificación que viene creciendo durante los últimos años y a la que se han sumado muchos productores, busca una línea de vino más fino, con maceraciones más cortas, que deje como protagonista a la expresión de la fruta y del

terruño. En dicha tendencia, no está fuera de lugar la utilización bien de raspón, o bien de vendimia entera, debido a que las maceraciones serán de duración limitada, y el riesgo de extracción de material polifenólico amargo, herbáceo y/o astringente será mucho menor.

En esta alternativa a la hora de preparar las uvas para la fermentación, se macera conjuntamente un porcentaje de racimo entero junto con uvas despalilladas, y se realiza un estrujado parcial generalmente pisando los racimos. De esta forma, algunos granos quedan enteros, potenciando aromas de la baya, frutales y frescos, así como caracteres de maceración carbónica en el vino. Las cantidades del 10 al 30% de bayas intactas son normales en estas prácticas (Boulton *et al.*, 2002)

Algunos elaboradores utilizan esta técnica por sus interesantes efectos (Sun *et al.*, 2005; Peynaud, 1984) como la obtención de vinos con una elevada concentración de proantocianidinas, las cuales ayudan a estabilizar el color y mejorar la sensación en boca. Probablemente por estas razones, algunas regiones tradicionalmente vinícolas como Châteneuf du-Pape (Côtes du Rhône), no despalillan puesto que la presencia de raspón incrementa el contenido polifenólico en los vinos mejorando su capacidad de envejecimiento (Pascual *et al.*, 2016). Los productores de la región del Médoc (Burdeos), solían añadir un porcentaje de raspones en vendimias con podredumbre, con el objetivo de inhibir el efecto de la lacasa y proteger el color del vino. Los escobajos han sido también utilizados en variedades con poca carga tánica como la Pinot Noir en zonas tradicionales como Borgoña (Peynaud, 1984; Boulin, 2000). Actualmente, las vinificaciones con racimo entero son muy comunes en la producción de vinos biodinámicos y naturales, probablemente porque se extrae una mayor cantidad de material tánico procedente del raspón aumenta la protección natural del vino contra la oxidación, haciendo posible trabajar con dosis más bajas de sulfuroso (Pascual *et al.*, 2016).

En concreto, existen varias zonas y bodegas donde la maceración con una parte de vendimia entera gana cada vez más importancia, como son Borgoña con viticultores como Romanée Conti, Bierzo con Raúl Pérez o Ribiera Sacra con el equipo Envínate.

## 2 Objetivos

El despalillado de uvas previo a la maceración para elaboración de vino tinto es una técnica generalizada y ampliamente justificada en la bibliografía enológica. No obstante, la búsqueda de alternativas a esta práctica está ganando cada vez más importancia entre los elaboradores, que buscan diferenciarse y obtener caldos característicos. Entre estas alternativas al despalillado se utilizan técnicas como el empleo de raspón o racimo entero en maceración. Por ello se definió como objetivo general de trabajo el estudio de la influencia de diferentes porcentajes de raspón, frente a una vinificación con uva completamente despalillada, sobre las características analíticas del vino obtenido.

Para alcanzar este objetivo general, se definieron los siguientes objetivos específicos:

- Caracterización de los parámetros convencionales del vino y análisis estadístico para evaluar la influencia del raspón.
- Caracterización del material polifenólico extraído y análisis estadístico para evaluar la influencia del raspón sobre los mismos.

## **3 Materiales y métodos**

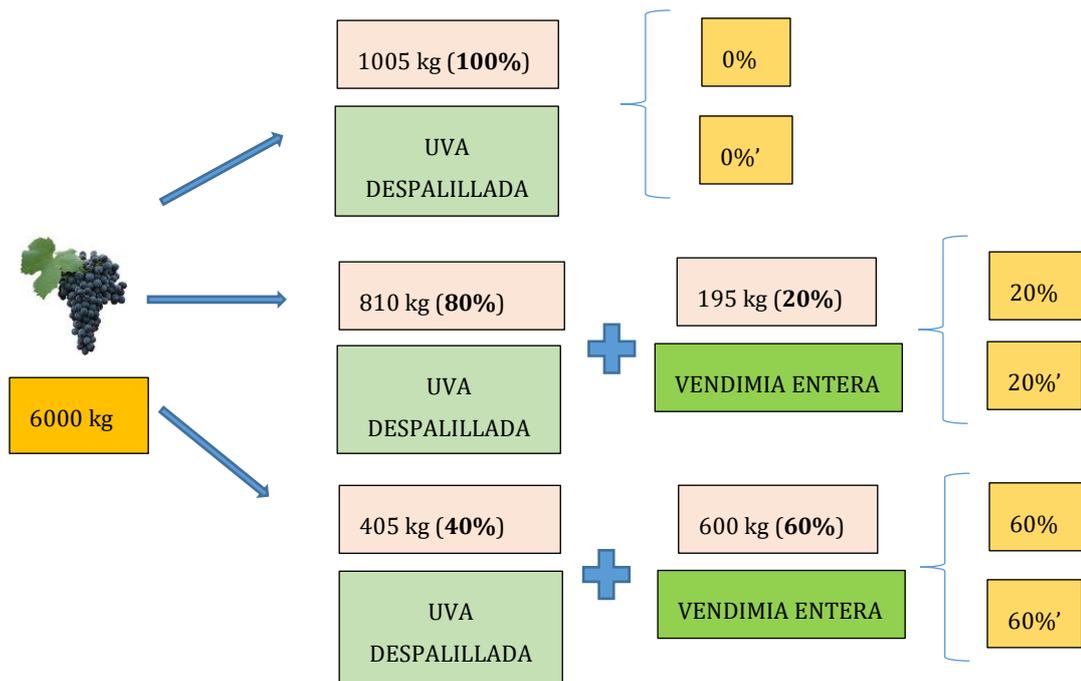
### **3.1 Elaboración de los vinos**

El presente trabajo forma parte de un proyecto I+D+I desarrollado por la empresa Celler del Roure, S.L., situada en el término municipal de Moixent, que junto a los términos de Fontanars y de la Font de la Figuera, forman una zona vitícola de 4.300 hectáreas acogidas a la D.O. Valencia y que forman parte de la subzona denominada “Clariano”. Dicha zona está dotada de unas condiciones de clima y suelo muy favorables para el cultivo de la vid.

Se empleó uva de la variedad Monastrell, de la añada 2016, vendimiada manualmente en cajas de 15 kg en su momento óptimo de madurez. Las cajas fueron transportadas rápidamente a la bodega, donde se llevó a cabo su procesado.

Una parte de la uva fue despalillada completamente e introducida en dos fermentadores de plástico de 1.000 l de capacidad, que se definieron como 0% y 0%'. La siguiente parte de la uva fue despalillada al 80% e introducida en dos fermentadores de plástico de 1.000 l, a los cuales se introdujo el 20% restante de la uva directamente de las cajas, sin pasar por la despalilladora. Dichas muestras se definieron como 20% y 20%'. Finalmente, de la uva restante se despalilló el 40% y se introdujo también en dos fermentadores de plástico de la misma capacidad donde se añadió el 60% restante de uva entera directamente de las cajas, definiéndose como 60% y 60%'.

Una vez la pasta-uva se encontraba ya en los fermentadores, se llevó a cabo un pisado superficial de las uvas de los depósitos con 20% y 60% de uva entera, para romper así una buena cantidad de bayas que permanecía intacta.



**Figura 1:** Diseño de la experimentación.

Pasados 7 días de maceración, se decidió en función de la cata organoléptica el momento de prensado. Se prensaron las vinificaciones por separado utilizando una prensa neumática horizontal, y el vino obtenido se introdujo en damajuanas de vidrio donde permaneció 6 por meses. Durante este tiempo se llevaron a cabo controles de fermentación maloláctica, que por las bajas temperaturas no tuvo lugar en ninguna de las muestras.

### 3.2 Análisis del vino final

Pasados los seis meses en damajuana de vidrio, se analizaron las diferentes propiedades del vino final, así como el material polifenólico del mismo.

Para llevarlo a cabo se empleó la siguiente metodología.

#### 3.2.1 Parámetros convencionales

Los parámetros convencionales tales como grado alcohólico, acidez total, y pH se han determinado siguiendo los métodos que aparecen en el Reglamento Oficial de la Unión Europea (OIV, 2004).

### **3.2.1.1 Acidez Total**

La acidez total es la suma de los ácidos valorables cuando se lleva el pH a 7 mediante una solución alcalina valorada. El ácido carbónico y el anhídrido sulfuroso libre y combinado, no se incluyen en la acidez total (Ribéreau-Gayon *et al.*, 1979). El fundamento de esta determinación se basa en la neutralización de los ácidos por medio de una solución valorada de NaOH en presencia de fenolftaleína como indicador hasta conseguir un color verde azulado.

### **3.2.1.2 pH**

El fundamento del método consiste en medir la diferencia de potencial entre dos electrodos sumergidos y el líquido que se estudia. Uno de los dos electrodos tiene un potencial que es función definida del pH del líquido, el otro tiene un potencial fijo y conocido y constituye el electrodo de referencia.

### **3.2.1.3 Grado alcohólico**

Por definición el grado alcohólico volumétrico es el número de litros de etanol y de sus homólogos (metanol, alcoholes superiores, 2,3-butanodiol, etc.) contenidos en 100 l de vino, medidos ambos volúmenes a la temperatura de 20°C. El grado alcohólico en potencia es el porcentaje de alcohol que se formaría si fermentase el azúcar residual de un vino (16,8 g de azúcar correspondería a 1% vol) y el grado alcohólico total es la suma del grado volumétrico y del grado en potencia.

La determinación del grado alcohólico de los vinos se realiza por destilación y areometría, utilizando areómetros expresamente graduados en %vol. llamados alcoholímetros o alcoholímetros.

#### Método de determinación

Se llena un matraz aforado de 200 ml con el vino. Se añaden 10 ml de suspensión de hidróxido de calcio para alcalinizar el vino y algunas gotas de silicona para evitar la espuma y/o un poco de piedra pómez para regular la ebullición. Se destilan aproximadamente 3/4 del volumen primitivo, recogiendo el destilado en el mismo matraz usado para medir el vino. Se completa con agua destilada hasta el enrase y se agita para conseguir una buena homogeneización.

Se mide la temperatura del destilado en una probeta de 250 ml, y posteriormente se realizan 3 lecturas con el alcoholómetro. Se realizan las correcciones en función de la temperatura.

### **3.2.2 Composición polifenólica**

#### **3.2.2.1 Intensidad colorante (Glories, 1984)**

El color del vino tinto depende de la concentración en antocianos libres, de las combinaciones tanino-antociano, de los taninos y varía también en función del pH, de la tasa de SO<sub>2</sub> libre, de la temperatura y de las aireaciones,

Método de determinación

Para la determinación de la intensidad colorante y tonalidad se siguen los métodos oficiales de análisis de la UE (Comisión Europea, 1990). Para ello se realizan mediciones directas de la muestra a 420, 520 y 620 nm mediante un espectrofotómetro UV/VIS JASCO V-630 (Tokyo, Japón). Medimos la absorbancia a 420, 520 y 620. La suma de las 3 absorbancias nos dará el valor de la intensidad colorante

$$IC = (A_{420} + A_{520} + A_{620})$$

#### **3.2.2.2 Antocianos libres totales (Blouin, 1992)**

La determinación de antocianos totales se basa en la medición de la densidad óptica del vino en un medio fuertemente ácido.

Método de determinación

A 0,1 ml de muestra se le añaden 10 ml de ácido clorhídrico 0,1 M, se esperan 3 horas y se lee la absorbancia a 520 nm, utilizando como blanco HCl 0,1 M.

#### **3.2.2.3 Índice de PVPP (Blouin, 1992; Vivas et al., 1994)**

El Índice de Polivinilpirrolidona (PVPP) indica el porcentaje de antocianos combinados con los taninos. La mayor concentración de combinaciones antocianos-taninos justifica la mayor contribución de los antocianos al color (presentan un rojo más intenso y menor tonalidad azul), y sobre todo la estabilidad del color, evitan la oxidación de los antocianos, así como la disminución de la astringencia de los taninos (Blouin, 1992; Vivas et al., 1994).

#### Método de determinación

Se diluye en vino 1/50 con agua destilada y se lee su absorbancia a 280 nm, con cubeta (azul) de 10 mm, obteniéndose el valor Do0. El blanco se mide con agua destilada. En un tubo de ensayo mantenido a 0°C se introduce: 2 mL de vino diluido 1/5 con agua destilada y 2 ml de PVPP 0,6%. Se agita y se deja en reposo durante 10 minutos. A continuación se añaden 6 mL de tricloroacético (TCA) al 20 %, se agita y se deja reposar durante otros 10 minutos. Esta disolución se centrifuga durante 8 minutos a 4000 rpm. Finalmente se diluye 1:2 una alícuota del sobrenadante para poder tener disolución del vino 1: 50. Se mide la absorbancia de dicha disolución en el espectrofotómetro a 280 nm, en cubeta de cuarzo de 10 mm de camino óptico, obteniéndose de esta forma Do1 . El blanco se mide con una disolución de TCA al 6%.

El índice de PVPP se obtiene mediante la siguiente expresión, donde Do0- Do1 representa la cantidad de antocianos combinados con los taninos en la disolución, que se corresponden con los polifenoles fijados por el PVPP, que son los que forman parte del sedimento:

$$I. PVPP (\%) = (DO0 - DO1/DO0) \times 100$$

#### **3.2.2.4 Índice de Polifenoles Totales (Ribéreau-Gayon et al., 1974)**

El índice de Polifenoles Totales es un valor que representa la totalidad de los compuestos polifenólicos de los vinos, y se determina por medición de la absorbancia a 280 nm, que es la longitud de onda a la que escinde el grupo fenol.

#### Método de determinación

La metodología consiste en diluir previamente el vino y medir la absorbancia a 280 nm (UV) en una cubeta de cuarzo frente al agua.

$$I.P.T. \text{ de la solución} = A_{280} \times \text{Factor de dilución}$$

#### **3.2.2.5 Concentración de polifenoles totales (Blouin, 1992)**

Se utiliza el método de Puissant-León modificado.

#### Método de determinación

Se toman 0,2 ml de vino y se colocan en una cubeta de 10 mm de camino óptico. Se le añaden 3,8 ml de una solución de HCl 1M, se tapan y se agitan por inversión. Dejar reposar

durante tres horas antes de la medida. Las medidas deben efectuarse antes de 24 horas. A continuación se mide la absorbancia a 280, 520 y 700 nm frente a un blanco de HCl 1M.

Se construye una recta de calibrado con ácido gálico anhídrido de 0 a 25 mg/l. A partir de esta se puede calcular la concentración con la siguiente fórmula:

$$P_{tot} \left( \frac{mg}{l} \right) = \left( \frac{A_{280} - aP}{bP} \right) \cdot FD$$

FD: Factor de dilución en la medida colorimétrica.

aP: valor de la ordenada en el origen de la función de calibración.

bP: valor de la pendiente de la función de calibración.

### **3.2.2.6 Concentración de taninos totales**

A partir de las medidas de absorbancia tomadas para la determinación de polifenoles totales (280, 520 y 700 nm) es posible determinar la cantidad de taninos totales aplicando la siguiente fórmula:

$$T_{tot} \left( \frac{mg}{l} \right) = Abs\ 520 - 0,2(Abs\ 320 - 0,2 \cdot Abs\ 520) - 0,6 \cdot Abs\ 520$$

### **3.2.2.7 Taninos condensados totales (Ribéreau-Gayon y Stonestreet, 1965)**

Las proantocianidinas tienen la propiedad de ser transformables parcialmente en antocianidinas rojas por calentamiento en medio ácido. Este calentamiento conduce a la ruptura de ciertas uniones y a la formación de carbocationes que se transforman parcialmente en cianidina y catequinas si el medio es suficientemente oxidante (reacción de Bete-Smith). Este método consiste en utilizar esta propiedad para la detección de taninos en el medio, y tiene lugar tanto con las formas monómeras (catequinas) como con las formas polimerizadas (proantocianidinas), en este último caso la reacción provoca la ruptura por hidrólisis de ciertas uniones que luego se transforman en antocianidinas, y son estas las que se determinan por medición colorimétrica. En los vinos tintos, se puede admitir que la coloración propia de las antocianidinas varía poco durante el calentamiento.

#### Método de determinación

El vino ha de estar recientemente centrifugado y diluido 1/50. Si se analiza mosto vino dulce, pasar por cartucho Sep Pack C-18 para eliminar azúcares.

Se colocan en dos tubos de ensayo (Tubo 1 y Tubo 2) 1 ml de vino diluido, 0,5 ml de agua destilada y 3 ml de HCl 12 N. El tubo 1 se tapa herméticamente 0,5 ml de agua destilada y 3 ml de HCl 12 N. El tubo 1 se tapa herméticamente y se protege de la luz con papel de aluminio. A continuación se mete dentro de un baño maría a 100°C durante 30 minutos. El tubo 2 se deja a temperatura ambiente.

Al cabo de 30 minutos de ebullición se saca el Tubo 1 del baño y se enfría rápidamente. Posteriormente, a los dos tubos se les añade 1 ml de etanol absoluto (o de 96°) y después de agitarlo se leen las absorbancias a 550 nm en cubetas de 10 mm de camino óptico utilizando como blanco agua destilada, obteniéndose A1 y A2.

La concentración de taninos viene dada por la expresión:

$$\text{Taninos Condensados Totales (g/L)} = (A1 - A2) \times 19,33.$$

El coeficiente de 19,33 corresponde al coeficiente de extinción molar de la cianidina obtenida por la hidrólisis ácida de los taninos condensados, corregido para dar el resultado en g/l.

### **3.2.2.8 Monómeros de flavanoles**

Las catequinas son compuestos fenólicos del tipo flavonoide (flavan-3-ol). La condensación de las catequinas y epicatequinas da lugar a los taninos condensados. El método de cuantificación de catequinas se fundamenta en la capacidad de la vainillina para reaccionar selectivamente con las posiciones seis y ocho de las moléculas de flavanoles, formando un compuesto de adición que, por eliminación de agua, forma un cromóforo rojo. La reacción de la vainillina con las procianidinas da coloraciones menos intensas cuanto más elevado sea el grado de polimerización de los taninos, ya que son menores los puntos de ataque libres (Peri y Pompei, 1971).

#### Método de determinación

El procedimiento consiste en diluir el vino tinto 10 veces con agua desionizada y se introducen 0,5 ml de vino en dos tubos de vidrio oscuro con tapón (o transparente tapado con papel albal).

En el tubo a ( $A_a$ ) se introduce además, 1 ml de HCl (35%), 0,5 ml de vainillina (1%) en metanol), y 0,5 ml de alcohol etílico (96%).

En el tubo b ( $A_b$ ) se introducen, 1 ml de HCl (35%) y 1 ml de alcohol etílico (96%)

Se mezcla y se deja reaccionar 15 minutos. A continuación se leen las absorbancias en cubetas de 1 cm de paso óptico de luz a 500 nm .

$$\text{Absorbancia}_{\text{catequinas}} = A_A - A_B$$

Para expresar los resultados en concentración de catequina, se ha de realizar una recta de calibrado, e interpolar en la recta la diferencia entre las absorbancias de los tubos A y B ( $A_A - A_B$ ). Después de interpolar el resultado se multiplica por 10. El resultado se expresa en mg/l de catequina y sin decimales.

Si no se hace recta de calibrado, un cálculo aproximado sería:

$$y = 531.35 x - 1.1033 \quad \text{dónde } x = A_A - A_B.$$

### **3.2.2.9 Índice de DMACH**

El proceso se basa en la estimación del grado de polimerización de los taninos del vino utilizando un aldehído específico de estructuras fenólicas, el *p*-dimetilaminoacetaldehído (D.M.A.C.H) (Vivas, 1994). La reacción de las procianidinas con el *p*-dimetilaminoacetaldehído dará lugar a una coloración menos elevada cuanto más elevado sea el grado de polimerización de taninos.

#### Método de determinación

Se diluye el vino con metanol a 1/20. En un tubo de ensayo se introducen 0,5 ml de vino diluido y 2,5 ml de reactivo de DMACH, se agita y al cabo de 10 minutos se mide la absorbancia de la muestra a 640 nm, esta lectura será  $D_m$ .

Se realiza un testigo que complete la absorbancia que puedan presentar otros compuestos a 640 nm. Para ello se introduce en un tubo de ensayo 0,5 ml de vino diluido y 2,5 ml de metanol, agitamos y esperamos 10 minutos y leemos la absorbancia a 640 nm utilizando como blanco metanol, esta lectura será  $D_t$ .

La lectura de DMACH viene definida por la formula siguiente:

$$D.O.DMACH = (D_m - D_t)$$

A partir del valor de los taninos condensados calcularemos el índice de polimerización:

$$\text{Índice de DMACH \%} = (D.O. DMACH / [\text{TANINOS}]) \times 100$$

### **3.3 Análisis estadístico**

Los resultados fueron analizados mediante un ANOVA con un nivel de significación del 95% y utilizando para las comparaciones múltiples el test LSD. Los cálculos se realizaron con el Software STATGRAPHICS Centurion XVI (Version 16.2.04).

El análisis de la varianza (ANOVA) engloba una serie de métodos estadísticos para contrastar diferencias entre las medias de varios grupos de datos. Mediante estos métodos se divide la variación total existente en el conjunto de datos en diversas fuentes de variación, y se determina mediante un contraste de hipótesis, si la aportación relativa de cada una de ellas a la variación total es significativa o no.

## 4 Resultados y discusión

### 4.1 Caracterización de los vinos según los parámetros convencionales

La tabla 2 recoge los resultados del análisis de parámetros convencionales de los vinos, previos a la fermentación maloláctica. Los parámetros convencionales incluyen acidez total, pH y grado alcohólico. Las medidas se realizaron por duplicado.

**Tabla 2.** Acidez total (g/l de ácido tartárico), pH y G.A. (grado alcohólico). Valores medios y desviaciones.

Parámetros	0%	20%	60%	F-ratio	P-value
Acidez Total	5,60 ± 0,14 <sup>a</sup>	6,15 ± 0,31 <sup>a</sup>	6,15 ± 0,75 <sup>a</sup>	0,84	0,4715
pH	3,65 ± 0,06 <sup>a</sup>	3,69 ± 0,02 <sup>a</sup>	3,81 ± 0,07 <sup>b</sup>	7,08	0,0208
Grado Alcohólico	14,2 ± 0,28 <sup>b</sup>	13,13 ± 0,32 <sup>a</sup>	12,8 ± 0,14 <sup>a</sup>	16,01	0,0251

Diferentes superíndices en una misma fila indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre los vinos. 0%, 20% y 60% indican los porcentajes de raspón en la muestra.

La **acidez total** del mosto y del vino varía dependiendo de múltiples factores, entre ellos el tipo de variedad, el clima, el suelo, las prácticas culturales, etc. En esta determinación no se observaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre las muestras. Los valores observados se encuentran dentro de la normalidad, ya que la legislación comunitaria exige para los vinos de mesa (Reglamento (CEE) núm. 822/1987) un contenido en acidez total expresado en ácido tartárico, no inferior a 3,5 g/l. Además de encontrarse dentro de la legalidad podríamos considerar 5,6 y 6,15 g/l de ácido tartárico valores óptimos, teniendo en cuenta que se trata de una zona cálida donde los problemas por falta de acidez son habituales. Estos valores elevados se debieron probablemente a las características de la añada 2016 que según la D.O.P. Valencia está calificada como excelente.

El **pH** nos permite calibrar la fuerza de los ácidos presentes, y por lo tanto, su grado de disociación. Con un pH de 3,81 para la muestra con 60% de raspón, se observaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) respecto a aquellas con 0% y 20%, entre las cuales no se observaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ). Este hecho podría explicarse por la

composición del escobajo, cuyo jugo tiene un pH superior a 4. La extracción del mismo durante la maceración produciría un aumento significativo del pH final para una cantidad considerable de raspón como es el 60%. Este resultado era de esperar puesto que ha sido estudiado que los raspones pueden ceder potasio al medio en el que se maceran, lo cual causaría la precipitación de una fracción del ácido tartárico en forma de bitartrato de potasio (Hashizume, *et al.*, 1998). No obstante, esto no se reflejó en los valores de acidez total del vino, como ya se ha comentado.

En la medida del **grado alcohólico** se observó que la maceración con raspones produjo un descenso de más de un grado en ambas muestras con 20% y 60% de raspón, que presentaron 13,13 y 12,8 grados respectivamente, respecto a la muestra 0% que presentó un grado alcohólico de 14,2. Estas diferencias fueron significativas ( $p < 0,05$ ), lo cual podría explicarse por la capacidad de los raspones para absorber etanol y liberar agua (Hashizume, *et al.*, 1998). Un 20% de raspón ya sería suficiente para disminuir significativamente el grado alcohólico, mientras que no se observaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre los dos diferentes porcentajes de raspón. La disminución del grado alcohólico con la incorporación de raspón en fermentación puede ser interesante en la nueva tendencia de elaboración de vino tinto, ya que se pretenden obtener caldos menos alcohólicos donde predomine la expresión de la fruta y el terruño.

## 4.2 Composición polifenólica de los vinos

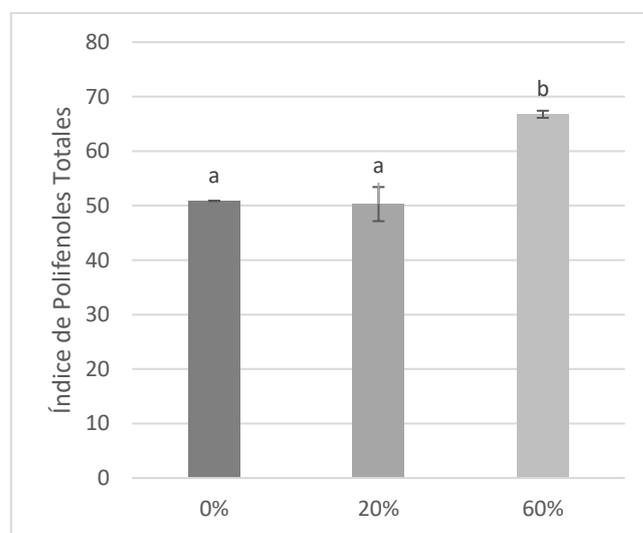
La tabla 3 recoge los resultados obtenidos en el análisis de polifenoles, que permitió comparar mediante un análisis estadístico la influencia del raspón en la concentración de polifenoles presentes en las muestras. Las medidas se realizaron por duplicado o triplicado.

**Tabla 3.** IPT: Índice de Polifenoles Totales (índice), Polifenoles: Polifenoles Totales (g/l de polifenoles), IC: Intensidad Colorante (índice), Antocianos: Antocianos Libres Totales (mg/l de antocianos), IPVPP: Índice de polyvinylpolipirrolidona (%), Monómeros: monómeros de flavanoles (mg/l de catequinas), Taninos: taninos totales (g/l de taninos), Tan. Cond.: Taninos condensados (g/l de taninos condensados), DMACH: Índice de DMACH (%). Valores medios y desviaciones.

Parámetros	0%	20%	60%	F-ratio	P-value
<b>IPT</b>	50,87 ± 0,01 <sup>a</sup>	50,28 ± 3,13 <sup>a</sup>	66,77 ± 0,65 <sup>b</sup>	72,74	0,0000
<b>Polifenoles</b>	4,35 ± 0,11 <sup>a</sup>	4,03 ± 0,26 <sup>a</sup>	5,23 ± 0,35 <sup>b</sup>	28,57	0,0000
<b>IC</b>	25,91 ± 0,02 <sup>b</sup>	21,69 ± 0,15 <sup>a</sup>	23,25 ± 1,71 <sup>a</sup>	9,43	0,0103
<b>Antocianos</b>	857,55 ± 16,85 <sup>b</sup>	747,95 ± 43,42 <sup>a</sup>	775,39 ± 64,49 <sup>a</sup>	6,21	0,0141
<b>IPVPP</b>	13,42 ± 0,92 <sup>a</sup>	15,97 ± 5,02 <sup>a</sup>	11,88 ± 5,30 <sup>a</sup>	0,73	0,5137
<b>Monómeros</b>	148,90 ± 26,15 <sup>a</sup>	217,33 ± 45,13 <sup>a</sup>	304,56 ± 49,31 <sup>b</sup>	8,77	0,0124
<b>Taninos</b>	2,64 ± 0,069 <sup>a</sup>	2,51 ± 0,16 <sup>a</sup>	3,52 ± 0,24 <sup>b</sup>	45,96	0,0000
<b>Tan. Cond.</b>	1,88 ± 0,28 <sup>a</sup>	1,89 ± 0,27 <sup>a</sup>	2,92 ± 0,34 <sup>b</sup>	26,32	0,0000
<b>DMACH</b>	57,15 ± 3,40 <sup>a</sup>	58,18 ± 5,76 <sup>a</sup>	56,20 ± 5,21 <sup>a</sup>	0,21	0,8174

Diferentes superíndices en una misma fila indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre los vinos. 0%, 20% y 60% indican los porcentajes de raspón en la muestra.

El **Índice de Polifenoles Totales (IPT)** valora la totalidad de los compuestos polifenólicos de los vinos. Cuanto mayor es este índice, mayor cantidad de polifenoles se pueden encontrar en el vino en cuestión. Como se puede observar en la figura 2, se observó un aumento significativo del índice en la muestra con 60% de raspón, que presentó un IPT de 66,77, mientras que no se observaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre las muestras con 0% y 20% de racimo entero cuyos IPT fueron de 50,87 y 50,28 respectivamente. Teniendo en cuenta que según Hidalgo (2003), el IPT para la elaboración de un buen vino tinto debe estar comprendido entre 60 y 70, con esta técnica podríamos conseguir una buena extracción de material polifenólico con maceraciones más cortas.

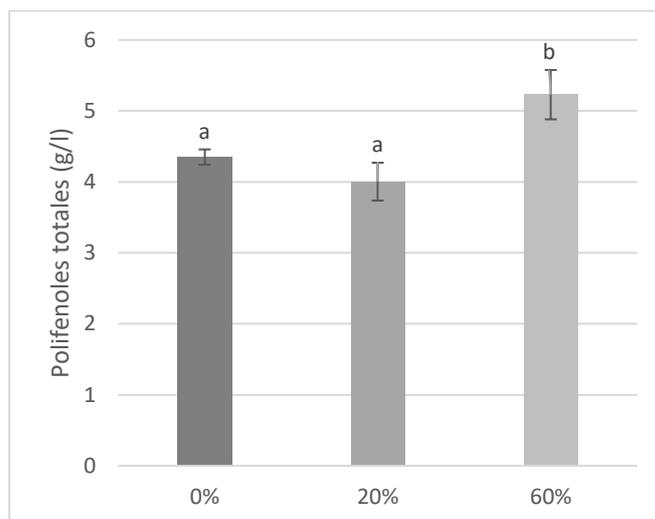


**Figura 2.** Índice de Polifenoles Totales. Letras diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre las muestras. 0%, 20% y 60% indican los porcentajes de raspón en la muestra.

Esta elevada extracción se debe probablemente a la elevada carga polifenólica del raspón, que representa un 20% del total de los polifenoles del racimo (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006). Se podría decir que la incorporación de un 60% de racimo entero en el encubado produce un aumento significativo en la composición polifenólica del vino, lo cual puede ser interesante en variedades con poca carga polifenólica o cuando se deseen hacer maceraciones más cortas, ya que para un mismo tiempo de maceración, se puede extraer una mayor cantidad de polifenoles.

La cantidad de **polifenoles totales** expresada en g/l mostró las mismas diferencias que se encontraron en el IPT. Se puede observar un aumento significativo ( $p < 0,05$ ) de la cantidad de polifenoles en el vino con mayor porcentaje de raspón (60%), probablemente debido al elevado contenido en polifenoles por parte del raspón que se liberarían en maceración, como ya hemos comentado. La concentración de polifenoles en la muestra con

60% de raspón fue superior en aproximadamente 1g/l respecto a las muestras 0% y 20%, como se muestra en la figura 3.



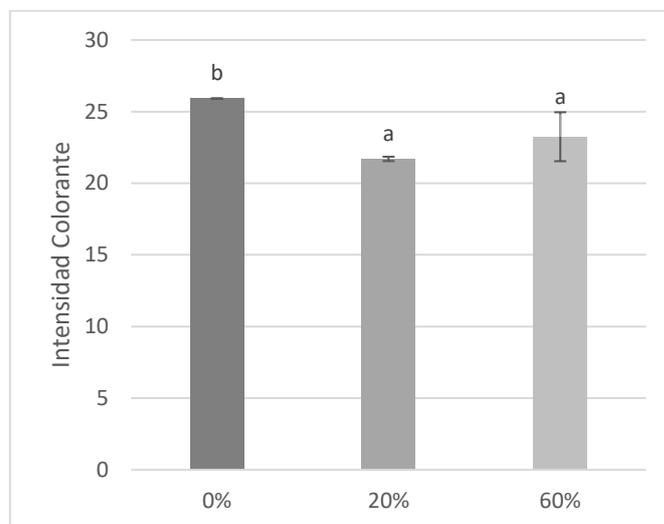
**Figura 3.** Polifenoles totales (g/l). Letras diferentes indican diferencias significativas ( $p<0,05$ ) entre las muestras. 0%, 20% y 60% indican los porcentajes de raspón en la muestra.

Aunque puede ser interesante en la elaboración de vinos de variedades con poca carga polifenólica deberemos asegurarnos que este material polifenólico sea de calidad y con la suficiente madurez para evitar una excesiva extracción de material astringente y herbáceo.

La **Intensidad Colorante** (IC) por su parte permite conocer uno de los atributos fundamentales para la caracterización de un vino, como es el color. Es el primer atributo que se observa en la degustación de vinos, ofreciendo su aspecto, tonalidad e intensidad, información sobre los posibles defectos y virtudes. El color del vino tinto depende de la concentración en antocianos libres, de las combinaciones tanino-antociano, de los taninos y varía también en función del pH, la tasa de  $SO_2$ , de la temperatura y de las aireaciones.

Los resultados muestran diferencias significativas ( $p<0,05$ ) entre la IC del vino elaborado sin raspón (0%), que presentó una IC de 25,91, respecto a los ensayos con 20% y 60% de racimo entero, que presentaron una IC de 21,69 y 23,25 respectivamente. Esto podría explicarse por una fijación de antocianos libres en la estructura del escobajo, y que por tanto no estarían disponibles para su contribución en el color del vino. Además de esto, no se observaron diferencias significativas entre las muestras con racimo entero (20 y 60%) por lo que probablemente una mayor cantidad de raspón no esté relacionada con una mayor

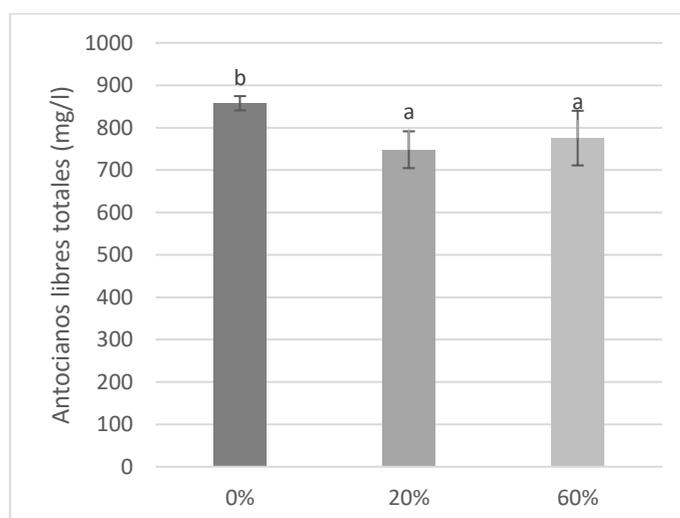
fijación de antocianos en su estructura, sino que un pequeño porcentaje (20%) ya disminuiría considerablemente la IC, como se puede observar en la figura 4.



**Figura 4.** Intensidad Colorante (Índice). Letras diferentes indican diferencias significativas ( $p<0,05$ ) entre las muestras. 0%, 20% y 60% indican los porcentajes de raspón en la muestra.

Además de esto, se podría explicar por el valor significativamente mayor de pH observado en una de las muestras (60%), que favorecería la formación de bases quinonas de color azul y hemicetal incoloro (He, *et al.*, 2012), lo que causaría una disminución en la IC y un aumento de los tonos azulados.

La concentración de antocianos libres totales sigue la misma tendencia que la IC, como se puede observar en la figura 5.



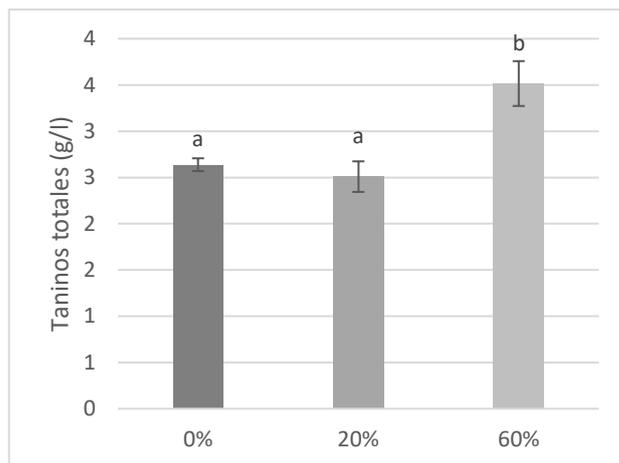
**Figura 5.** Antocianos libres totales (mg/l). Letras diferentes indican diferencias significativas ( $p<0,05$ ) entre las muestras. 0%, 20% y 60% indican los porcentajes de raspón en la muestra.

Se observaron diferencias significativas en la concentración de antocianos libres totales del vino con 0% de racimo entero, que presentó una concentración de antocianos libres totales de 857,55 mg/l, respecto a aquellos con 20% y 60% de raspón, que presentaron 747,55 y 775,39 mg/l de antocianos libres totales respectivamente. Esto coincidiría con la hipótesis planteada para explicar la disminución de la IC, donde probablemente una fracción de antocianos libres se fijaría a la estructura del raspón y dejaría de estar disponible para participar en las reacciones de coloración y/o polimerización.

El **IPVPP** indica el porcentaje de antocianos combinados con taninos. La mayor concentración de combinaciones antocianos-taninos justifica la mayor contribución de los antocianos al color (presentan un rojo más intenso y menor tonalidad azul), y sobre todo la estabilidad del color, evitan la oxidación de los antocianos, así como la disminución de la astringencia de los taninos (Blouin, 1977), (Vivas *et al.*, 1994). A mayor valor del índice, mayores combinaciones antociano-tanino existirán en el vino en cuestión, y por tanto presentarán una mayor estabilidad del color.

Pese a que se observó un descenso significativo en la concentración de antocianos libres totales en los vinos donde se había incorporado raspón, no se observaron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) en las combinaciones antociano-tanino entre los tres ensayos, que presentaron un porcentaje de combinaciones de 11,88% a 15,97%. Esto nos sugiere que la maceración con raspón favorecería las combinaciones de antociano-tanino, ya que pese a haber menor cantidad de antocianos libres disponibles en el medio en las muestras 20% y 60%, no hubo una disminución el índice de PVPP. Así pues, los vinos elaborados con 20% y 60% de raspón tuvieron una IC menor, pero probablemente con la misma estabilidad en el tiempo que aquel elaborado sin raspón (0%), que se explicaría por la aportación de compuestos fenólicos por parte del raspón, que favorecerían reacciones de estabilización y copigmentación (Darias-Martín *et al.*, 2007), aunque para evaluar correctamente la estabilidad de color, se debería estudiar la evolución de la IC durante un período de envejecimiento en botella.

Mediante la determinación de **taninos totales** se estima la concentración en g/l de taninos totales en los vinos, tanto monómeros como polímeros (taninos condensados). En los resultados se observó un aumento significativo ( $p < 0,05$ ) de la concentración de taninos en el vino con mayor porcentaje de escobajo (60%), con 2,4 g/l de taninos totales, respecto a las muestras 0% y 20%, donde se la concentración de taninos fue de 2,64 y 2,51 g/l respectivamente, como se muestra en la figura 6.

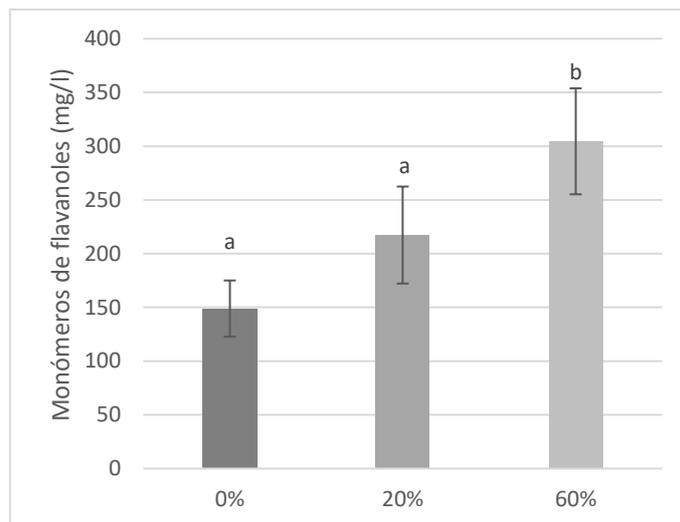


**Figura 6.** Taninos totales (g/l de taninos). Letras diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre las muestras. 0%, 20% y 60% indican los porcentajes de raspón en la muestra.

Siguiendo la tendencia de todo el trabajo, el empleo de un 60% de raspón produjo un aporte significativo de taninos en el medio. Esto se explicaría por la composición tánica del escobajo, puesto que se conoce que sus compuestos fenólicos mayoritarios son los flavan-3-oles, tanto en forma monomérica como polimérica (Souquet *et al.*, 2000).

Esto puede ser interesante para obtener vinos más tánicos, y por lo tanto con mayor protección natural frente al oxígeno, así como favorecer las combinaciones con antocianos y mejorar la estabilidad colorante, como ya hemos observado con el índice de PVPP. No obstante, deberemos asegurarnos de que estos taninos tengan la calidad y madurez adecuada, para evitar que en vez de favorecer, disminuyan la calidad. Será por tanto muy importante seleccionar parcelas de calidad, además de realizar ensayos previos en microvinificaciones para evaluar la calidad organoléptica de los mostos y vinos obtenidos.

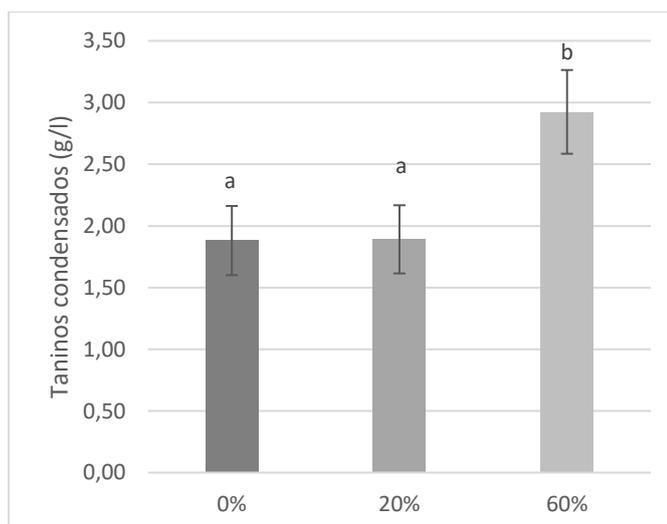
Más específicamente se determinó en relación a los taninos, la concentración en g/l de **monómeros de flavanoles** presentes en el vino, donde se observó una diferencia significativa ( $p < 0,05$ ) entre los ensayos con 0% y 20% de raspón, respecto a aquel que incluía un 60%, lo cual coincidiría con los resultados anteriores. La concentración de monómeros de flavanoles en la muestra 60%, con 304,56 mg/l, duplicó la concentración de la muestra con 0% de raspón, que presentaba 148,90 mg/l. Aunque no se observaron diferencias significativas entre las muestras 0% y 20%, sí que se observó una tendencia de aumento de la concentración de monómeros de flavanoles, puesto que la muestra con 20% presentó una concentración de 217,33 mg/l frente a los 148,90 mg/l de la muestra 0%. Esto se debería a la composición polifenólica del raspón que contiene mayoritariamente flavanoles, como ya se ha comentado. Las diferencias entre las muestras se observan en la figura 7.



**Figura 7.** Monómeros de flavanoles (mg/l de catequinas). Letras diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre las muestras. 0%, 20% y 60% indican los porcentajes de raspón en la muestra.

Se determinó también la concentración de **taninos condensados** o **proantocianidinas**, que provienen de la condensación de catequinas, epicatequinas, epigalocatequinas y epicatequinas-3-*O*-galato.

Como ya se intuía, la concentración de taninos condensados también fue significativamente ( $p < 0,05$ ) superior para la muestra con 60% de racimo entero como se observa en la figura 8.



**Figura 8.** Taninos condensados totales (g/l de taninos condensados). Letras diferentes indican diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre las muestras. 0%, 20% y 60% indican los porcentajes de raspón en la muestra.

En la misma línea, la cantidad de proantocianidinas que contiene el raspón en su estructura produce un aumento significativo no solo en la concentración de taninos totales, sino más concretamente de la concentración de taninos condensados para la muestra con mayor porcentaje de raspón (60%), donde se observó una concentración de 2,92 g/l de taninos condensados, más de 1 g/l superior a los 1,88 y 1,89 g/l de taninos condensados que presentaron las muestras 0% y 20% respectivamente.

Finalmente, el índice de **DMACH** (*p*-dimetilaminoacetaldehído) estima el grado de polimerización de los taninos del vino, lo cual nos permite conocer, además de la concentración en qué se encuentran, en qué grado se encuentran polimerizados. A menor valor de este índice, mayor porcentaje de taninos polimerizados existirán en el medio.

Todos los valores mostraron un índice de DMACH sin diferencias significativas ( $p < 0,05$ ), con valores entre 56,20% y 58,18%, lo cual nos sugiere que aunque la concentración de taninos fuera mayor en el vino con mayor porcentaje de raspón, esto no influyó sobre la polimerización de los mismos, es decir, un mayor porcentaje de taninos no significa necesariamente un mayor grado de polimerización. Además de la concentración de taninos, son necesarios otros factores que permitan la polimerización como la micro-oxigenación y/o el tiempo. Es probable que después de un tiempo de crianza en botella, se hallen diferencias significativas entre el Índice de DMACH de los vinos estudiados en este trabajo.

## 5 Conclusiones

La maceración con raspones influyó en la composición de los vinos elaborados en este trabajo. Los parámetros convencionales como el pH y el grado alcohólico se vieron afectados en los vinos donde se maceró con racimo entero (20% y 60%). Se obtuvieron vinos menos alcohólicos en ambos casos (20% y 60%), y con un pH superior en el vino con más raspón (60%), en ambos casos debido a la composición del escobajo, que incluye un 70% de agua en su estructura y su jugo tiene un pH superior a 4.

La composición polifenólica del raspón aportó en maceración una mayor concentración de polifenoles totales, taninos totales y taninos condensados en el vino elaborado con un 60% de raspón, mientras que no se observó ninguna diferencia entre el vino con 0% y 20% de racimo entero.

Aunque la concentración de taninos fue mayor, no se observó un mayor grado de polimerización entre taninos, pero debido a que esta polimerización está favorecida por factores como la micro-oxigenación y/o el tiempo, sería interesante estudiar la evolución de este factor en el tiempo.

La fijación de antocianos a la estructura del raspón (20% y 60%) y un mayor pH en las muestras con raspón (60%) produjo una disminución de la Intensidad Colorante, aunque una mayor presencia de taninos en el medio favoreció las combinaciones de antociano-tanino, e hizo que no se observaran diferencias entre el I.PVPP de las muestras. Probablemente los vinos elaborados con un porcentaje de racimo entero tendrán una mejor estabilidad colorante con el paso del tiempo, pero para conocerlo será necesario estudiar su evolución.

El empleo de raspón puede suplementar la composición polifenólica de variedades poco tánicas, así como disminuir los tiempos de maceración, ya que para un mismo tiempo de maceración se obtienen vinos con mayor carga polifenólica. Es probable que la mayor concentración de taninos en el medio pueda favorecer la protección natural del vino contra el oxígeno mejorando su capacidad de guarda y la disminución de las dosis de SO<sub>2</sub>, aunque también se debería estudiar su evolución en el tiempo para corroborarlo.

Para evitar la extracción de material polifenólico demasiado herbáceo o astringente, esta técnica solo debería llevarse a cabo con uvas que procedan de parcelas de excelente calidad, y habrá que realizar ensayos previos con micro-vinificaciones para evaluar el impacto organoléptico del raspón.

## 6 Bibliografía

- Blouin, J. (1977). Manuel pratique d'analyse des moûts et des vins. Chambre d'Agriculture de la Gironde,
- Blouin, J (1992). *Tecnicas d'analyse des moûtes et des vins*. Ed. Dujardin-Salleron, Paris, pp 199-201.
- Blouin, J. (2000). La Vinificación Bordelesa de las uvas Tintas; Enología: Fundamentos Científicos Tecnológicos: Cord, Flanzys; pp 465-467.
- Boulton, R. B., Singleton V.L., Bisson L.F., Kunkel R.E. (2002). *Teoría y Práctica de la Elaboración de Vino*. Ed. Acribia.
- Darias-Martín, J., Carrillo-López, M., Echavarri-Granado, J. F., & Díaz-Romero, C. (2007). The magnitude of copigmentation in the colour of aged red wines made in the Canary Islands. *European Food Research and Technology*, 224(5), 643-648.
- Glories Y. (1978). Recherche sur la matière colorante des vins rouges. Tesis Doctoral. Universidad de Burdeos.
- Glories Y. (1984). La couleur des vins rouges. Mesure, origine et interpretation. *Conn. Vigne et Vin*, 10, 51-71.
- Hashizume, K.; Kida, S.; Samuta, T. (1998). Effect of steam treatment of grape cluster stems on the methoxy-pyrazine, phenolic acid and mineral content of red wines fermented with stems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 4382-4386.
- Hidalgo, J. (2003). *Tratado de enología*, tomo I. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.
- Kennedy, J.A. (2008). Grape and wine phenolics: observations and recent findings. *Cien. Inv. Agr.* 35, 77-90.
- OIV. Organización Internacional de la Viña y del Vino (2014). Methods of analysis of wines and must <http://www.oiv.int/oiv/info/enmethodesinternationalesvin>
- Pascual, O., González-Royo, E., Gil, M., Gómez-Alonso, S., García-Romero, E., Canals, J. M., Zamora, F. (2016). Influence of Grape Seeds and Stems on Wine Composition and Astringency. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64 (34), pp 6555-6566.

- Peri C. y Pompei C. (1971). An assay of different phenolic fractions in wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 22, 55-58.
- Peynaud E., (1984). *Connaissance et travail du vin*. Bordas, Paris.
- Peynaud, E. (2006). *Enología Práctica. Conocimiento y Elaboración del Vino*. Ediciones Mundi Prensa. España.
- Ribéreau-Gayon, P. y Stonestreet, E. (1965). Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 9, 2649-2652.
- Ribéreau-Gayon, P. (1974). *The chemistry of red wine color. The Chemistry of Winemaking*. A.D. Webb. Washington.
- Ribéreau-Gayón, J; Peynaud, E.; Sudraud, J.; Ribéreau-Gayón, P., (1979). *Ciencias y técnica del vino. Tomo I: Analisis y control de los vinos*. Editorial Interamericana.
- Ribéreau-Gayon, P.; Dubourdieu, D.; Doneche, B.; Lonvaud, A. (2006). *The Microbiology of Wine and Vinifications*. Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., & Dubourdieu, D. *The chemistry of wine stabilization and treatments*. In P. Ribéreau-Gayon (Ed.), *Handbook of enology*. Eds.; John Wiley and Sons, LTD: Chinchester, UK, 2006; Vol.1 & Vol.2.
- Ruíz, M. (2004). *Tratado de vinificación en tinto*. Ediciones Mundi-Prensa, Madrid.
- Souquet, J. M., Labarbe, B., Le Guernevé, C., Cheynier, V., & Moutounet, M. (2000). Phenolic composition of grape stems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48 (4), pp 1076–1080
- Sun B. and Spranger M.I., (2005). Changes in phenolic composition of Tinta Miuda redwines after 2 years of ageing in bottle: effect of winemaking technologies. *Eur. Food Res.Technol.*, 221, 305-312.
- UE (1987). Reglamento (CEE) núm. 822/1987.
- UE (1990). Official Methods to Wine Analyses. Reglamento 2676/90.

Vivas, N.; Glories, Y.; Lagune, L., Saucier, C., Augustin, M., (1994). Estimation du degré de polymérisation des procyanidines du raisin et du vin par la méthode au pdiméthylaminocinnamaldéhyde. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 28, 319-336.