

En uvas tintas

Factores que regulan el color I Parte

Esta es la primera parte de un tema que proseguirá en el próximo número. En el presente artículo se abordan los aspectos de clasificación general y síntesis de los antocianos, responsables del color de las bayas. En la edición siguiente se tratarán aspectos de extracción y evolución del color del vino.

Por Álvaro Peña
Universidad de Chile. Facultad de
Ciencias Agronómicas
Grupo de Investigación Enológica (GIE).

El color de las bayas es uno de los factores clave en la obtención de vinos de calidad. Los compuestos responsables del mismo en la baya corresponden a un grupo particular de fenoles conocidos como antocianos, los que en el caso de las bayas de *Vitis vinifera* corresponden a cinco y cuyos nombres han derivado de flores como la malva o la petunia, en las cuales son responsables de la coloración de sus pétalos.

En el presente artículo abordaremos aspectos de clasificación general y síntesis de estos compuestos, para posteriormente comentar algunos factores relacionados con la regulación de su síntesis en las bayas. Con

esta base general será más fácil comprender ciertos aspectos de extracción y evolución del color del vino, los cuales serán abordados en una segunda parte en la próxima edición.

Antocianos: clasificación

Para comprender de mejor manera la compleja regulación de la síntesis de antocianos es necesario conocer cómo se clasifican y en qué forma están presentes en la baya. En términos generales, estos compuestos corresponden a un grupo perteneciente, al igual que los taninos, a la familia de los flavonoides. Se caracterizan por presentar una estructura química correspondiente a dos anillos de 6 átomos de carbono unidos por un heterociclo central de 3 átomos de carbono, lo que en forma esquemática se puede resumir co-

mo una estructura C6-C3-C6.

Dentro del grupo de los antocianos encontramos dos subgrupos: las antocianidinas y las antocianinas. Las primeras se diferencian de las segundas por carecer de un azúcar, la glucosa, como parte de su estructura, lo que les confiere menor estabilidad química. Es por esta razón que en la uva sólo es posible encontrar antocianinas, es decir, compuestos con presencia de glucosa en su estructura química (Figura 1). Por lo anterior, encontraremos 5 antocianinas (C3-C6-C6-glucosa) que suelen presentar unida una molécula de glucosa en el carbono número 3 de la estructura química.

El señalar el carbono en que se encuentra la glucosa puede parecer un detalle, pero en el caso de variedades de vid americanas usadas normalmente como portainjertos y sus híbridos (es decir aquellas que no son *Vitis vinifera* o variedades europeas), además de encontrar una glucosa en el carbono 3, se observa en sus antocianinas una glucosa en el carbono 5, lo que se conoce como antocianos diglucosilados. Esta diferencia permite, mediante un análisis

químico, determinar fraudes, ya que nuestra legislación establece que para la elaboración de vinos sólo se pueden utilizar uvas de variedades de *Vitis vinifera*. Este análisis es relativamente fácil de hacer, a un bajo costo mediante el empleo de una técnica analítica conocida como cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC). En la

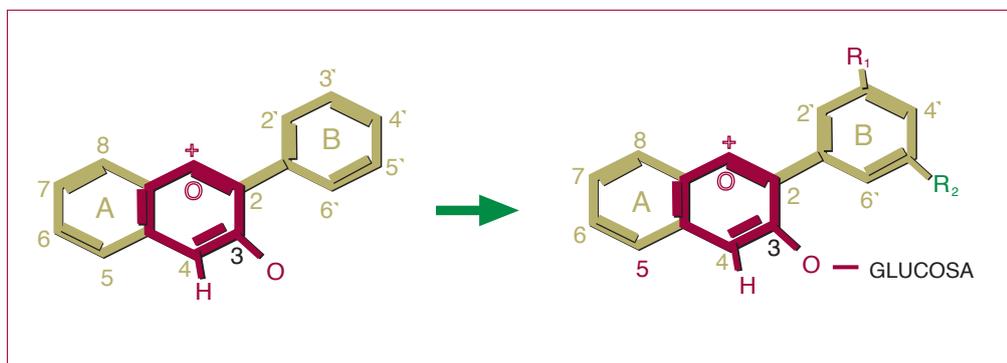


Figura 1. Esquema general de clasificación de los antocianos.

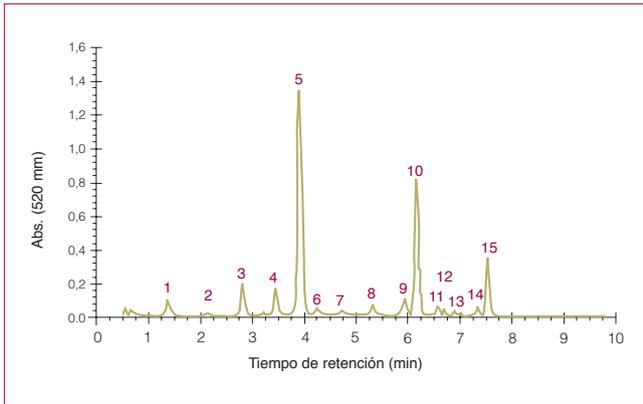


Figura 2 Perfil antociánico de un extracto de hollejos del cv. Carménère.

(1) delphinidina-3-glucósido; (2) cianidina-3-glucósido; (3) petunidina-3-glucósido; (4) peonidina-3-glucósido; (5) malvidina-3-glucósido; (6) delphinidina-3-acetilglucósido; (7) cianidina-3-acetilglucósido; (8) petunidina-3-acetilglucósido; (9) peonidina-3-acetilglucósido; (10) malvidina-3-acetilglucósido; (11) delphinidina-3-p-cumarilglucósido; (12) cianidina-3-p-cumarilglucósido; (13) petunidina-3-p-cumarilglucósido; (14) peonidina-3-p-cumarilglucósido; (15) malvidina-3-p-cumarilglucósido.

Figura 2 se aprecia un perfil antociánico de hollejos del cv. Carménère.

En forma adicional, además de las 5 antocianinas unidas a una molécula de glucosa, es posible encontrar que dicha azúcar se puede unir además a ácidos de diferente naturaleza, tales como el ácido acético, el ácido p-coumárico y en menor medida al ácido cafeico. En la uva como mínimo es posible encontrar las 5 antocianinas unidas sólo a glucosa (glucosiladas), aquellas unidas a glucosa y a su vez ésta al ácido acético (conocidas como acetiladas) y finalmente otras unidas a glucosa y ésta al ácido p-coumarico, conocidas como antocianinas p-coumariladas, dando un total, por lo tanto, de 15 antocianinas (Figura 2).

La única excepción a esta regla la constituye la variedad Pinot Noir, la cual solamente presenta las 5 antocianinas glucosiladas, careciendo del resto, lo que explicaría en parte la menor coloración de los vinos de esta variedad.

Esto deja de manifiesto que cada uno de los grupos descritos tiene un aporte diferente y significativo al potencial color del vino.

Ubicación y ruta de síntesis

Los antocianos corresponden al grupo de pigmentos de la baya conoci-

dos como pigmentos vacuolares, los cuales se encuentran disueltos en el jugo vacuolar de las células de los hollejos y sólo en las variedades tintoras también en la pulpa.

El color de las uvas tintas comienza a aumentar cuando la baya inicia su maduración, simultáneamente a la acumulación de azúcares. La principal ruta de síntesis de los compuestos fenólicos se origina a partir del aminoácido fenilalanina, el cual mediante la acción de la

enzima Fenilalanina-amonioliasa (PAL) da origen al primer compuesto fenólico, el ácido cinámico, base de gran parte de los compuestos fenólicos flavonoides, entre los que se encuentran los antocianos y taninos.

En forma posterior a la PAL es posible apreciar que existe una serie de enzimas descritas en vid y otras es-

pecies que darán origen a diversas clases de compuestos fenólicos, tales como la calcona sintetasa (CHS); calcona isomerasa (CHI), Flavonona-3-hidroxilasa (F-3-H); Dihidroxi-flavonol-4-reductasa (D-4-R); Leucoantocianidina dioxigenasa (LDO); UDP glucosa flavonoide glicosil transferasa (UFGT); Leucoantocianidina reductasa (DFR) y FLS (Figura 3). Todas estas enzimas son sensibles a la luz y temperatura, como se verá más adelante, por lo que el grado de exposición y microclima del racimo serán determinantes en su actividad.

La disminución de las antocianinas al término del proceso de maduración de la baya podría estar relacionada con su destrucción por procesos oxidativos o bien con el paso en forma previa a la glucosilación de las antocianidinas, a la transformación de éstas, y en especial la cianidina y delphinidina. Ambas darían paso a la síntesis de catequinas, compuestos base de los taninos condensados presentes en los hollejos de la baya.

Factores de control

Los factores de control endógeno y exógeno de la síntesis de antocianos en la baya son los siguientes:

Azúcares. Dado que los antocianos son compuestos glucosilados, la presencia de los azúcares para la formación de antocianos es imprescindible. Sin embargo, cabe diferenciar cuándo una sustancia actúa como sustrato para un proceso fisiológico o cuándo ésta controla el proceso. Se ha observado que los frutos mejor expuestos a la luz, pero con bajo contenido en azúcares, no colorean bien, lo que indica que un factor importante para la coloración es su composición química.

Algunos autores proponen que los azúcares no tendrían una función energética sino que de inducción de genes (señal fisiológica), pudiendo observarse que en tejidos in vitro de

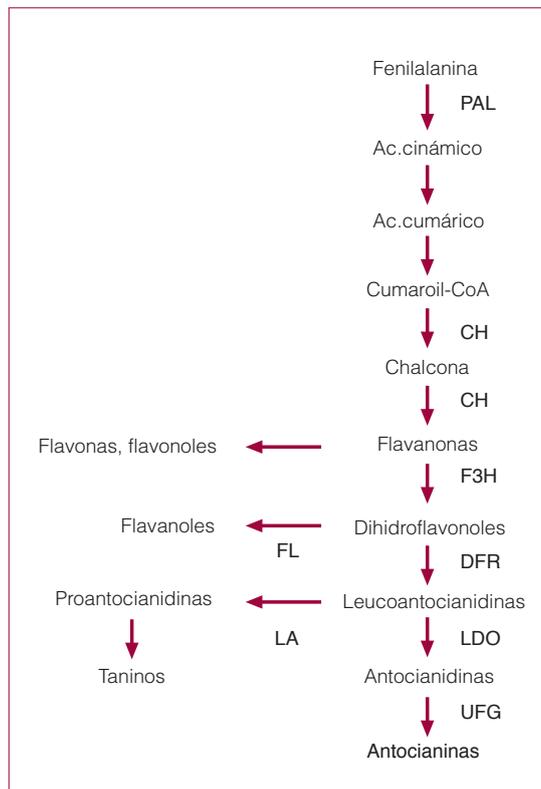


Figura 3. Ruta de síntesis de los principales compuestos fenólicos de la uva y el vino: antocianinas, taninos y flavonoles.

V. vinifera aumenta 12 veces la síntesis de antocianos en presencia de sacarosa respecto a un testigo sin dicho disacárido.

En cuanto a las hexosas (glucosa y fructosa, los principales azúcares presentes en las bayas de vid), existe una alta correlación entre su concentración intracelular y síntesis de antocianos, lo que se explicaría debido a que el gen de la calcona sintetasa es dependiente de dichas hexosas para su expresión. Por lo tanto, los azúcares no solo sirven de base para la formación de los compuestos intermediarios en la síntesis de antocianos sino que además participarían en la regulación de su síntesis.

del color. En forma adicional, y como ya se ha señalado, para la expresión de genes responsables de la maduración de la baya, es indispensable además la presencia de azúcares, los cuales actuarían en forma sinérgica con el ácido absísico. No obstante el fruto de la vid es de tipo no climatérico, es decir, no sigue madurando una vez cosechado y, por lo tanto, la hormona etileno no sería importante en la regulación del proceso de maduración de la baya como ocurre en otras especies, recientes estudios han revelado que aproximadamente dos semanas antes de pinta o envero se observa un aumento en las concentraciones endógenas de etileno en la baya y con éste un

de antocianos y taninos (en especial por su acción sobre la DFR), así como al ácido absísico (ABA), hormona que aumenta a partir de la pinta y que sería la responsable de los procesos de maduración de la baya, controlando enzimas clave como la PAL y CHS, viéndose al igual que las enzimas de la ruta de síntesis de antocianos, afectado también en su actividad por temperaturas superiores a los 30°C.

Carga. En cuanto a factores agronómicos como la carga, el nivel de la misma puede afectar o no la evolución de estos compuestos durante la maduración. En ensayos realizados por nuestro grupo en la Universidad de Chile, hemos podido observar que un raleo en pinta para rendimientos medios y bajos no necesariamente va acompañado de aumentos en la concentración de antocianos totales de las pieles y por consiguiente del color de los vinos (Figura 4), por lo que es importante conocer el efecto del raleo para cada situación donde se practique y no generalizar sobre sus posibles efectos en la calidad de la baya.

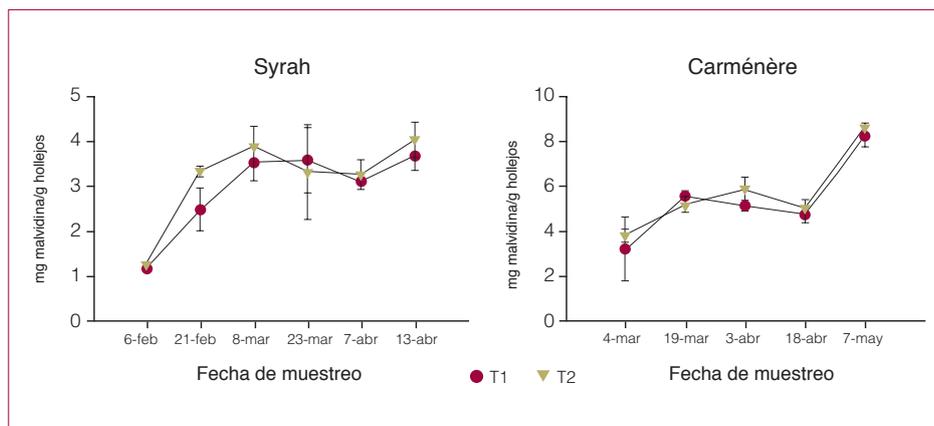


Figura 4. Evolución de antocianos totales en bayas de los cvs. Syrah y Carménère durante la maduración con dos niveles de carga (Syrah: T1: 8 ton/ha; T2: 4 ton/ha; Carménère: T1: 6 ton/ha; T2: 3 ton/ha).

Calcio. En cuanto a este elemento, es posible que actúe como mensajero secundario de señales de traducción y estímulos medioambientales y hormonas, mediante una acción directa sobre proteínas específicas (las activa) y en forma indirecta por activación de la calmodulina, proteína que activa a enzimas con actividad quinasa, es decir, relacionadas con la expresión de genes que regulan la síntesis de antocianos.

Fitohormonas. Se ha podido establecer que el ácido absísico (ABA), cuya concentración aumenta desde la pinta en adelante en los tejidos de la baya, sería el principal responsable de la regulación de la expresión

incremento en la expresión de los genes relacionados con la síntesis de antocianos en el fruto.

Luz y temperatura. La formación de los antocianos está determinada genéticamente, pero puede verse influenciada por factores externos como la luz y la temperatura. Todos los procesos de síntesis de antocianos antes descritos serían dependientes de la temperatura, dado que la mayoría de las enzimas de todos los procesos descritos tienen niveles óptimos de acción entre 15 y 27°C. Estos factores además afectarían al fitocromo, cromoproteína que recibe estímulos lumínicos y que regularía en forma importante la ruta de síntesis

Finalmente y para comprender mejor lo complejo que resulta el color del vino tinto, es importante señalar que además de los antocianos presentes como pigmentos vacuolares, otros compuestos como ácidos fenólicos, taninos y flavonoles también presentes en las vacuolas, podrían formar complejos con los antocianos en procesos conocidos como de co-pigmentación, de amplio estudio actualmente, explicando la variedad en la tonalidad y expresión de color que presentan los frutos de los cultivares usados en la elaboración de vinos.

En la descripción de dichos procesos y el color del vino se centrará nuestro próximo artículo que complementará lo entregado en el presente. **V**