



MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

Dipòsit Legal: T 1099-2014

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

Maite Edo Roca

**Maduració de Carinyena i Garnatxa negra a la Terra Alta.
Composició fenòlica del raïm i del vi.**

TESI DOCTORAL

dirigida pel Dr. Albert Mas Barón

Departament

de Bioquímica i Biotecnologia



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2014

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014



UNIVERSITAT
ROVIRA I VIRGILI

Departament de Bioquímica i Biotecnologia

Campus Sescelades

C/ Marcel·lí Domingo, s/n

43007 Tarragona

Tel: +34 977559521

Fax: +34 977558232

FAIG CONSTAR que aquest treball, titulat “Maduració de Carinyena i Garnatxa negra a la Terra Alta. Composició fenòlica del raïm i del vi.”, que presenta Maite Edo Roca per a l’obtenció del títol de Doctora, ha estat realitzat sota la meua direcció al Departament de Bioquímica i Biotecnologia d’aquesta universitat i que aconsegueix els requeriments exigits.

Tarragona, 20 de gener de 2014

El director de la tesi doctoral

Dr. Albert Mas Barón

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

Aquest treball ha constituït una de les línies de recerca del Departament de Bioquímica i Biotecnologia de la Universitat Rovira i Virgili, i tots els resultats que es presenten en aquesta memòria són fruit dels experiments realitzats al laboratori de Fisiologia Vegetal de la Facultat d'Enologia de Tarragona en la seva major part, i també a l'IRTA Mas Bover de Reus i a Shirota Functional Foods.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

Agraïments

Emprendre una tesi doctoral mai va ser un dels meus propòsits. Però el que va començar com un treball d'estiu a la URV ha acabat sent la meva tesi. Mentiria si digués que tot ha estat fàcil. Començar una tesi en una temàtica que no domines és realment complicat. Malgrat tot, l'esforç ha valgut la pena, tant pel què he après com per les persones que m'he anat trobant en el camí.

És per aquest motiu que vull agrair tot el seguit d'aventures d'aquesta tesi als seus protagonistes:

La Dra. Montse Nadal, qui em va brindar l'oportunitat d'explorar un món que era totalment nou per a mi.

La Sumpta, qui va començar tot aquest enrenou des d'Unió Corporació Alimentària.

La Sònia, qui em va acompanyar a fer els primers passos cap a la viticultura i l'enologia.

La Sandra Doix, la poboledana més trempada! amb qui vaig passar uns estius inoblidables entre ceps.

Els amics del laboratori, amb qui hem compartit fatigues però també molt bons moments; el Nikos, la Nair, el Carlos, la Roser, l'Antonino, l'Alejandra, el Josep Maria Vernet, el Xavi Ganiko, la Carla, el Claudio, la Marian, la Cata i la Yunuen.

Els més eficients del departament, en Santiago, la Rosa i la Pietat, sempre de bon humor i preparats per donar-te un cop de mà resolent qualsevol problema logístic.

El Pep, el Josep Maria i el Pedro per la seva amabilitat i bona predisposició al Mas dels Frares.

El Dr. Josep Valls i la Dra. Pilar Martí per la seva bona acollida a Shirota Functional Foods.

El Sr. Anton Monner, que amb una jornada intensiva i magistral em va revelar els secrets dels sòls de la Terra Alta.

El Dr. Joan Ramon Gispert de l'IRTA Mas Bover, pel seu temps dedicat a les explicacions sobre el funcionament de les plaques Richards i l'escaneig de fulles.

El Dr. Nicolàs Rozès per la seva ajuda i els seus bons consells amb el cromatògraf.

El grup de Tecnologia Enològica, amb el Dr. Fernando Zamora al capdavant, per haver-me adoptat en algun que altre congrés.

El Dr. Albert Mas i la Dra. Maria Jesús Torija per la seva diligència i el seu suport fins al darrer moment.

Els propietaris de les vinyes, Francesca Vidal, Josep Albesa, Joaquim Masdeu i Josep Maria Ferrer, perquè el treball realitzat en aquesta tesi no s'hagués pogut dur a terme sense la col·laboració desinteressada d'aquests viticultors de la Terra Alta que m'han deixat "trastejar" les seves finques i m'han subministrat el raïm. És per això que vull agrair la col·laboració de la Cooperativa de Vilalba dels Arcs. I també, agrair-li al Consell Regulador de la DO Terra Alta les dades de la comarca que m'ha facilitat.

La Dra. Míriam Lampreave, a qui li estic molt agraïda el fet d'haver-hi estat sempre; i, molt especialment, el Toni Sánchez i la Dra. Mireia Giralt perquè sense ells aquesta tesi encara no s'hauria enllestit.

I per acabar, vull expressar la meva gratitud més sincera al Dr. Gerard Pujadas, al Dr. Quico Díaz i a la Dra. Mar Figueras per haver aconseguit que els drets de l'estudiant no siguin foc d'encenalls. I que, per fi, aquesta tesi pugui ser llegida a on correspon.

Moltes gràcies a tots!!!

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

Als meus pares, al Víctor i a l'Edu.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

SUMARI

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

1. INTRODUCCIÓ	23
1.1. Justificació	25
1.2. La comarca de la Terra Alta: situació i elements naturals, clima, edafologia, context social i econòmic, viticultura i enologia.....	27
1.3. Bioquímica de maduració i fisiologia del raïm. Síntesi de metabòlits primaris i secundaris. Maduració i verema	29
1.4. Referències bibliogràfiques.....	31
2. OBJECTIUS	35
2.1. Objectius generals.....	37
2.2. Objectius específics	37
3. MATERIALS I MÈTODES EXPERIMENTALS I ANALÍTICS	39
3.1. Detalls de l'àrea d'estudi.....	41
3.2. Disseny experimental.....	41
3.3. Detalls varietat/mesoclima/sòl/portaempelt de cada ubicació	41
3.4. Feines i accions de prevenció al camp	44
3.5. Dades climàtiques	44
3.6. Mesures de planta.....	45
3.7. Mostreigs i anàlisis	46
3.7.1. Mostreig i transport.	46
3.7.2. Processat de les mostres.	46
3.7.3. Contribució de les parts distals en el total del pes del raïm.	47
3.7.4. Anàlisis clàssiques.....	47
3.7.5. Anàlisis de maduració fenòlica.....	47
3.7.6. Anàlisis cromatogràfiques.	47
3.8. Elaboració i anàlisis del vi.....	51
3.9. Anàlisi estadística	51
3.10. Referències bibliogràfiques.....	52

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ	53
CAPÍTOL I. CARACTERITZACIÓ DE LES VINYES	55
I.1. Ampelografia de Carinyena i Garnatxa	57
I.2. Clima	59
I.2.1. Dades climàtiques generals a la Terra Alta	59
I.2.2. Dades climàtiques específiques de cada vinya	60
I.3. Efectes del clima sobre la fenologia	63
I.4. Característiques edafoclimàtiques de les parcel·les.....	64
I.5. Mesures vegetatives i productives dels ceps	65
I.6. Microclima de la planta	67
I.6.1. Intercepció de la radiació solar per la coberta vegetal del cep	67
I.6.2. Temperatura de la fulla i el raïm	70
I.6.3. Conductància estomàtica	74
I.7. Comportament isohídric i anisohídric	76
I.8. CONCLUSIONS.....	77
I.9. Referències bibliogràfiques	78
CAPÍTOL II. COMPOSICIÓ DE BAIA. UNIFORMITAT I CINÈTICA DE MADURACIÓ CLÀSSICA I FENÒLICA	81
II.1. INTRODUCCIÓ	83
II.2. RESULTATS	85
II.2.1. Uniformitat del raïm i cinètica de maduració de la baia	85
II.2.2. Composició de la baia en verema	91
II.3. DISCUSSIÓ	92
II.3.1. Uniformitat del raïm i cinètica de maduració de la baia en Carinyena.....	92
II.3.1.1. Polpa	92
II.3.1.2. Maduració fenòlica	93
II.3.2. Uniformitat del raïm i cinètica de maduració de la baia en Garnatxa	93
II.3.2.1. Polpa	93
II.3.2.2. Maduració fenòlica	94
II.3.3. Composició de la baia en verema	95
II.4. CONCLUSIONS.....	96
II.5. Referències bibliogràfiques	98

Article “ How terroir affects bunch uniformity, ripening and berry composition in <i>Vitis vinifera</i> cvs. Carignan and Grenache ”	99
CAPÍTOL III. COMPOSICIÓ ANTOCIÀNICA DE BAIA I VI	119
III.1. INTRODUCCIÓ	121
III.2. RESULTATS I DISCUSSIÓ	124
III.2.1. Composició de la baia	124
III.2.2. Composició antociànica de la baia	126
III.2.2.1. Vigor	126
III.2.2.1.1. Perfil antociànic de la baia	129
III.2.2.2. Uniformitat de la maduració del raïm	129
III.2.3. Composició del vi	131
III.2.4. Composició antociànica dels vins	132
III.2.4.1. Vigor	132
III.2.4.1.2 Perfil antociànic del vi	133
III.2.4.2. Uniformitat	134
III.3. CONCLUSIONS	134
III.4. Referències bibliogràfiques	136
Article “ Anthocyanin composition in Carignan and Grenache grapes and wines as affected by plant vigor and bunch uniformity ”	139
CAPÍTOL IV. COMPOSICIÓ DE PROCIANIDINES DE LES LLAVORS	163
IV.1. INTRODUCCIÓ	165
IV.2. RESULTATS	167
IV.2.1. Evolució de les procianidines des del verol a la verema	167
IV.2.2. Composició de procianidines de la llavor en verema	170
IV.2.3. Composició de procianidines de la llavor en verema. Variabilitat existent en les parts distals del raïm	171
IV.2.4. Efecte de l’anyada, el vigor i la part distal del raïm sobre la composició de procianidines de la llavor	172
IV.3. DISCUSSIÓ	173
IV.3.1. Evolució de les procianidines des del verol a la verema	173
IV.3.2. Composició de procianidines de la llavor en verema	174
IV.3.3. Composició de procianidines de la llavor en verema. Variabilitat existent en les parts distals del raïm	175
IV.3.4. Efecte de l’anyada, el vigor i la part distal del raïm sobre la composició de procianidines de la llavor	175
IV.4. CONCLUSIONS	175

IV.6. Referències bibliogràfiques	177
Article “ Vine vigor and cluster uniformity on seed procyanidin composition in a warm Mediterranean climate ”	179
APÈNDIXS	199
APÈNDIX 1. COMPOSICIÓ DE PROCIANIDINES EN VINS.....	201
Referències bibliogràfiques	204
APÈNDIX 2. TAST DE VINS	205
Referències bibliogràfiques	210
5. DISCUSSIÓ GENERAL	213
Referències bibliogràfiques	218
6. CONCLUSIONS FINALS	221

LLISTAT DE FIGURES

Figura 1.1. Distribució de la població ocupada a la Terra Alta l'any 2006	25
Figura 1.2. Distribució sectorial del VAB [any 2006].	25
Figura 1.3. Diagrama del procés de desenvolupament de la baia des de la floració fins a l'agostejament.	30
Figura 3.1. Parcel·la vitícola de Carinyena de maduració primerenca i vigor feble (L-Car).	42
Figura 3.2. Parcel·la vitícola de Carinyena de maduració tardana i vigor alt (H-Car).....	42
Figura 3.3. Parcel·la vitícola de Garnatxa de maduració primerenca i vigor feble (L-Gre).	43
Figura 3.4. Parcel·la vitícola de Garnatxa de maduració tardana i vigor alt (H-Gre).....	43
Figura 3.5. Estació meteorològica HOBO.	44
Figura 3.6. Àrea de fulla (mm ²) de Carinyena i Garnatxa vs. longitud del nervi principal (mm).....	45
Figura 3.7. Ceptòmetre.	46
Figura 3.8. Termòmetre.	46
Figura 3.9. Poròmetre.	46
Figura 3.10. Cromatograma dels compostos identificats en la fracció antociànica de les baies i el vi de les varietats Carinyena i Garnatxa.	48
Figura 3.11. Cromatograma dels compostos identificats en la fracció de procianidina de les llavors de les varietats Carinyena i Garnatxa.	50
Figura I.1. Fulla adulta de Carinyena.....	58
Figura I.2. Raïm de Carinyena.....	58
Figura I.3. Fulla adulta de Garnatxa.....	58
Figura I.4. Raïm de Garnatxa	58
Figura I.5. Dies grau acumulats (Σ GDD, °C), temperatura mitjana (T _m , °C) i evapotranspiració (ET ₀ , mm), segons Hargreaves, des de l'1 de juliol fins la data de verema, de les parcel·les de Carinyena (primerenca i tardana) a la DO Terra Alta.....	61
Figura I.6. Dies grau acumulats (Σ GDD, °C), temperatura mitjana (T _m , °C) i evapotranspiració (ET ₀ , mm), segons Hargreaves, des de l'1 de juliol fins la data de verema, de les parcel·les de Garnatxa (primerenca i tardana) a la DO Terra Alta.....	62
Figura I.7. Sòl Xèric Petrocàlcid (parcel·la L-Gre).....	64
Figura I.8. Sòl Xerofluent (parcel·la H-Car).	64

Figura I.9. Ceps en forma de tetraedre: a: De vigor feble de Carinyena (L-Car); b: De vigor alt de Carinyena (H-Car); c: De vigor feble de Garnatxa (L-Gre). Ceps en forma d'ombrel·la: d:De vigor alt de Garnatxa (H-Gre).....	68
Figura I.10. Mesures de radiació interceptada en el pla per sota dels raïms a les 14:00h (hora oficial). a: en els ceps de Carinyena de vigor feble (L-Car); b: en els ceps de Carinyena de vigor alt (H-Car). c: en els ceps de Garnatxa de vigor feble (L-Gre); d: en els ceps de Garnatxa de vigor alt (H-Gre).	69
Figura I.11. Temperatures (°C) de la fulla de Carinyena (L-Car i H-Car) i Garnatxa (L-Gre, H-Gre) al sol i a l'ombra, respecte a la temperatura ambient, al llarg de tota la jornada, en els estadis de verol i verema, el 2007.	70
Figura I.12. Temperatures (°C) de la fulla de Carinyena (L-Car i H-Car) i Garnatxa (L-Gre, H-Gre), al sol i a l'ombra, respecte a la temperatura ambient, al llarg de tota la jornada, en els estadis de verol i verema, el 2008.	71
Figura I.13. Temperatures (°C) del raïm de Carinyena (L-Car i H-Car) i Garnatxa (L-Gre, H-Gre), al sol i a l'ombra, respecte a la temperatura ambient, al llarg de tota la jornada, en els estadis de verol i verema, el 2007.	72
Figura I.14. Temperatures (°C) del raïm de Carinyena (L-Car i H-Car) i Garnatxa (L-Gre, H-Gre), al sol i a l'ombra, respecte a la temperatura ambient, al llarg de tota la jornada, en els estadis de verol i verema, el 2008.	73
Figura I.15. Evolució diària en verol i verema de la conductància estomàtica en fulles de Carinyena dels tractaments de vigor feble i alt (any 2008).	75
Figura I.16. Evolució diària en verol i verema de la conductància estomàtica en fulles de Garnatxa dels tractaments de vigor feble i alt (any 2008).	75
Figura II.1.a-f. Evolució de la maduració de la polpa i el pes de baia de la varietat Carinyena a les diferents parcel·les (L-Car i H-Car), les anyades 2006, 2007 i 2008.	86
Figura II.2.a-f. Evolució de la maduració fenòlica de la varietat Carinyena a les diferents parcel·les (L-Car i H-Car), les anyades 2006, 2007 i 2008.	87
Figura II.3.a-f. Evolució de la maduració de la polpa i el pes de baia de la varietat Garnatxa a les diferents parcel·les (L-Gre i H-Gre), les anyades 2006, 2007 i 2008.	89
Figura II.4.a-f. Evolució de la maduració fenòlica de la varietat Garnatxa a les diferents parcel·les (L-Gre i H-Gre), les anyades 2006, 2007 i 2008.	90
Figura III.1. Via de flavonoides que condueix a la biosíntesi d'antocians.....	122
Figura IV.1. Esquema de la ruta dels flavonoides que condueix a la síntesi dels antocians i polímers de procianidina.	166
Figura IV.2. Unitats monomèriques de flavan-3-ol de la llavor i de la pell.....	167
Figura IV.3a. Cinètica de les procianidines de Carinyena (2007 i 2008).	168
Figura IV.3b. Cinètica de les procianidines de Garnatxa (2007 i 2008).	169
Figura IV.4a. Concentració de procianidina total extraïble (mg·g ⁻¹) de llavor durant la maduració per Carinyena i Garnatxa l'anyada 2007.	170

Figura IV.4b. Concentració de procianidina total extraïble ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de llavor durant la maduració per Carinyena i Garnatxa l'anyada 2008.....	170
Figura A2.1. Fitxa utilitzada en el tast de vins de Carinyena i Garnatxa pel panell d'experts.....	206
Figura A2.2. Roda d'aromes del vi.	208
Figura A2.3. Gràfic d'ítems visual, olfactiv i gustatiu dels vins de Carinyena de l'anyada 2008.....	209
Figura A2.4. Gràfic d'ítems visual, olfactiv i gustatiu dels vins de Garnatxa de l'anyada 2008.	209

LLISTAT DE TAULES

Taula 3.1. Detalls de cada vinya	44
Taula 3.2. Compostos identificats en la fracció antociànica de les baies i els vins de les varietats Carinyena i Garnatxa	48
Taula 3.3. Compostos identificats en la fracció de procianidina de les llavors de les varietats Carinyena i Garnatxa	50
Taula I.1. Descriptors ampelogràfics i fenològics de Carinyena i Garnatxa negra	57
Taula I.2. Característiques d'adaptabilitat dels portaempelts al sòl i efectes sobre la planta.....	58
Taula I.3a. Dades meteorològiques de l'àrea d'estudi (DO Terra Alta) els anys 2006, 2007 i 2008 i l'interval de 10 anys (2000-2009).....	59
Taula I.3b. Dades meteorològiques de l'àrea d'estudi (DO Terra Alta) els anys 2006, 2007 i 2008 i l'interval de 10 anys (2000-2009).....	59
Taula I.4. Caracterització climàtica de les parcel·les de vigor feble i alt de Carinyena i Garnatxa les anyades 2007 i 2008	60
Taula I.5. Data de verol i verema de cada vinya de Carinyena i Garnatxa el 2006 i dates de quallat, verol i verema el 2007 i 2008.....	63
Taula I.6. Característiques dels sòls de les parcel·les seleccionades a la DO Terra Alta	64
Taula I.7. Mesures de creixement vegetatiu dels ceps de vigor feble (L) i alt (H).....	65
Taula I.8. Mesures de producció dels ceps de vigor feble (L) i alt (H).....	66
Taula I.9. Percentatge de radiació solar no interceptada	69
Taula II.1. Composició i pes de baia de <i>Vitis vinifera</i> cv. Carinyena	91
Taula II.2. Composició i pes de baia de <i>Vitis vinifera</i> cv. Garnatxa	92

Taula III.1. Característiques químiques del raïm sencer, i de la part superior (sup) i inferior (inf) del raïm, procedents de ceps de vigor feble (L) i alt (H) en verema.....	125
Taula III.2a. Concentració d'antocians no-acilats i acilats en baies de Carinyena i Garnatxa en verema. Diferències estadístiques entre els tractaments de vigor feble (L) i alt (H)	126
Taula III.2b. Concentració d'antocians no-acilats individuals en baies de Carinyena i Garnatxa en verema. Diferències estadístiques entre els tractaments de vigor feble (L) i alt (H)	127
Taula III.3. Composició antociànica percentual en baia de Carinyena i Garnatxa en els tractaments de vigor feble (L) i alt (H)	129
Taula III.4a. Concentració d'antocians no-acilats i acilats en baies de Carinyena i Garnatxa en verema. Diferències estadístiques entre les parts superior (sup) i inferior (inf).....	130
Taula III.4b. Concentració d'antocians no-acilats individuals en baies de Carinyena i Garnatxa en verema. Diferències estadístiques entre les parts superior (sup) i inferior (inf).....	131
Taula III.5. Característiques químiques dels vins de Carinyena i Garnatxa segons els tractaments de vigor feble (L) i alt (H)	132
Taula III.6. Concentració antociànica dels vins de Carinyena i Garnatxa en els tractaments de vigor feble (L) i alt (H)	132
Taula III.7. Composició antociànica percentual en vins de Carinyena i Garnatxa en els tractaments de vigor feble (L) i alt (H)	133
Taula III.8. Concentració antociànica en vins de les parts superior (sup) i inferior (inf) dels raïms de Carinyena i Garnatxa	134
Taula IV.1. Contingut de procianidines de la llavor i grau mitjà de polimerització (mDP) en verema segons l'anyada i el vigor feble (L) o alt (H) per Carinyena i Garnatxa.....	171
Taula IV.2. Contingut de procianidina de les llavors i grau mitjà de polimerització (mDP) en verema d'acord a les parts superior (sup) i inferior (inf) del raïm de Carinyena.....	172
Taula IV.3. Contingut de procianidina de les llavors i grau mitjà de polimerització (mDP) en verema d'acord a les parts superior (sup) i inferior (inf) del raïm de Garnatxa	172
Taula IV.4. Significança de les diferències entre els tractaments de vigor, part superior i inferior, i la interacció vigor*uniformitat.....	173
Taula A1.1. Contingut de procianidines del vi i el grau mitjà de polimerització (mDP) segons l'anyada i el vigor feble (L) o alt (H) per Carinyena i Garnatxa	201
Taula A1.2. Contingut de procianidines del vi i el grau mitjà de polimerització (mDP) d'acord a les parts superior (sup) i inferior (inf) del raïm de Carinyena i Garnatxa.....	202

1. INTRODUCCIÓ

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

1.1. Justificació

- **Per què un estudi a la Terra Alta?** La Terra Alta és una de les comarques més pobres de Catalunya, amb una renda per càpita que representa el 71,6% de la mitjana de Catalunya [any 2006], descendint fins al 63,0% en 2008.

L'any 2006, la Terra Alta comptava amb una població activa de 4150 persones distribuïdes en els següents sectors d'ocupació: 42% en serveis, 22% en agricultura, 20% en indústria i 16% en construcció (Fig 1.1).

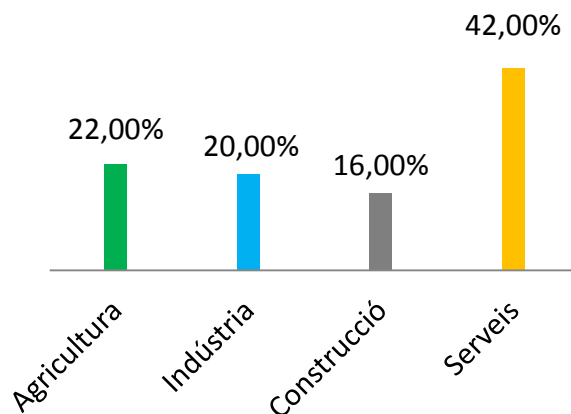


Figura 1.1. Distribució de la població ocupada a la Terra Alta l'any 2006. Font: Idescat.

És a dir, que després del sector serveis, el sector primari, dedicat gairebé exclusivament a l'agricultura, és el que ocupa més població, per davant de la indústria i la construcció.

En l'estructura del VAB (valor afegit brut) comarcal, els serveis representen el 39,15%, el sector primari el 28,4%, la indústria el 19,17% i, en darrer terme, se situa la construcció amb el 13,29% (Fig 1.2).

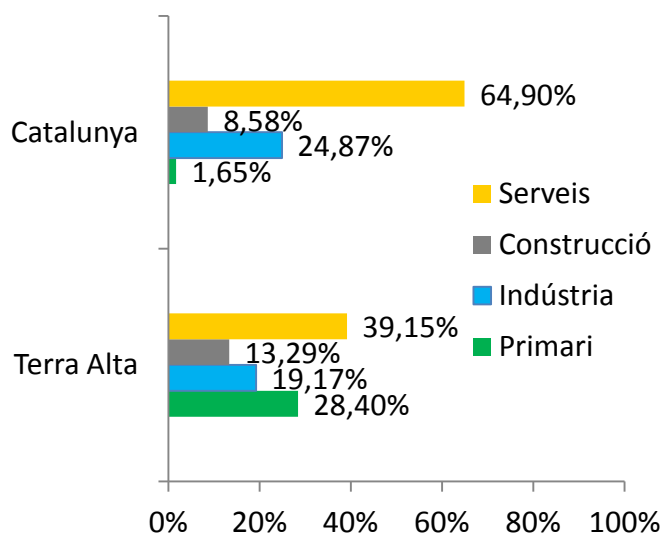


Figura 1.2. Distribució sectorial del VAB [any 2006]. Font: Anuari Econòmic Comarcal 2007 de la Caixa Catalunya.

Aquestes dades evidencien que la Terra Alta és la comarca catalana amb més pes del sector primari en el total del VAB comarcal (28,4%), doncs la mitjana del VAB a Catalunya d'aquest sector és de l'1,65%. Segons el Departament d'Agricultura, Alimentació i Acció Rural de la Generalitat de Catalunya, els conreus ocupen 29.771 hectàrees [any 2006]. L'economia de la Terra Alta es basa doncs fonamentalment en l'agricultura, especialment la de secà. La vinya és un cultiu molt important tant per la superfície que s'hi destina (7.529 ha l'any 2006) com per la seva importància relativa en el VAB del sector primari. Segons l'Anuari Econòmic

Comarcal de l'any 2007, el subsector del vi i llurs subproductes representen el 51,1% del VAB del sector primari.

Per tant, donada la importància del sector vitivinícola en l'economia de la Terra Alta, al qual es dedica el 22% de la població activa de la comarca generant una riquesa del 28% del VAB, és interessant realitzar estudis que ajudin a incrementar la rendibilitat econòmica del sector.

- **Per què s'han escollit les varietats de Carinyena i Garnatxa negra?** De totes les varietats autoritzades i recomanades a la DO Terra Alta, aquestes dues varietats negres, juntament amb la Garnatxa peluda, són les majoritàries. Representen el 14% i el 50%, respectivament, de la superfície plantada de varietats negres a la comarca i produeixen, aproximadament, $2,8 \cdot 10^6$ kg i $11,6 \cdot 10^6$ kg, respectivament, front als $38,2 \cdot 10^6$ kg totals produïts a la comarca.

La varietat Carinyena representa el 7% de la superfície en producció de la DO Terra Alta, amb gairebé 470 hectàrees. S'estima que assoleix el 13% del total de la producció de varietats negres i el 7% del total de la producció de tota la DO Terra Alta.

La varietat Garnatxa representa el 26% de la superfície en producció de la DO Terra Alta, amb més de 1600 hectàrees. És la varietat negra amb més importància a la DO Terra Alta. S'estima que assoleix el 54% del total de la producció de varietats negres i el 30% del total de la producció de tota la Terra Alta.

- **Per què a Vilalba dels Arcs i Batea?** Aquestes dues poblacions de la Terra Alta estan ubicades a la unitat de relleu de l'Altiplà i són relativament properes. L'extensió dels termes municipals és de $67,3 \text{ km}^2$ i $127,55 \text{ km}^2$, respectivament. La seva orografia és molt variada, fet que afavoreix l'existència de mesoclimas diferents en distàncies curtes.

Al terme de Vilalba dels Arcs hi ha 37 hectàrees plantades amb la varietat Carinyena que produeixen un total de 240.000kg de raïm.

A Batea, la varietat Garnatxa negra ocupa més de 800 hectàrees, que representen el 50% de la totalitat d'hectàrees de Garnatxa negra de la Terra Alta. La producció d'aquesta varietat és de més de $6 \cdot 10^6$ kg de raïm, un 53% de la totalitat de Garnatxa de la Terra Alta.

- **Per què estudiar la cinètica del raïm?** Per veure l'evolució de la maduració en diferents emplaçaments de la comarca i verificar, que malgrat es tracta de vinyes situades a pocs quilòmetres de distància, existeixen diferències en la velocitat de maduració del raïm i en l'acumulació de metabòlits en verema a causa de factors del terrer. De fet, abans d'iniciar l'estudi, ja se sabia que la data d'entrada de raïm en el celler variava d'una finca a l'altra en un mateix terme municipal. A partir d'aquí, es va voler confirmar amb dades objectives el perquè de l'avançament o retard de la maduració segons la procedència del raïm.

- **Per què dividir el raïm en les seves parts distals?** Per examinar si les parts superior i inferior dels raïms presenten molta heterogeneïtat de maduració i acumulació de compostos en verema i així avançar o retardar la data de verema segons el destí final que es vulgui donar al raïm.

- **Per què microvinificar les parts distals per separat?** Per comprovar si els resultats obtinguts a partir de les anàlisis de la composició de les parts superior i inferior del raïm també es plasma en la composició del vi resultant.

1.2. La comarca de la Terra Alta: situació i elements naturals, clima, edafologia, context social i econòmic, viticultura i enologia

Situació i elements naturals. La comarca de la Terra Alta està situada al sud-oest de Catalunya, entre el riu Ebre i la frontera amb Aragó. L'altitud sobre el nivell del mar oscil·la entre els 250 i els 1000 metres i, com el seu nom indica, presenta un desnivell respecte les comarques veïnes del Baix Ebre i la Ribera d'Ebre. Paisatgísticament, la comarca posseeix els elements naturals propis d'un territori d'interior proper al Mediterrani: serralades calcàries prelitorals (els Ports d'Horta, les serres de Pàndols i de Cavalls) i muntanyes de roca conglomerada (Puig Cavaller, Santa Barbarà, Les Roques d'en Benet), boscos d'alzina i pi blanc, i hi són abundants els conreus mediterranis de secà com l'ametller, l'olivera i la vinya, donada la manca d'aigua a la zona, doncs la comarca no és travessada per cap curs important d'aigua, només hi destaquen petits rius com l'Algars, el Canaletes i el Sec, sovint de cabal intermitent. Dins la comarca es distingeixen tres unitats de relleu, el Peudemont, l'Altiplà i les Valls, que expliquen gran part de les particularitats del terreny.

Clima. La Terra Alta gaudeix d'un clima Mediterrani càlid amb tendència continental, que s'acusa vers el nord-oest a mesura que s'acosta al centre de la Depressió de l'Ebre. Es caracteritza per temperatures considerablement variables entre el dia i la nit i entre l'estiu i l'hivern, per una gran irregularitat de les precipitacions dins unes mitjanes anuals molt baixes (350-500 mm/any), una abundant insolació i dos vents dominants, el cerç (NO, sec) i la garbinada (conjunt de marinades de component S o SE, humit). La climatologia és lleugerament diferent al Peudemont i a l'Altiplà, essent a l'Altiplà (nord de la comarca) més continental, amb menys pluges, temperatures més elevades a l'estiu i amb menys efecte de les brises marítimes.

Edafologia. La variada orografia de la comarca incideix també en el nivell de fertilitat dels diferents sòls. Fondalades, planes, bancals i costers donen lloc a diverses condicions d'insolació i humitat, provocant que cada emplaçament sigui climatològicament diferent encara que pertanyi a una mateixa unitat de relleu (Peudemont, Altiplà o Valls). El sòls utilitzats pel conreu presenten, en general, un predomini de textures franques, tenen una capacitat de retenció d'aigua mitjana condicionada per la profunditat del sòl i la presència o no de pedregositat, són pobres en matèria orgànica i rics en calcària activa. Destaquen els sòls de *Panal*, que són dunes fòssils de sediments eòlics d'origen quaternari orientades al sud-est i que presenten textura franca i menor contingut en calcària.

Context social i econòmic. L'extensió de la Terra Alta és de 743,36 Km² repartits en 12 termes municipals. Compta amb una població de 12.715 habitants [any 2007] i una densitat de població de 17,1 hab/km² (Font: *Idescat*). La Terra Alta sempre ha estat mal comunicada amb la resta de Catalunya. Els ferrocarrils només la travessen marginalment i existeixen poques carreteres importants. L'economia de la comarca es basa fortament en el sector primari, doncs l'agricultura, especialment la de secà, hi té un pes molt important. Els conreus ocupen 29.771 hectàrees [any 2006], segons el Departament d'Agricultura, Alimentació i Acció Rural de la Generalitat de Catalunya, sent la vinya el cultiu més important (7.529 ha l'any 2006).

Viticultura i Enologia. La Terra Alta és la regió vitivinícola més meridional i elevada de Catalunya. Compta amb una tradició vitícola gairebé mil·lenària, doncs hi ha constància del conreu de la vinya i la producció de vi a la zona des del s.XIII segons va descriure l'Ordre dels Templers a través dels Costums d'Orta (1296) i els Costums de Miravet (1319). Els 12 municipis que conformen la Terra Alta tenen vida i identitat vitivinícola pròpia. Les vinyes i cellers són patrimoni familiar i, des de l'època de la Mancomunitat, l'esperit cooperativista hi està molt arrelat. Més recentment, a mitjans de la dècada dels 90, hi ha hagut un augment

de la professionalització del sector vitivinícola i s'han creat nous cellers privats, provocant que la cultura vitivinícola de la zona estigui en constant evolució i millora.

A la Terra Alta, les vinyes s'ubiquen, aproximadament, entre els 250 i els 550 metres d'altitud i, malgrat el conreu de la vinya no es caracteritza per unes pràctiques específiques, la viticultura de la zona s'adapta als factors ambientals que l'envolten. Per exemple, s'utilitzen portaempelts resistents a la calcària del sòl, densitats de plantació moderades, alçades de tronc relativament baixes, sistemes de poda curta i conduccions de la vegetació que eviten excessives pèrdues hídriques o l'excessiva insolació del raïm. A més, la Terra Alta és una comarca privilegiada per a l'obtenció de raïm de qualitat gràcies al clima del qual gaudeix, que no afavoreix les infeccions criptogàmiques i, per tant, n'evita el seu control agressiu amb pesticides. Això fa possible una viticultura més sostenible i una maduració excel·lent del raïm, fet que permet als viticultors harmonitzar el cultiu del raïm amb la resta dels elements del terrer per tal d'obtenir el millor vi.

Les varietats Garnatxa negra, Garnatxa peluda i Garnatxa blanca són les varietats de raïm predominants i de major edat a la Terra Alta. Juntament amb la Carinyena, el Macabeu i la Parellada ocupen el 75% de la superfície de conreu.

Enològicament, es valoren els vins blancs, de color pàl·lid, aroma fresca i un pas de boca ampli i equilibrat, elaborats majoritàriament amb Garnatxa blanca (varietat present a la zona des del s.XVII); els vins negres, de caràcter mediterrani, amb una elevada intensitat colorant i predomini de les aromes de fruita que començaren a produir-se de manera important a partir dels anys '90; i els vins de licor, tant secs com dolços, provinents de veremes molt madures o sobremadures, demostrant que els terraltins destaquen per un saber fer tradicional adaptat a l'ús de les tècniques més modernes d'elaboració.

1.3. Bioquímica de maduració i fisiologia del raïm. Síntesi de metabòlits primaris i secundaris.

Maduració i verema

Segons diversos autors (Coombe i McCarthy, 2000; Kennedy, 2002; Conde *et al.* 2007), el desenvolupament d'una baia consisteix en dos períodes sigmoïdals successius separats per una fase d'alentiment (Fig 1.3).

La primera fase de creixement va des de la floració fins al verol i dura uns 60 dies aproximadament (Possner i Kliewer, 1985). El nombre total de cèl·lules de la baia i la formació dels embrions de les llavors es completen al final d'aquest primer període. En aquesta primera fase, les baies són de mida petita, d'aspecte herbaci i amb una pell dura i de color verd. El seu contingut en sucres és molt pobre, mentre que la seva acidesa és molt elevada, sent els àcids tartàric i màlic els majoritaris (Kliewer, 1965a; Mato *et al.* 2005). Els àcids hidroxicinàmics, compostos precursors dels compostos volàtils, se sintetitzen a la polpa i la pell (Romeyer *et al.* 1983; Adams, 2006). Les catequines monomèriques o flavan-3-ols també s'acumulen durant aquest període de creixement en pell i llavors (Kennedy *et al.* 2000a,b; 2001). Al final d'aquesta primera etapa sigmoïdal l'activitat del xilema es redueix (Ollat *et al.* 2002, Bondada *et al.* 2005, Chatelet *et al.* 2008a,b).

Durant la segona fase de creixement que va des del verol fins a la verema, la baia fa el procés de maduració (Fig 3). Un nombre important de canvis fisiològics i bioquímics ocorren conjuntament en el raïm durant aquest període: major blanor i engreixament del gra, augment considerable del contingut en sucres, disminució de l'acidesa, adquisició de la coloració característica de la baia i formació de tanins i de substàncies aromàtiques. Aigua, sucres, compostos nitrogenats i potassi són transportats a la baia a través del floema (Keller *et al.* 2006). La concentració de la majoria dels soluts acumulats a la polpa i la pell durant la primera fase de creixement disminuirà a partir del verol degut a l'increment d'aigua que assolirà la baia a la verema. L'augment del contingut en sucres, glucosa i fructosa principalment, va lligat a una sèrie de fenòmens fisiològics que tenen lloc simultàniament; per una banda, una via metabòlica degrada l'àcid màlic a glucosa (Hardy, 1968; Ruffner, 1982) i, per altra banda, s'incrementen els sucres del raïm per translocació dels sucres sintetitzats a les fulles cap a les baies (Swanson i Elshishiny 1958; Kliewer, 1965b; Kambiranda *et al.* 2011).

La concentració total de compostos fenòlics a la baia s'incrementa lentament durant la maduració fins assolir valors màxims una o dues setmanes abans de la verema, depenent de la varietat i de les condicions climàtiques (González-San José *et al.* 1990, Jordao *et al.* 1998, Vivas *et al.* 2001, Harbertson i Adams, 2002; Lorrain *et al.* 2011). La biosíntesi dels antocians a partir dels sucres augmenta significativament, contribuint a l'augment de compostos fenòlics totals a la baia durant aquest segon període (Pirie i Mullins, 1980; Hrazdina, 1984; Lanaridis i Bena-Tzourou, 1997). De fet, el canvi de coloració de les baies de les varietats negres és degut, principalment, a l'augment del contingut d'antocians que li confereixen una coloració vermellova-violàcia. A les llavors, concorren processos oxidatius i de polimerització dels flavan-3-ols. La concentració d'aquests compostos fenòlics, sintetitzats durant el desenvolupament de les baies verdes, disminueix durant el període de maduració per polimerització per formar tanins (Kennedy *et al.* 2000a, Kennedy *et al.* 2001, Ojeda *et al.* 2002; Valls, 2004).

L'alentiment del transport del floema i el començament de la deshidratació per l'aturada prèvia del xilema influencien l'activitat metabòlica de la baia i la seva composició. És aquest el moment més òptim per veremar ja que encara no s'ha iniciat la degradació de la baia. És clar que, la maduració òptima depèn de l'estil de vi que es vulgui elaborar, de la varietat, el portaempelt, la zona de cultiu, els factors meteorològics i climàtics, les pràctiques vitícoles, etc. La sobremaduració de la baia pot provocar un augment o una disminució de la concentració final de metabòlits i alterar-ne la seva qualitat (Hunter i Ruffner, 2001). Per

exemple, els antocians poden o no concentrar-se degut a la deshidratació de la baia, o disminuir per degradació i/o polimerització amb d'altres compostos presents a la baia (Nadal *et al.* 2004).

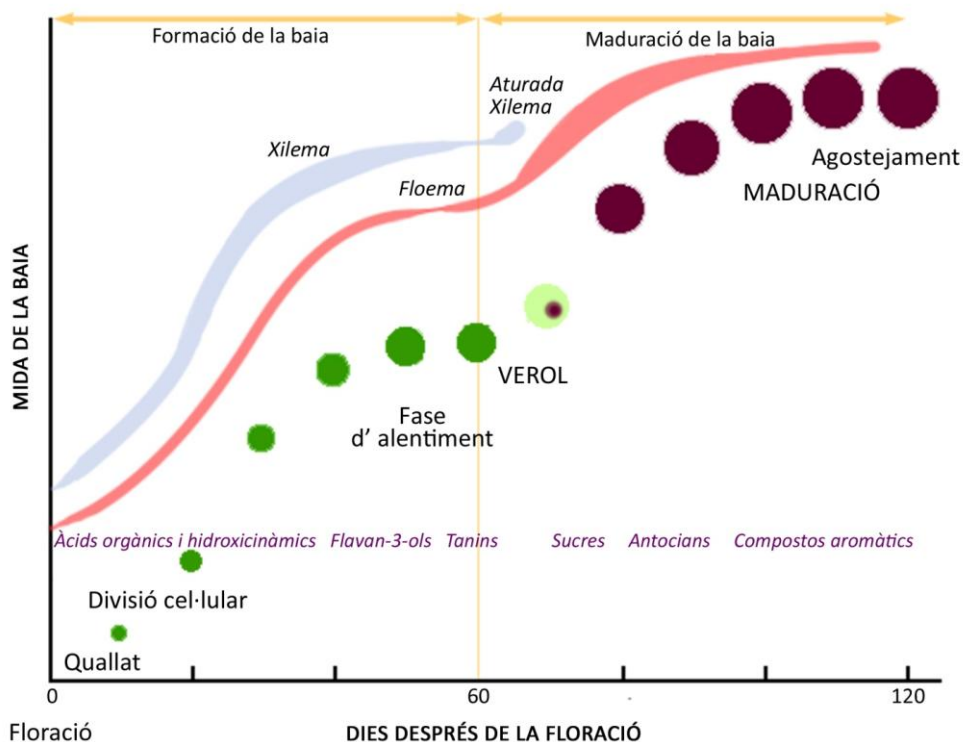


Figura 1.3. Diagrama del procés de desenvolupament de la baia des de la floració fins a l'agostejament. Adaptació del diagrama de Jordan Koutroumanidis, Winetitles (Font: Kennedy, 2002).

Tot i que, en general, les baies d'un raïm maduren de manera coordinada, poden no madurar sincrònicament (Coombe, 1992). Això origina una diferència significativa entre les baies, fins i tot en verema. Aquesta heterogeneïtat representa una càrrega important en els estudis de maduració del raïm i pot tenir implicacions comercials de qualitat del raïm durant la verema.

Factors com el clima, el sòl, la genètica varietal i les tècniques vitícoles repercuteixen sobre el vigor i la producció del cep (Jackson i Lombard, 1993; Van Leeuwen *et al.* 2004, Cadot *et al.* 2011) i, per tant, també afecten la maduració de la baia, especialment la síntesi i la concentració dels compostos fenòlics.

L'acumulació de metabòlits primaris i secundaris depèn de la precipitació anual que rep el terrer (específic) i del tipus de sòl, la seva fertilitat i capacitat de retenció d'aigua (Esteban *et al.* 2001, Choné *et al.* 2001, Ollé *et al.* 2011). Les tècniques vitícoles com el sistema de conducció, la poda i el maneig de la vegetació, són determinants per establir un equilibri entre el creixement vegetatiu i productiu d'un cep i aconseguir el seu òptim funcionament (Weaver *et al.* 1961; Smart, 1985; Hunter *et al.* 1995, Guidoni *et al.* 2002, Di Profio *et al.* 2011). La radiació fotosintèticament activa (PAR), la temperatura i l'activitat dels diferents enzims implicats en el metabolisme del raïm, són també essencials per a la síntesi de metabòlits en les baies (Roubelakis-Angelakis *et al.* 1986, Haselgrove *et al.* 2000; Downey *et al.* 2004, Mori *et al.* 2007, Cohen *et al.* 2008).

Tot i que el desenvolupament de la baia i la seva maduració han estat àmpliament descrits, s'ha de tenir en compte que els processos bioquímics que hi tenen lloc són susceptibles de patir alteracions degut a un gran nombre de factors. Conèixer aquests factors permetria manipular el procés de maduració per millorar la qualitat del raïm, ja sigui mitjançant l'aplicació de diferents pràctiques vitícoles o l'ús de varietats de vinya millorades.

1.4. Referències bibliogràfiques

1. Adams D.O., 2006. Phenolics and ripening in grape berries. *Am. J. Enol. Vitic.*, **57**, 249-256.
2. Bondada B.R., Matthews M.A. and Shackel K.A., 2005. Functional xylem in the post-veraison grape berry. *J. Exp. Bot.*, **56**, 2949-2957.
3. Cadot Y., Chevalier M. and Barbeau G., 2011. Evolution of the localisation and composition of phenolics in grape skin between veraison and maturity in relation to water availability and some climatic conditions. *J. Sci. Food Agric.*, **91**, 1963–1976.
4. Chatelet D.S., Rost T.L., Shackel K.A. and Matthews M.A., 2008a. The peripheral xylem of grapevine (*Vitis vinifera*). 1. Structural integrity in post-veraison berries. *J. Exp. Bot.*, **59**(8), 1987-1996.
5. Chatelet D.S., Rost T.L., Matthews M.A. and Shackel K.A., 2008b. The peripheral xylem of grapevine (*Vitis vinifera*) berries. 2. Anatomy and development. *J. Exp. Bot.*, **59**, 1997-2007.
6. Choné X., Van Leeuwen C., Chéry P. and Ribéreau-Gayón P., 2001. Terroir influences on water status and nitrogen status of non-irrigated Cabernet Sauvignon (*Vitis vinifera*). Vegetative development, must and wine composition (example of a Medoc top Estate vineyard, Saint Julien Area, Bourdeaux, 1997). *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, **22**, 8-15.
7. Cohen S.D., Tarara J.M. and Kennedy J.A., 2008. Assessing the impact of temperature on grape phenolic metabolism. *Anal. Chim. Acta*, **621**, 57-67.
8. Conde C., Silva P., Fontes N., Dias A.C.P., Tavares R.M., Sousa M.J., Agasse A., Delrot S. and Gerós H., 2007. Biochemical changes throughout grape berry development and fruit and wine quality. *Food (Global Science Books)*, **1**, 1-22.
9. Coombe B.G., 1992. Research on development and ripening of the grape berry. *Am. J. Enol. Vitic.*, **43**, 101-110.
10. Coombe B.G. and McCarthy M.G., 2000. Dynamics of grape berry growth and physiology of ripening. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **6**, 131-135.
11. Di Profio F., Reynolds A.G. and Kasimos A., 2011. Canopy management and enzyme impacts on Merlot, Cabernet franc, and Cabernet Sauvignon. I. Yield and berry composition. *Am. J. Enol. Vitic.*, **62**, 139-151.
12. Downey M.O., Harvey J.S. and Robinson S.P., 2004. The effect of bunch shading on berry development and flavonoid accumulation in Shiraz grapes. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **10**, 55-73.
13. Esteban M.A., Villanueva, M.J. and Lissarrague J.R., 2001. Effect of irrigation on changes in the anthocyanin composition of the skin of cv. Tempranillo (*Vitis vinifera* L.) grape berries during ripening. *J. Sci. Food Agric.*, **81**, 409-420.

14. González-San José M.L., Santa-María G. and Díez C., 1990. Anthocyanins as parameters for differentiating wines by grape variety, wine-growing region, and wine-making methods. *J. Food Comp. Anal.*, **3**, 54-66.
15. Guidoni S., Ferrandino A. and Novello V., 2008. Effects of seasonal and agronomical practices on skin anthocyanin profile of Nebbiolo grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, **59**, 22-29.
16. Harbertson J.F., Kennedy J.A. and Adams D., 2002. Tannin in skins and seeds of Cabernet Sauvignon, Syrah, and Pinot noir berries during ripening. *Am. J. Enol. Vitic.*, **53**, 54-59.
17. Hardy P.J., 1968. Metabolism of sugars and organic acids in immature grape berries. *Plant Physiol.*, **43**, 224-228.
18. Haselgrove L., Botting D., Van Heeswijck R., Hoj P.B., Dry P.R., Ford C. and Iland P.G., 2000. Canopy microclimate and berry composition: the effect of bunch exposure on the phenolic composition of *Vitis vinifera* L. cv Shiraz grape berries. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **6**, 141-149.
19. Hrazdina G., Parsons G.F. and Mattick L.R., 1984. Physiological and biochemical events during development and maturation of grape berries. *Am. J. Enol. Vitic.*, **35**, 220-227.
20. Hunter J.J., Rufner H.P. and Volsench C., 1995. The effect of partial defoliation on growth characteristics of *Vitis vinifera* cv Cabernet Sauvignon II. Reproductive growth in grapevine. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, **121**, 869-874.
21. Hunter J.J. and Ruffner H.P., 2001. Assimilate transport in grapevines – effect of phloem disruption. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **7**, 118-126.
22. Jackson D.I. and Lombard P.B., 1993. Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality – A review. *Am. J. Enol. Vitic.*, **44**, 409-429.
23. Jordao A.M., Ricardo da Silva J.M. and Laureano O., 1998. Evolution of anthocyanins during grape maturation of two varieties (*Vitis vinifera* L.), Castelao Francês and Touriga Francesa. *Vitis*, **37**, 93-94.
24. Kambiranda D., Vasanthaiah H. and Basha S.M., 2011. Relationship between acid invertase activity and sugar content in grape species. *J. Food Biochem.*, **35**, 1646-1652.
25. Keller M., Smith J.P. and Bondada B.R., 2006. Ripening grape berries remain hydraulically connected to the shoot. *J. Exp. Bot.*, **57**, 2577-2587.
26. Kennedy J.A., Matthews M.A. and Waterhouse A.L., 2000a. Changes in grape seed polyphenols during fruit ripening. *Phytochemistry*, **55**, 77-85.
27. Kennedy J.A., Troup G.J., Pilbrow J.R., Hutton D.R., Hewitt D., Hunter C.R., Ristic R., Iland P.G. and Jones G.P., 2000b. Development of seed polyphenols in berries from *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **6**, 244-254.

28. Kennedy J.A., Hayasaka Y., Vidal S., Waters E.J. and Jones G.P., 2001. Composition of grape skin proanthocyanidins at different stages of berry development. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 5348-5355.
29. Kennedy J.A., 2002. Understanding grape berry development. *Practical Winery and Wineyard*. <http://www.practicalwinery.com/JulyAugust02/julaug02p14.htm>.
30. Kliewer W.M., 1965a. Changes in the concentration of malates, tartrates, and total free acids in flowers and berries of *Vitis vinifera*. *Am. J. Enol. Vitic.*, **16**, 92-100.
31. Kliewer W.M., 1965b. The sugars of grapevines. II. Identification and seasonal changes in the concentration of several trace sugars in *Vitis vinifera*. *Am. J. Enol. Vitic.*, **16**, 168-178.
32. Lanaridis P. and Bena-Tzourou E., 1997. Étude des variations des anthocyanes pendant la maturation des raisins de cinq cépages rouges, cultivés en Grèce. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **31**(4), 205-212.
33. Lorrain B., Chira K. and Teissedre P.L., 2011. Phenolic composition of Merlot and Cabernet-Sauvignon grapes from Bordeaux vineyard for the 2009-vintage: comparison to 2006, 2007 and 2008 vintages. *Food Chem.*, **126**, 1991-1999.
34. Mato I., Suárez-Luque S. and Huidobro J.F., 2005. A review of the analytical methods to determine organic acids in grape juices and wines. *Food Res. Int.*, **38**, 1175-1188.
35. Mori K., Goto-Yamamoto N., Kitayama M. and Hashizume K., 2007. Loss of anthocyanins in red-wine grape under high temperature. *J. Exp. Bot.*, **58**, 1935-1945.
36. Nadal M., Volschenk N. and Hunter J.J., 2004. Phenolic extraction during fermentation as affected by ripeness level of Syrah/R99 grapes. In: *Proceedings of the Joint International Conference on Viticultural Zoning*. Cape Town, South Africa, pp. 469-487.
37. Ojeda H., Andary C., Kraeva E., Carbonneau A. and Deloire A., 2002. Influence of pre- and postveraison water deficit on synthesis and concentration of skin phenolic compounds during berry growth of *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz. *Am. J. Enol. Vitic.*, **53**, 261-267.
38. Ollat N., Diakou-Verdin P., Carde J.P., Barrieu F., Gaudillère J.P. and Moing A., 2002. Grape berry development: a review. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **36**, 109-131.
39. Ollé D., Guiraud J.L., Souquet J.M., Terrier N., Ageorges A., Cheynier V. and Verries C., 2011. Effect of pre- and post-veraison water deficit on proanthocyanidin and anthocyanin accumulation during Shiraz berry development. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **17**, 90-100.
40. Pirie A.J.G. and Mullins M.G., 1980. Concentration of phenolics in the skin of grape berries during fruit development and ripening. *Am. J. Enol. Vitic.*, **31**, 34-36.
41. Possner D.R.E. and Kliewer W.M., 1985. The localization of acids, sugars, potassium and calcium in developing grape berries. *Vitis*, **24**, 229-240

42. Romeyer F.M., Macheix J.J., Goiffon J.P., Reminiac C.C. and Sapis J.C., 1983. The browning capacity of grapes. III. Changes and importance of hydroxycinnamic acid-tartaric acid esters during development and maturation of the fruit. *J. Sci. Food Agric.*, **31**, 346-349.
43. Roubelakis-Angelakis K.A. and Kliewer W.M., 1986. Effect of exogenous factors on phenyl-alanine ammonia lyase activity and accumulation of anthocyanins and total phenolics in grape berries. *Am. J. Enol. Vitic.*, **53**, 261-267.
44. Ruffner HP, 1982. Metabolism of tartaric and malic acids in *Vitis*: a review-Part B. *Vitis*, **21**, 346-358.
45. Smart R.E., 1985. Principles of grapevine canopy microclimate manipulation with implications for yield and quality. A review. *Am. J. Enol. Vitic.*, **36**, 230-239.
46. Swanson C.A. and Elshishiny E.D.H., 1958. Translocation of sugars in the Concord grape. *Plant Physiol.*, **33**, 33-37.
47. Valls J., 2004. Composició fenòlica en varietats negres de *Vitis Vinifera*. Estudi de la influència de diferents factors. Tesi doctoral.
48. Van Leeuwen C., Friant P., Choné X., Tregoat O., Koundouras S. and Dubourdiou D., 2004. Influence of climate, soil, and cultivar on terroir. *Am. J. Enol. Vitic.*, **55**, 207-217.
49. Vivas de Gaujelac N., Nonier M.F., Guerra C. and Vivas N., 2001. Anthocyanin in grape skins during maturation of *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet sauvignon and Merlot noir from different Bordeaux terroirs. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **35**, 149-156.
50. Weaver R.J., McCune S.B. and Amerine M.A., 1961. Effect of level of crop on vine behavior and wine composition in Carignan and Grenache grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, **12**, 175-184.

2. OBJECTIUS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

2.1. Objectius generals

- Estudiar l'ecosistema o terrer vitícola (clima i sòl) de quatre vinyes ubicades en dos municipis de la Terra Alta amb una elevada producció de Carinyena i Garnatxa negra.
- Estudiar la maduració del raïm de Carinyena i Garnatxa sota la influència del mesoclima, el sòl i el vigor del cep així com l'heterogeneïtat de la maduració en un mateix raïm, per tal de saber el moment òptim de verema i vinificació. El coneixement obtingut pot ser una eina de suport per a viticultors i enòlegs de la comarca. A més, conèixer el potencial de maduració i composició del raïm d'aquestes dues varietats pot ajudar a revaloritzar els preus del raïm i els vins.
- Analitzar químicament i organolèptica els vins de Carinyena i Garnatxa per classificar-los en diferents estils i així afavorir la seva comercialització en mercats nacionals i internacionals, fet que òbviament repercutirà en una millora de la rendibilitat de les empreses del sector vitivinícola de la Terra Alta.

2.2. Objectius específics

- Caracteritzar les diferents zones vitícoles o mesoclims dels municipis de Batea i Vilalba dels Arcs mitjançant mesures de temperatura, humitat i radiació solar.
- Caracteritzar la planta a cada mesoclima a partir de mesures de vigor vegetatiu i productiu.
- Caracteritzar la composició química en sucres, àcids i compostos fenòlics dels raïms (en concret, antocians de baia i proantocianidines de les llavors) als diferents mesoclims dels municipis objecte d'estudi.
- Conèixer la cinètica de maduració de la polpa, les pells i les llavors del raïm a cada zona vitícola.
- Estudiar les diferències de maduració entre la part superior i inferior d'un mateix raïm analitzant-les per separat.
- Determinar la qualitat i el tipus de vi a elaborar segons la varietat, el terrer i el grau de maduració.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

3. MATERIALS I MÈTODES EXPERIMENTALS I ANALÍTICS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

3.1. Detalls de l'àrea d'estudi

L'estudi es dugué a terme a la comarca de la Terra Alta situada a la província de Tarragona. Aquesta zona gaudeix d'un clima Mediterrani càlid amb tendència continental que s'acusa vers el NO de la comarca. La DO Terra Alta es caracteritza com a regió IV segons l'índex de Winkler, integral tèrmica calculada des de l'1 d'abril fins al 31 d'octubre (Amerine i Winkler, 1944); i com a HI+1 CI-1 DI+1 (càlid temperat, nits temperades, moderadament humit), d'acord amb el Sistema de Classificació Climàtica Multicriteri de Geovicultura (Géoviculture Multicriteria Climatic Classificatio System) (Tonietto i Carbonneau, 2004). Els sòls típics de la zona s'anomenen *Panals* (barreja de llim i pedra calcària) i pertanyen a l'ordre dels Entisols, segons l'American Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 1998). La manca d'aigua fa que hi predominin els cultius de secà, majoritàriament vinya, olivera i ametller. Les *Vitis vinifera* més comunes cultivades a la DO Terra Alta són les varietats blanques Garnatxa, Macabeu i Parellada i les negres Garnatxa i Carinyena. A la DO Terra Alta es produeixen vins blancs secs i vins negres, ambdós amb nivells d'alcohol que oscil·len entre el 12,5% i el 15%, i vins licorosos que assoleixen el 15% i el 20%.

3.2. Disseny experimental

L'experimentació es desenvolupà durant tres anys consecutius (2006, 2007 i 2008) en quatre vinyes comercials situades a la unitat de relleu de l'Altiplà, al nord de la Terra Alta, caracteritzada per un clima més continental que la resta de la comarca. Les varietats de raïm seleccionades foren Carinyena (Car) i Garnatxa negra (Gre). Els municipis on se situaven les vinyes eren Vilalba dels Arcs i Batea. A Vilalba dels Arcs, s'escolliren dues vinyes de la varietat Carinyena, anomenades parcel·la de maduració primerenca (L-Car) i parcel·la de maduració tardana (H-Car). A Batea, se seleccionaren dues vinyes de la varietat Garnatxa, també anomenades parcel·la de maduració primerenca (L-Gre) i parcel·la de maduració tardana (H-Gre). Cada vinya o parcel·la es caracteritzava específicament per la combinació varietat/mesoclima/sòl/portaempelt. Aquesta classificació parcel·la primerenca / parcel·la tardana es va fer atenent a la data habitual d'entrada de raïm al celler.

Les dades meteorològiques enregistrades a nivell de cada parcel·la, confirmaren l'existència de dos mesoclims diferents a cadascun dels dos termes municipals, Batea i Villalba dels Arcs (apartat 1.2.2).

D'acord amb les mesures de creixement vegetatiu i de producció del cep (apartat 1.5) realitzades a cada parcel·la, les vinyes de maduració primerenca tenien els ceps de vigor més feble que les vinyes de maduració tardana, que els tenien de vigor més alt. És a dir, que l'estudi tenia en compte dos nivells de vigor diferent per a cadascuna de les varietats: feble (L) i alt (H). Per tant, les vinyes de maduració primerenca tenien ceps de vigor feble (L-Car i L-Gre) i les vinyes de maduració tardana els tenien de vigor alt (H-Car i H-Gre).

La localització geogràfica i l'altitud dels quatre tractaments o parcel·les estudiats són les següents: (Fig 3.1-4, Taula 3.1): L-Car (lat. 41,12º; long. 0,36º i alt. 370m), H-Car (lat. 41,13º; long. 0,36º i alt. 305m), L-Gre (lat. 41,11º; long. 0,21º i alt. 236m) i H-Gre (lat. 41,10º; long. 0,34º i alt. 422m).

Els ceps tenien una edat aproximada de 10 anys, es cultivaven en règim de no-irrigació i se'ls aplicava poda curta a dos borrons. El marc de plantació en Carinyena era de 1,4m x 2,8m amb una densitat de 2550 ceps per hectàrea i en Garnatxa d'1,2m x 2,8m amb 3000 ceps/ha. Les plantes eren conduïdes en vas amb 5-7 borrons en ceps de vigor feble i 9-11 borrons en ceps de vigor alt.



Figura 3.1. Parcel·la vitícola de Carinyena de maduració primerenca i vigor feble (L-Car).



Figura 3.2. Parcel·la vitícola de Carinyena de maduració tardana i vigor alt (H-Car).



Figura 3.3. Parcel·la vitícola de Garnatxa de maduració primerenca i vigor feble (L-Gre).



Figura 3.4. Parcel·la vitícola de Garnatxa de maduració tardana i vigor alt (H-Gre).

3.3. Detalls varietat/mesoclima/sòl/portaempelt de cada ubicació

Totes les parcel·les tenien un pendent que oscil·lava entre el 4% i el 7%. Els ceps de les parcel·les de vigor feble (L-Gre i L-Car) estaven empeltats sobre el portaempelt 110R (resistent a la calcària en un 17%) i cultivats en un sòl Xèric Petrocàlcid i Xerofluent, respectivament (Taula 3.1). Ambdós tipus de sòl no eren gaire profunds, tenien pedregositat moderada i bona capacitat de drenatge.

Els ceps de les parcel·les de vigor alt (H-Gre i H-Car) estaven empeltats sobre el portaempelt 41-B (resistent a la calcària en un 40%) i cultivats en un sòl Xerorthent i Xerofluent profund, respectivament. Amdós tipus de sòls eren profunds i de baixa pedregositat, fet que incrementava la capacitat de retenció d'aigua.

Taula 3.1. Detalls de cada vinya

	Municipi	Varietat	Mesoclima	Nivell vigor	Portaempelt	Marc plantació	Altimetria	Sòl*
L-Car	Vilalba	Carinyena	primerenc	feble	110R	1,40 x 2,80	370	Xerofluent
H-Car	Vilalba	Carinyena	tardà	alt	41B	1,40 x 2,80	305	Xerofluent molt profund
L-Gre	Batea	Garnatxa	primerenc	feble	110R	1,20 x 2,80	236	Xèric Petrocàlcid
H-Gre	Batea	Garnatxa	tardà	alt	41B	1,20 x 2,80	422	Xerorthent

*Classificació de sòls segons SINEDARES [Herrero *et al.* 1993, adaptat de la Taxonomia de Sòls Americans (Soil Survey Staff, 1990)].

3.4. Feines i accions de prevenció al camp

Les pràctiques culturals utilitzades foren les habituals de la zona: el sòl fou llaurat al començament de la primavera i després de la verema; els ceps es podaren en verd al maig i s'eliminaren les fulles basals a finals de juny / principis de juliol. Finalment, per prevenir certes malalties, els ceps es polvoritzaren quatre (Gre) i vuit (Car) vegades contra l'oïdi, una vegada contra el míldiu i dues vegades contra la botritis. Els ceps també van ser ruixats per a la segona i tercera generació de *Lobesia botrana*.

3.5. Dades climàtiques

Les dades meteorològiques de temperatura mitjana (Tm), màxima (Tmàx) i mínima (Tmín), d'humitat relativa (HR), de precipitació (P) i de radiació global, recollides durant 10 anys (des del 2000 fins el 2009), s'obtingueren de l'estació meteorològica Meteocat situada al poble de Batea (lat. 41,09º, long. 0,32º i alt. 382m) (<http://www.ruralcat.net/agrometeo/html/agrometeobc90.htm>).

Anualment i en determinats períodes estacionals, es calcularen les temperatures, els dies grau acumulats (GDD), l'índex de Winkler (A-W) (Amerine i Winkler, 1944), la precipitació, la humitat relativa (HR) i l'evapotranspiració (ET₀) (Taulas 3.3.a i 3.3.b).

Adicionalment, i per aprofundir en el coneixement de les condicions climàtiques específiques de cada vinya i caracteritzar-ne el mesoclima (Fig 3.5), a partir del segon any de l'estudi (2007), es col·locà en cadascuna de les quatre parcel·les estudiades, una estació meteorològica HOBO (www.onsetcomp.com). Aquests aparells HOBO enregistren dades de temperatura mitjana (Tm), màxima (Tmàx) i mínima (Tmín) i d'humitat relativa (HR) (Taula 1.4).



Figura 3.5. Estació meteorològica HOBO.

A més, foren calculats els dies grau acumulats (GDD), l'evapotranspiració (ET₀), el nombre de dies amb temperatura mitjana superior a 35ºC (dTmax>35ºC), el nombre de dies amb temperatura mitjana superior a 40ºC (dTmax>40ºC), l'amplitud tèrmica (ThA) i el nombre de dies amb amplitud tèrmica superior als 20ºC (dThA>20ºC). Per comprendre millor l'efecte d'aquests paràmetres climàtics sobre el desenvolupament de la baia, foren separats en tres períodes: I, II i III; on I és el període des de la floració fins el verol; II des del verol fins una setmana abans de la verema; i III la darrera setmana abans de la verema.

3.6. Mesures de planta

La classificació de les parcel·les segons el vigor dels ceps es realitzà a partir de les mesures dels paràmetres de creixement i producció preses el segon i tercer any de l'estudi (2007 i 2008). En cada parcel·la es definiren 3 repeticions de 30 ceps. Els paràmetres esmentats foren mesurats en 2 ceps per repetició, fent un total de 6 ceps per parcel·la.

El nombre de sarments per cep, el diàmetre del sarment, la longitud del sarment, el nombre de raïms per sarment, el pes de baia, el pes de raïm, la producció, el pes de fusta de poda i l'àrea foliar total (TLA), foren mesurats a cada finca. També es calcularen l'índex de Ravaz (producció/pes de poda) i el quocient TLA/producció (Taules I.7 i I.8).

Per cada varietat, l'àrea foliar total fou calculada a partir de la longitud del nervi principal de la fulla, extrapolant en una recta construïda a partir de 100 fulles amb un aparell DELTA-T SCAN versió 2.04nc (Fig 3.6) (Carbonneau, 1976; Smart i Robinson, 1991; Cuevas, 2001). La longitud del nervi principal fou mesurat en totes les fulles de 4 sarments per cep.

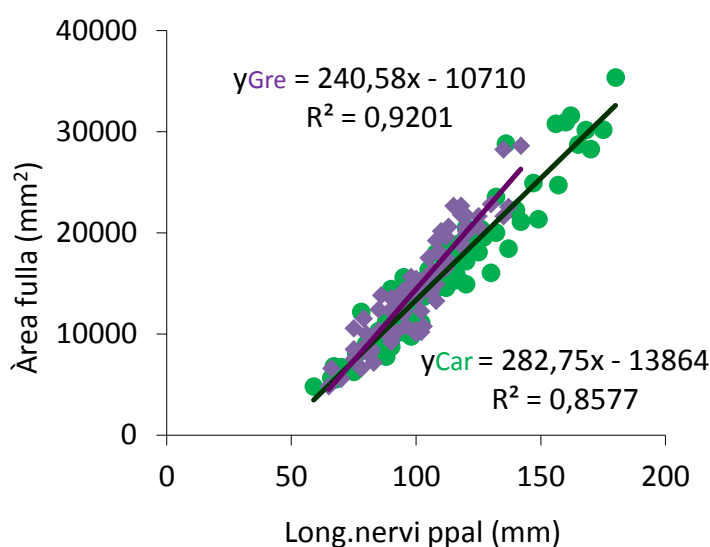


Figura 3.6. Àrea de fulla (mm^2) de Carinyena i Garnatxa vs. longitud del nervi principal (mm).

En els mateixos ceps es prengueren mesures de la radiació fotosintèticament activa (PAR), de la temperatura de la fulla (T_{fulla}) i del raïm ($T_{\text{raïm}}$) i de la conductància estomàtica de la fulla (g_s). Les mesures de temperatura i conductància estomàtica del verol i de la verema es realitzaren al llarg de tota la jornada, constituint el cicle diari de verol i verema.

La radiació fotosintèticament activa (PAR) es mesurà utilitzant un ceptòmetre AccuPar PAR/LAI model LP 80 (Fig 3.7). Per avaluar el percentatge de radiació no-interceptada en els ceps de cada vinya, les lectures de PAR foren preses sobre ($\text{rad}_{\text{sobre}}$; $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) i sota els raïms (rad_{sota} ; $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). A més, també es mesurava, horitzontalment i fora de la vegetació del cep, la radiació de referència (rad_{ref} ; $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). La sonda del ceptòmetre es col·locava horitzontalment (paral·lela a la superfície del sòl) centrant-ne l'extrem al tronc del cep en el pla per sobre i, després, en el pla per sota els raïms. A cada pla es mesurava la PAR a cada angle de 45° situant la sonda radialment. Posteriorment, es calculava la mitjana resultant de les 8 mesures del pla superior i les 8 del pla inferior. Totes les mesures es prengueren a les 10:00h i a les 14:00h (hora oficial), en dies clars i assolellats.

Per cada cep, el percentatge (%) de radiació sobre els raïms (I_{sobre}) fou calculat amb la radiació de referència (rad_{ref}) i la radiació en el pla per sobre dels raïms ($\text{rad}_{\text{sobre}}$) segons l'equació:

$$I_{\text{sobre}} (\%) = [(\text{rad}_{\text{sobre}})/(\text{rad}_{\text{ref}})].$$

Quan les lectures es prenen sota els raïms, la radiació no-interceptada en aquest pla es calculava segons:

$$I_{\text{sota}} (\%) = [(\text{rad}_{\text{sota}})/(\text{rad}_{\text{ref}})].$$



Figura 3.7. Ceptòmetre.

Per les mesures de temperatura de les fulles i els raïms (T_{fulla} i $T_{\text{raïm}}$), al sol i a l'ombra, al llarg de tota la jornada, en els estadis de verol i verema, s'utilitza un termòmetre d'infraroig amb dos marcadors (punts làser) model Testo 830-T2 (Fig 3.8). El procediment consistia en mesurar la temperatura de 3 fulles i de 3 raïms (al sol i a l'ombra) dels 6 ceps testimoni. L'anyada 2007 es realitzaren 3 mesures diàries en els estadis de verol i verema: una primera a les 10:00h (hora oficial), la segona a les 14:00h i la tercera a les 18:00h. L'any següent (2008) es realitzaren fins a cinc mesures diàries en els estadis de verol i verema: una primera a les 8:00h (hora oficial), la segona a les 10:30h, la tercera a les 14:00h, la quarta a les 16:30h i la darrera a les 19:00h. Els resultats s'expressaren com a temperatura mitjana de fulla (T_{fulla}) i raïm ($T_{\text{raïm}}$) en °C.



Figura 3.8. Termòmetre.



Per determinar la *conductància estomàtica* de les fulles (g_s) s'utilitzava un poròmetre SC-1 de Decagon Devices Inc. que utilitza la tècnica de l'estat estacionari (*Steady State Porometer*) (Fig 3.9). Es mesurava la g_s ($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) de 4 fulles adultes intermèdies del sarment exposades al sol. Les mesures es realitzaren l'any 2008 i es prengueren a les 8h (hora oficial), a les 10:30h, a les 14h, a les 16:30h i a les 19:00h.

Figura 3.9. Poròmetre.

3.7. Mostreigs i anàlisis

3.7.1. Mostreig i transport. Per a la realització dels controls de maduració i determinació de la maduresa fenòlica del raïm s'utilitzaren els 30 ceps de cadascuna de les 3 rèpliques de cada parcel·la. Per obtenir raïms en el mateix estadi fisiològic i compensar el retard entre les diferents vinyes, les mostres de raïm d'ambdues varietats es recolliren durant el període de maduració amb una freqüència d'entre 6 i 9 dies a partir del verol. El mostreig en camp consistia a recol·lectar a l'atzar 4 raïms sencers de les 3 rèpliques d'una mateixa finca, fent un total de 12 raïms. Després del mostreig, el transport del raïm al laboratori es feia en bosses de plàstic i condicions refrigerades.

3.7.2. Processat de les mostres. Per avaluar si la maduració del raïm al llarg del procés de maduració era o no uniforme, en arribar al laboratori els raïms es dividien en dues parts (superior i inferior) que s'anализaven separatament. Cadascuna de les parts es pesava per saber-ne la seva contribució en el pes total del raïm. Posteriorment, per evitar la mínima pèrdua de most, es desgranaven curosament les baies i es col·locaven separatament les de les parts superior i inferior dels raïms, constituïnt dues reserves (superior per una banda i inferior per una altra, sempre per triplicat).

3.7.3. Contribució de les parts distals en el total del pes del raïm. La forma del raïm de Carinyena és de con el·líptic invertit, de manera que la part superior representa el 60% del pes total del raïm. El pes de la part superior d'un raïm de Garnatxa assoleix fins a un 65% del pes total ja que presenta ales a la part superior.

3.7.4. Anàlisis clàssiques. Per determinar la data de verema més apropiada, es mesurava per triplicat el nivell de sucres, l'acidesa i el pH d'una mostra de 100 baies de cada reserva. A més, també per cada reserva, s'utilitzava una mostra de 300 baies per analitzar la maduració fenòlica durant la maduració i a la verema.

El contingut de sucres i l'acidesa del most foren determinats d'acord amb les anàlisis clàssiques descrites per l'OIV (1990): el total de sòlids solubles (graus Brix) es determinà amb un refractòmetre equipat amb control de temperatura a 20°C; l'acidesa total fou mesurada per valoració amb una base a un punt final de pH 8,2 (20°C), expressant els resultats en g·L⁻¹ d'àcid tartàric; i el pH fou mesurat amb un pH-metre Crison Basic.

3.7.5. Anàlisis de maduració fenòlica. Per determinar la maduració fenòlica en mostres de 300 baies (per triplicat), primer es trituraven les baies i després es maceraven segons el mètode de Glories modificat (Nadal, 2010). Els antocians fàcilment extraïbles (E Ant) foren macerats a pH 3,6 en comptes de pH 3,2, donat que els vins de la DO Terra Alta són més propers a un pH 3,6. La maceració en els tampons de pH 1 i pH 3,6 es feia durant 1 hora en moviment continuat. Els sobrenedants que s'obtenien eren sotmesos a les següents anàlisis:

a) Antocians totals (T Ant) i antocians extraïbles (E Ant).

b) Índex de fenols totals a partir de la lectura d'absorbància a 280nm (IPT).

Els antocians es determinaven per decoloració amb metabisulfit i posterior lectura a $\lambda = 520\text{nm}$.

L'índex de maduresa de la llavor (%SM) es calculà segons:

$$\%SM = \frac{[(IPT(\text{pH}3,6)) - (E \text{ Ant} \times 0,04)]}{[IPT(\text{pH}3,6)]} \times 100$$

3.7.6. Anàlisis cromatogràfiques.

- *Determinació i identificació d'antocians per RRLC-DAD-TOF/MS.*

Productes químics. Tots els dissolvents eren específics per HPLC. L'aigua, el metanol i l'àcid trifluoroacètic foren adquirits a JT Baker (Phillipsburg, NJ) i l'estàndard de malvidina-3-monoglucòsid a Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EUA).

Preparació de la mostra. Baia. La concentració d'antocians totals (T Ant) de les baies triturades i macerades d'acord amb el mètode modificat de Glories (Nadal, 2010) es va mesurar per RRLC-DAD-TOF/MS, filtrant prèviament les mostres amb filtres de PVDF (0,22 μm).

Vi. Les mostres dels vins es centrifugaren i filtraren a través de filtres de 0,22 μm PVDF i foren analitzades directament per RRLC-DAD-TOF/MS.

Instrumentació. Les anàlisis d'antocians de baia i vi es realitzaren en un cromatògraf líquid de resolució ràpida RRLC 1200 (Agilent Technologies, EUA) que comprenia un desgasificador G1379B, una bomba binària G1312B, un injector automàtic G1367C, un compartiment de columna termostatitzat G1316B i un detector (DAD) G1316B. El RRLC estava acoblat a un espectròmetre de masses G6220A (Agilent Technologies, USA) amb analitzador de temps de vol (TOF) i equipat amb una font d'ionització ESI.

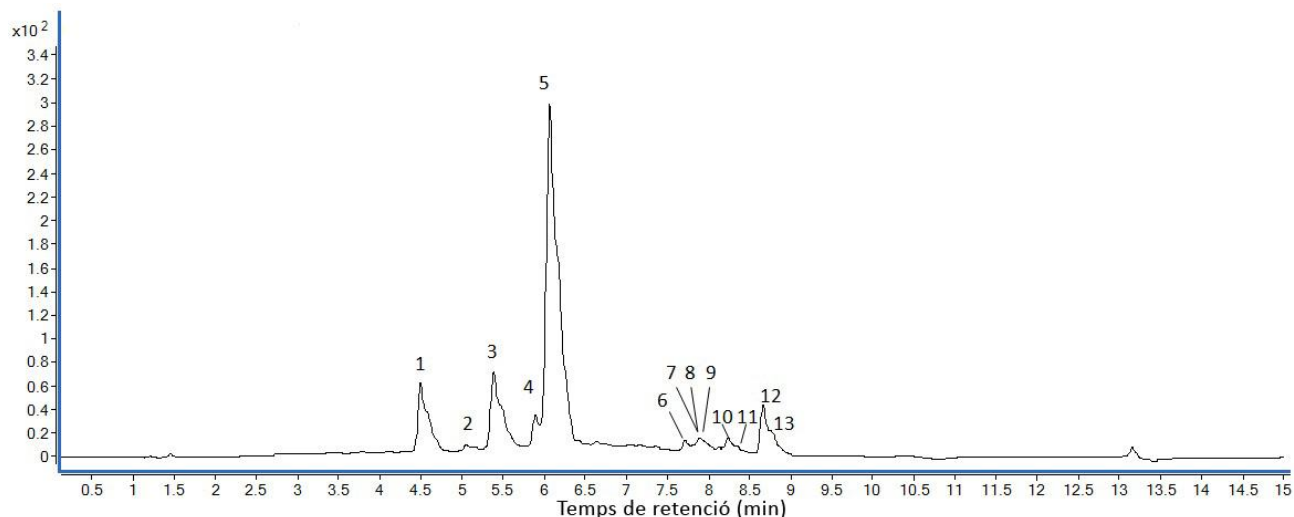


Figura 3.10. Cromatograma dels compostos identificats en la fracció antocianica de les baies i el vi de les varietats Carinyena i Garnatxa. L'enumeració es correspon amb els compostos descrits a la Taula 3.2.

Taula 3.2. Compostos identificats en la fracció antocianica de les baies i els vins de les varietats Carinyena i Garnatxa

Pic núm.	t_R (min)	$[M]^+$ (m/z)	compost	estàndard
1	4,5	465	delfinidina-3-monoglucòsid	malvidina-3-monoglucòsid
2	5,2	449	cianidina-3-monoglucòsid	malvidina-3-monoglucòsid
3	5,5	479	petunidina-3-monoglucòsid	malvidina-3-monoglucòsid
4	6,0	463	peonidina-3-monoglucòsid	malvidina-3-monoglucòsid
5	6,2	493	malvidina-3-monoglucòsid	malvidina-3-monoglucòsid
6	7,6	521	petunidina-3-monoglucòsid-acetat	malvidina-3-monoglucòsid
7	7,9	611	delfinidina-3-monoglucòsid-p-cumarat	malvidina-3-monoglucòsid
8	8,0	505	peonidina -3-monoglucòsid-acetat	malvidina-3-monoglucòsid
9	8,1	535	malvidina-3-monoglucòsid-acetat	malvidina-3-monoglucòsid
10	8,4	595	cianidina-3-monoglucòsid-p-cumarat	malvidina-3-monoglucòsid
11	8,5	625	petunidina-3-monoglucòsid-p-cumarat	malvidina-3-monoglucòsid
12	8,9	609	peonidina-3-monoglucòsid-p-cumarat	malvidina-3-monoglucòsid
13	9,0	639	malvidina-3-monoglucòsid-p-cumarat	malvidina-3-monoglucòsid

Condicions cromatogràfiques. S'injectava un volum de 5µl de cada mostra. La separació es realitzava en una columna Zorbax Eclipse Plus C18 (150x2,1mm; 3,5µm) d'Agilent Technologies a 50°C. El gradient consistia en un solvent A (aigua/àcid trifluoroacètic, 99,8/0,2) i un solvent B (metanol/àcid trifluoroacètic, 99,8/0,2). S'aplicà un cabal de 0,4mL/min de la següent manera:

10-30% B de 0 a 7 minuts

30-50% B de 7 a 15 minuts

50-100% B de 15 a 20 minuts

100% B isocràtic durant 2 minuts.

Les anàlisis es realitzaren a longitud d'ona 280nm i 535nm (Fig 3.10). Per identificar i quantificar els antocians que eluïen, la malvidina-3-monoglucòsid s'utilitzà com a estàndard a 535nm (Taula 3.2).

Espectrometria de masses. La ionització dels compostos es va dur a terme en mode positiu. Es va utilitzar nitrogen com a gas d'assecat a 12 L/min i també com a gas de nebulització a una pressió d'entrada de 50 psi i una temperatura de 350°C. Les anàlisis es van realitzar en mode d'escombrat de m/z 100-1000.

- *Determinació i identificació de les proantocianidines per RRLC-DAD-TOF/MS.*

Productes químics. Tots els dissolvents eren específics per HPLC. L'Aigua, el metanol i l'àcid fòrmic foren adquirits a JT Baker (Phillipsburg, NJ); l'estàndard d'àcid gàl·lic a Sigma Aldrich (St. Louis, MO, EUA), la (+)-catequina a Fluka (Buchs, Suïssa); i el dímer monogal·lat, la procianidina C1 (trímer), l'epicatequina gal·lat i la procianidina B2 (dímer) a Polyphenols Biotech (Villenave d'Ornon, França).

Extracció de llavors. Al voltant de 300 (100x3) baies foren pressionades a mà per separar la polpa de la pell. Les llavors es rentaren 3 vegades amb aigua Milli-Q, s'assecaren sobre paper de filtre, es liofilizaren i es trituraren per obtenir una pols fina. S'afegiren 50 mL de solució de metanol a 1 g de pols de llavor. Les mostres s'agitaren i ultrasonicaren durant 15 minuts per completar l'extracció, i es centrifugaren a 8000 rpm a 5°C durant 7 minuts. El sobrenedant es va evaporar amb N_2 (g) i, a continuació, el sòlid obtingut es va dissoldre en 20% de metanol per HPLC, 0,1% d'àcid fòrmic (98%) i aigua Milli-Q, i després es filtrà utilitzant filtres de PVDF (0,22 μ m) abans d'injectar-lo a l'aparell de RRLC-DAD-TOF/MS.

Vi. Les mostres dels vins es centrifugaren i filtraren a través de filtres de 0,22 μ m PVDF i foren analitzades directament per RRLC-DAD-TOF/MS.

Instrumentació. Les anàlisis de procianidines de les llavors es realitzaren en un cromatògraf líquid de resolució ràpida RRLC 1200 (Agilent Technologies, EUA) que comprenia un desgasificador G1379B, una bomba binària G1312B, un injector automàtic G1367C, un compartiment de columna termostatitzat G1316B i un detector (DAD) G1316B. El RRLC estava acoblat a un espectròmetre de masses G6220A (Agilent Technologies, USA) amb analitzador de temps de vol (TOF) i equipat amb una font d'ionització ESI.

Condicions cromatogràfiques. Després de la injecció de 3 μ l de mostra, la separació es va realitzar en una columna RRLC Zorbax Eclipse XDB-C18 (50x30mm; 1,8 μ m) unit a una precolumna RRLC (4,6 mm, 0,2 μ m) a 30°C. El gradient consistia en un solvent A (aigua/àcid fòrmic, 99,9/0,1) i un solvent B (metanol/àcid fòrmic, 99,9/0,1). S'aplicà un cabal de 0,7 mL/min de la següent manera:

10-20% de solvent B de 0 a 4 minuts

20-45% de solvent B de 4 a 7 minuts

45-100% de solvent B de 7 a 7,5 minuts

100% de solvent B isocràtic durant 2 minuts

100-10% de solvent B de 9,5 a 10 minuts

10% isocràtic durant 2 minuts.

Els compostos fenòlics s'identificaren d'acord amb el seu ordre d'elució, els temps de retenció dels compostos purs (àcid gàl·lic, catequina, procianidina dímer B2, dímer monogal·lat, procianidina trímer C1 i epicatequina gal·lat) i les seves masses moleculars (Taula 3.3). Les anàlisis es van realitzar entre les longituds d'ona de 280nm i 306nm (Fig 3.11).

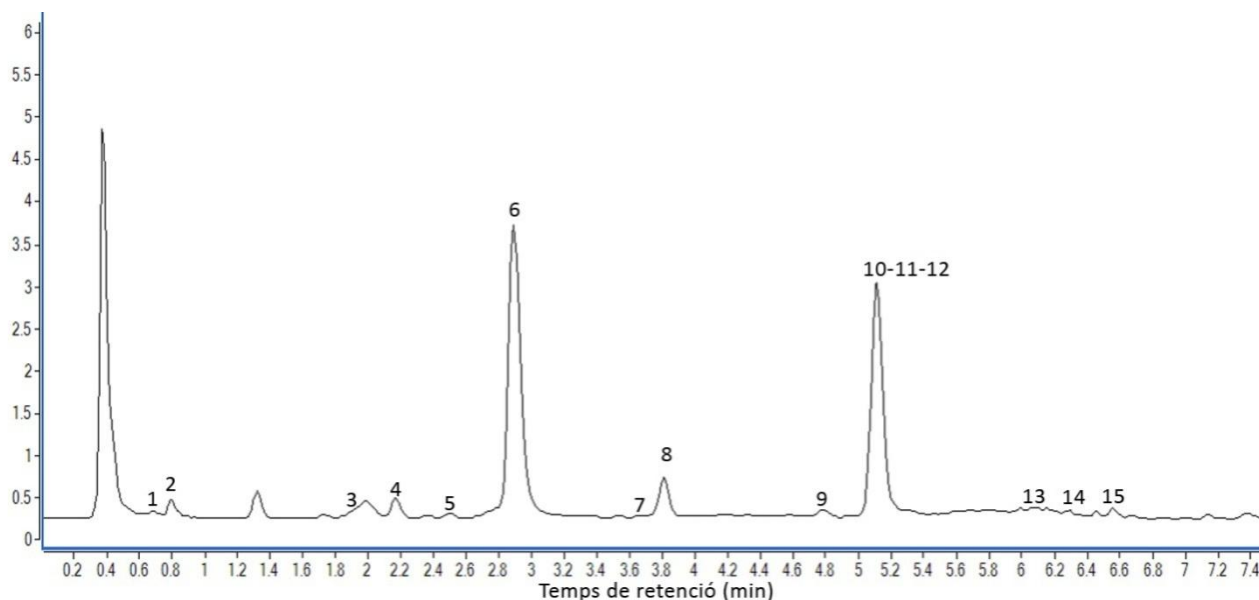


Figura 3.11. Cromatograma dels compostos identificats en la fracció de procianidina de les llavors de les varietats Carinyena i Garnatxa. L'enumeració es correspon amb els compostos descrits a la Taula 3.3.

Taula 3.3. Compostos identificats en la fracció de procianidina de les llavors de les varietats Carinyena i Garnatxa

Pic núm.	t_R (min)	$[M-H]^-$ (m/z)	compost	estàndard
1	0,6	865	procianidina trímer T1	procianidina trímer C1
2	0,8	169	àcid gàl·lic	àcid gàl·lic
3	1,9	577	procianidina dímer B3	procianidina dímer B2
4	2,1	577	procianidina dímer B1	procianidina dímer B2
5	2,4	865	procianidina trímer T2	procianidina trímer C1
6	2,8	289	catequina	catequina
7	3,4	577	procianidina dímer B4	procianidina dímer B2
8	3,7	577	procianidina dímer B2	procianidina dímer B2
9	4,7	729	procianidina dímer monogal·lat	procianidina dímer monogal·lat
10	5,0	289	epicatequina	catequina
11	5,0	865	procianidina trímer C1	procianidina trímer C1
12	5,1	577	procianidina dímer B	procianidina dímer B2
13	5,7	881	procianidina dímer digal·lat	procianidina dímer monogal·lat
14	6,2	441	epicatequina gal·lat	epicatequina gal·lat
15	6,7	577	procianidina dímer B	procianidina dímer B2

Espectrometria de masses. La ionització dels compostos es va dur a terme en mode negatiu. Es va utilitzar nitrogen com a gas d'assecat a 12 L/min i també com a gas de nebulització a una pressió d'entrada de 60 psi i una temperatura de 350°C. Les anàlisis es van realitzar en mode d'escombrat de m/z 100-1600.

El grau mitjà de polimerització (mDP) de la fracció de flavonoides es va estimar d'acord amb la fórmula $mDP = (\sum (N_i \times U_i)) / N_t$, on N_i és la quantitat de flavanols de cada grup (és a dir, monòmers, dímers B, dímers gal·lat i trímers), U_i és el nombre d'unitats elementals de cada grup de flavonoides (és a dir, 1, 2, o 3 per monòmers, dímers, i trímers, respectivament), i N_t és la quantitat de flavanols totals de la mostra ($=\sum N_i$) (González-Manzano *et al.* 2006).

3.8. Elaboració i anàlisis del vi

La segona i tercera anyada de l'estudi (2007 i 2008), s'elaboraren 3 rèpliques de vins de les parts superiors del raïm i 3 rèpliques més de les parts inferiors, per cadascuna de les parcel·les. És a dir, de cada vinya s'obtingueren un total de 6 vins. Per cada rèplica es premsaren manualment 10 kg de raïm i s'inocularen amb llevat *Vitilevure grenache* (Martin Vialatte Enologie), d'acord amb les indicacions del fabricant. La pasta formada pel most, les llavors i les pells triturades foren agitadaes dues vegades al dia per extreure'n el color. La fermentació alcohòlica (FAL) tingué lloc a 24°C durant 10 dies, durant els quals es consumiren gairebé tots els sucres del medi. Acabada la fermentació alcohòlica, s'afegiren 20g·hL⁻¹ de diòxid sulfurós per preservar el vi de l'oxidació. Finalment, el vi fou embotellat. El vi obtingut era jove, sense envellir, ja que no va patir la fermentació malolàctica. Les anàlisis químiques del vi serviren per determinar el grau alcohòlic (vol alc %), l'acidesa total (TA) i el pH, d'acord amb els mètodes de l'OIV. L'índex de fenols totals (IPT) es mesurà segons Ribéreau-Gayon *et al.* (2000). El percentatge d'extracció dels antocians de la baia en el vi es calculà segons el quocient antocians vi/antocians baia.

L'anàlisi organolèptica dels vins es realitzà seguint una fitxa de tast senzilla. El panell de tast el constituïren 9 persones de perfils professionals diversos, dels quals 5 eren homes i 4 eren dones, de diferent edat. S'avaluaven els atributs intensitat visual, qualitat olfactiva, tipus d'aroma (Noble *et al.* 1987), acidesa, taní verd, taní madur, estructura, untuositat i equilibri segons una nota numèrica entre l'1 i el 5 per caracteritzar i classificar els vins. Amb el tast, es pretenia establir diferències sensorials entre els vins en funció de la procedència del raïm (vigor i part distal), segons la puntuació mitjana de cada vi.

3.9. Anàlisi estadística

Cada tractament es realitzà per triplicat. Les dades obtingudes s'analitzaren estadísticament mitjançant ANOVA (anàlisi de variància) i la prova de comparació de *Tukey*. Les mitjanes es compararen mitjançant el programa SPSS versió 19.0 per a Windows (SPSS Inc, 233 South Wacker Drive, 11th Floor Chicago, IL 60606-6412, EUA) amb un nivell de significança ($p \leq 0,05$). Només els resultats de composició de baia (capítol II) i l'anàlisi multifactorial de la llavor (capítol IV) foren analitzats estadísticament amb tres nivells de significança ($p \leq 0,001$; $p \leq 0,05$; $p \leq 0,1$).

3.10. Referències bibliogràfiques

1. Amerine M.A. and Winkler A.J., 1944. Composition and quality of musts and wines of California grapes. *Hilgardia*, **15**, 493-675.
2. Carbonneau A., 1976. Principes et méthodes de mesure de la surface foliaire. Essai de caractérisation des types de feuilles dans le genre *Vitis*. *Ann. Amélio. Plantes*, **26**, 327-343.
3. Cuevas E., 2001. Estudio de mecanismos de adaptación ecofisiológica de la vid (*Vitis vinifera* L. cv. Tempranillo) al déficit hídrico. Evaluación del consumo de agua y de las respuestas agronómicas en diferentes regímenes hídricos. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Madrid.
4. González-Manzano S., Santos-Buelga C., Pérez-Alonso J.J., Rivas-Gonzalo J.C. and Escribano-Bailón M.T., 2006. Characterization of the mean degree of polymerization of proanthocyanidins in red wines using liquid chromatography–mass spectrometry (LC-MS). *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 4326-4332.
5. Herrero C., Alcoverro T., Boixadera J., Danés R., Porta J., Rius X. and Teixidor N., 1993. Denominació d'horitzons genètics (i capes). Grup de Treball Nomenclatura d'Horitzons de Sòls. Institució Catalana d'Estudis Agraris. Quaderns agraris, **16**, 111-126.
6. Nadal M., 2010. Phenolic maturity in red grapes. In: *Methodologies and Results in Grapevine Research*, Delrot S., Medrano H., Or E., Bavaresco L. and Grando S. (eds.), pp. 389-411. Springer Science, Heidelberg, Germany.
7. Noble A.C., Arnold R.A., Buechsenstein J., Leach E.J., Schmidt J.O. and Stern P.M., 1987. Modification of a Standardized System of wine aroma terminology. *Am. J. Enol. Vitic.*, **38**, 143-146.
8. O.I.V., 1990. *Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins et des Moûts*. Office International de la Vigne et du Vin, Paris.
9. Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A. and Dubourdiou D., 2000. *Handbook of Enology—Volume 2. The chemistry of Wine: Stabilization and Treatments*. John Wiley & Sons Ltd.
10. Smart R. and Robinson M., 1991. *Sunlight into Wine: A Handbook for Winegrape Canopy Management*. Winetitles, Adelaide.
11. Soil Survey Staff, 1990. Keys to Soil Taxonomy. Virginia : SMSS Technical Monograph No. 6, Blacksburg.
12. Soil Survey Staff, 1998. *Keys to Soil Taxonomy, 6th edition*. US Department of Agriculture, Soil Conservation Service: Washington, DC.
13. Tonietto J. and Carbonneau A., 2004. A multicriteria climatic classification system for grape-growing regions worldwide. *Agric. Forest Meteorol.*, **124**, 81-97.

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

CAPÍTOL I. CARACTERITZACIÓ DE LES VINYES

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

I.1. Ampelografia de Carinyena i Garnatxa

L'ampelografia és la branca de la viticultura que s'ocupa de classificar i descriure botànicament les diferents espècies i varietats de vinya (*Vitis*) i els híbrids procedents de llurs encreuaments.

Per identificar correctament una espècie o varietat de vinya s'han d'observar nombrosos caràcters de les fulles, els cirrells, els raïms, les baies, les llavors i els sarments (alguns d'ells es mostren a la Taula I.1).

L'observació de la morfologia d'aquests òrgans acompanyada de l'avaluació de la fenologia (moment de brotada i/o maduració del raïm) condueixen a la identificació final de la varietat (Galet, 1991; OIV, 2009).

Per a la correcta identificació de les varietats Carinyena i Garnatxa utilitzades en aquest estudi s'utilitzaren els paràmetres recollits a la Taula I.1.

Taula I.1. Descriptors ampelogràfics i fenològics de Carinyena i Garnatxa negra

	Carinyena	Garnatxa		Carinyena	Garnatxa
FULLA ADULTA			BAIA		
<i>mida limbe</i>	gran	mitjana	<i>mida</i>	gran	mitjana
<i>forma limbe</i>	pentagonal	pentagonal-rodona	<i>forma</i>	el·líptica	esfèrica
<i>nombre lòbuls</i>	5	5	<i>color</i>	blau-negre	roig-violeta fosc
<i>forma dents</i>	rectilini-convexe	rectilini	<i>gruix pell</i>	mitjà	fina
<i>longitud dents</i>	mitjana-llarga	mitjana	<i>pigmentació polpa</i>	absent	absent
<i>pèls envers</i>	absents	absents	<i>separació pedicel</i>	difícil	difícil
			<i>presència llavors</i>	sí	sí
SARMENT					
<i>color</i>	marró fosc	marró			
<i>relleu superfície</i>	llis	estriat	RAÏM		
			<i>mida</i>	gran	petit-mitjà
ÈPOCA			<i>longitud peduncle</i>	curt	curt
<i>brotada, floració, verol</i>	mitjana-tardana	mitjana	<i>compacitat</i>	compacte-cònic	compacte-alat
<i>maduresa fisiològica</i>	tardana	mitjana			

Trets característics com la manca de pèls i la forma típica de les fulles; la compacitat, la mida i la forma dels raïms; l'absència de pigmentació de la polpa i la presència de llavors de les baies, ajuden a diferenciar la varietat Garnatxa negra d'altres varietats properes com la Garnatxa peluda o la Garnatxa tintorera, que també es cultiven a la Terra Alta. Aquests caràcters també permeten distingir la Garnatxa de la Carinyena. Els trets diferencials més importants es troben en la forma de la fulla (Fig I.1 i I.3), la forma i la compacitat del raïm i la baia (Fig I.2 i I.4). Mentre que la Carinyena presenta la fulla amb els 5 lòbuls més profunds i el raïm més allargat, la Garnatxa té el raïm alat i la baia més petita i esfèrica i amb la pell més fina.

A banda de les diferències morfològiques esmentades, les dues varietats estudiades en aquesta tesi es separen fàcilment a nivell fenològic, essent la Carinyena més tardana que la Garnatxa (Taula I.5).



Figura I.1. Fulla adulta de Carinyena



Figura I.2. Raïm de Carinyena

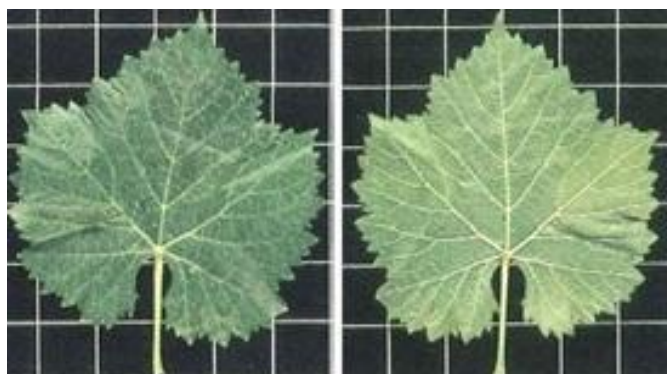


Figura I.3. Fulla adulta de Garnatxa



Figura I.4. Raïm de Garnatxa

Els portaempelts, nascuts a partir de la crisi de la fil·loxera (segona meitat del s. XIX), s'usen actualment de manera extensa segons la seva tolerància als nematodes, resistència als fongs i altres paràsits, nivell de calcària del sòl, acidesa i alcalinitat del terreny, resistència a la sequera o nivell de vigor que li confereix el sòl (Sotes, 1973).

En aquest assaig, els portaempelts de les vinyes comercials de Carinyena i Garnatxa utilitzats eren 110R en les parcel·les de maduració primerenca (L-Car, L-Gre) i 41B en les de maduració tardana (H-Car, H-Gre). Les característiques d'aquests portaempelts es recullen a la Taula I.2.

Taula I.2. Característiques d'adaptabilitat dels portaempelts al sòl i efectes sobre la planta

Portaempelt	Adaptació al sòl. Resistència a:						Efecte sobre:	
	Calcària activa %	Sequera	Humitat	Compacitat	Salinitat	Nematodes	Vigor del cep	Maduració del raïm
110R	17	alta	molt baixa	alta	baixa	baixa	alt	retarda
41B	40	mitjana	molt baixa	alta	baixa	baixa	mitjà	avança

El portaempelt 110R és resistent a la calcària activa fins a valors del 17%, presenta bona resistència a la sequera i és vigorós. En general, retarda la maduració i, en terres pobres, pot ser més productiu que altres peus.

El portaempelt 41B és encara més resistent a la calcària activa que el 110R, fins a un 40%, però malgrat ser resistent a la sequera, ho és menys que el 110R. Usualment, actua sobre la planta conferint-li una vigorositat moderada i avançant-ne la maduració.

Ambdós portaempelts permeten el bon desenvolupament de la vinya en els sòls secs i pobres (sorra, graves o argilo-calcaris) de la Terra Alta i, en conseqüència, afavoreixen l'obtenció de raïm de qualitat.

I.2. Clima

I.2.1. Dades climàtiques generals a la Terra Alta

Segons les dades meteorològiques recollides durant 10 anys (des del 2000 fins al 2009), proporcionades per l'estació meteorològica Meteocat de la Xarxa Agrometeorològica de Catalunya (XAC) situada al poble de Batea (lat. 41,09º, long. 0,32º i alt. 382m) (<http://www.ruralcat.net/agrometeo/html/agrometeobc90.htm>), la mitjana anual de dies grau acumulats (GDD) assoleix un valor de 2136ºC, l'índex de Winkler (Amerine i Winkler, 1944) és de 2022ºC, la temperatura mitjana anual (T_m) és de 14,7ºC i el total de precipitació anual i l'evapotranspiració (ET₀) són de 470mm i 1036mm, respectivament.

Tots els paràmetres foren calculats cada any de l'estudi i, per aprofundir en la discussió dels resultats, per alguns períodes anuals addicionals determinats (Taules I.3a i I.3b).

Taula I.3a. Dades meteorològiques de l'àrea d'estudi (DO Terra Alta) els anys 2006, 2007 i 2008 i l'interval de 10 anys (2000-2009)

	Temperatura (ºC)										
	m anual	m primavera	m estiu	màx	mín	anual GDD	A-W	T ^a	T ^b	primavera	estiu
2006	15,3	17,3	24,0	21,5	10,3	2415	2243	483	1273	679	1274
2007	14,6	15,7	22,5	20,4	9,7	2040	1944	375	1158	564	1150
2008	14,2	14,6	22,8	19,5	9,7	1921	1839	339	1122	459	1179
2000-2009	14,7			20,6	9,8	2136	2022	377	1220		

Taula I.3b. Dades meteorològiques de l'àrea d'estudi (DO Terra Alta) els anys 2006, 2007 i 2008 i l'interval de 10 anys (2000-2009)

	Precipitació (mm)					ET ₀ (mm)		
	anual	P ^a	P ^c	primavera	estiu	anual	primavera	estiu
2006	338	26	213	29	173	1070	372	453
2007	384	192	226	190	16	1058	330	448
2008	588	251	385	301	61	1021	326	446
2000-2009	470	164	283			1036		

m: mitjana; màx: màxima; mín: mínima; GDD: dies grau acumulats (base 10ºC), calculats a partir de la temperatura mitjana diària; A-W: calor acumulada calculada d'acord amb Amerine i Winkler (de l'1 d'abril al 31 d'octubre); ^a període de l'1 de març al 31 de maig; ^b període de l'1 de juny al 31 d'agost; ^c període de l'1 de març al 30 de setembre; primavera: període del 20 de març al 20 de juny; estiu: període del 21 de juny al 20 de setembre; T: temperatura; P: precipitació; ET₀: evapotranspiració.

L'any 2008, la temperatura mitjana i l'ET₀ anual (14,2 ºC, 1021mm) foren menors que els anys anteriors 2006 (15,3ºC, 1070 mm) i 2007 (14,6ºC, 1058mm). L'índex de Winkler i el valor de GDD (1839ºC, 1921ºC) també foren inferiors als de 2006 (2243ºC, 2415ºC) i 2007 (1944ºC, 2040ºC). Tot i que la Terra Alta estigui classificada com a regió IV per l'índex de Winkler, les dades obtingudes la situen a la regió V l'any 2006 (2243ºC), a la regió IV el 2007 (1944ºC) i a la regió III el 2008 (1839ºC). Finalment, la precipitació anual també fou més elevada el 2008 (588mm) que el 2006 i 2007 (338mm i 384mm, respectivament) i que la mitjana de la dècada 2000-2009 (470mm).

La primavera i l'estiu de 2006, la temperatura mitjana superava en gairebé 2°C les enregistrades el 2007 i 2008. La primavera de 2007, la temperatura fou de 15,7°C, 1°C més elevada que el 2008 (14,6°C). A l'estiu, la temperatura mitjana dels anys 2007 i 2008 fou similar.

Els GDD acumulats la primavera de 2006 superaren en 115°C als de 2007 i aquests en 105°C als de 2008. Els GDD foren més similars a l'estiu, tot i que el 2006 continuaren essent més elevats.

La precipitació fou molt minsa la primavera de 2006 (29mm), i disminuí 111mm el 2007 en relació al mateix període de 2008. La precipitació al llarg de l'estiu va ser més quantiosa el 2008, seguida de 2007 i, finalment, de 2006. L'estiu de 2006 la precipitació fou de 173 mm, però gairebé tota la pluja va caure un sol dia de la segona meitat de setembre, quan gairebé tot el raïm ja s'havia veremat.

L'ET₀ de la primavera i l'estiu fou similar els tres anys.

Inequívocament, aquestes dades climàtiques defineixen l'anyada 2006 com la més càlida i seca de l'estudi; l'anyada 2007 com a càlida i seca, doncs malgrat la temperatura acumulada fou elevada, no ho era tant com el 2006 i la precipitació anual fou molt escassa; i l'anyada 2008 com a temperada i humida.

I.2.2. Dades climàtiques específiques de cada vinya

A partir del segon any d'estudi (2007), quan ja hi havia hagut una primera anyada (2006) on s'havia pogut corroborar que la data de la verema era diferent segons la parcel·la de procedència del raïm (apartat I.3), es prengué la decisió d'instal·lar estacions meteorològiques HOBO (www.onsetcomp.com) a cadascuna de les quatre vinyes objecte d'estudi.

Taula I.4. Caracterització climàtica de les parcel·les de vigor feble i alt de Carinyena i Garnatxa les anyades 2007 i 2008

	2007						2008					
	Vigor feble			Vigor alt			Vigor feble			Vigor alt		
<i>Carinyena</i>	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Tmín (°C)	16,7	16,0	12,6	15,0	13,3	12,9	16,8	16,0	10,4	15,7	12,4	5,3
Tmàx (°C)	29,9	28,9	28,6	30,0	29,8	24,8	29,6	28,2	20,3	28,8	25,4	20,3
Tm (°C)	23,0	22,0	20,6	22,8	21,4	19,0	23,3	21,7	14,8	22,4	18,9	12,8
ΔGDD (°C)	786	357	64	885	341	58	790	478	30	753	362	19
dTmàx > 35°C	3	3	0	1	4	0	3	1	0	1	0	0
dTmàx > 40°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ThA (°C)	13,2	12,9	15,9	14,2	16,4	12,0	13,0	12,2	9,9	13,4	13,0	15,0
dThA > 20°C	1	1	0	6	10	0	1	0	0	2	2	0
HR (%)	51,8	52,1	55,6	53,1	56,3	68,5	59,1	61,1	55,6	62,0	69,5	78,5
<i>Garnatxa</i>												
Tmín (°C)	15,5	16,5	15,0	17,1	16,3	13,7	15,3	17,1	16,1	17,4	17,5	15,8
Tmàx (°C)	29,7	32,7	33,5	29,9	29,4	28,7	29,1	32,4	33,2	29,2	29,1	17,3
Tm (°C)	22,5	24,3	23,5	23,0	22,3	20,3	22,0	24,6	24,1	22,9	22,5	21,3
ΔGDD (°C)	716	442	92	769	353	14	691	380	100	766	287	65
dTmàx > 35°C	4	12	3	4	3	0	4	6	0	0	0	0
dTmàx > 40°C	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ThA (°C)	14,2	16,2	18,5	12,9	13,1	15,0	13,8	15,3	17,2	11,8	11,7	11,4
dThA > 20°C	5	8	4	0	0	0	2	3	0	0	0	0
HR (%)	49,4	48,5	49,7	53,7	51,9	53,8	59,8	58,0	61,2	63,5	65,6	68,8

Tmin: temperatura mínima; Tmax: màxima; Tm: mitjana; ΔGDD: increment dels dies grau acumulats; dTmax>35°C: nombre de dies amb temperatura mitjana superior a 35°C; dTmax>40°C: nombre de dies amb temperatura mitjana superior a 40°C; ThA: amplitud tèrmica; dThA>20°C: nombre de dies amb amplitud tèrmica superior als 20°C; HR: humitat relativa.

D'aquesta manera es podien conèixer les condicions climàtiques específiques de cada parcel·la i caracteritzar-ne el seu mesoclima (Taula I.4), i atribuir o no les diferències de maduració del raïm i de ceixement del cep a factors mesoclimàtics. Per entendre millor com les dades climàtiques afectaven la maduració, es van definir 3 períodes: *I*, *II* i *III*, on *I* és aquell comprès entre el quallat i el verol; *II* entre el verol i la darrera setmana abans de la verema i *III* correspon a la darrera setmana abans de la verema.

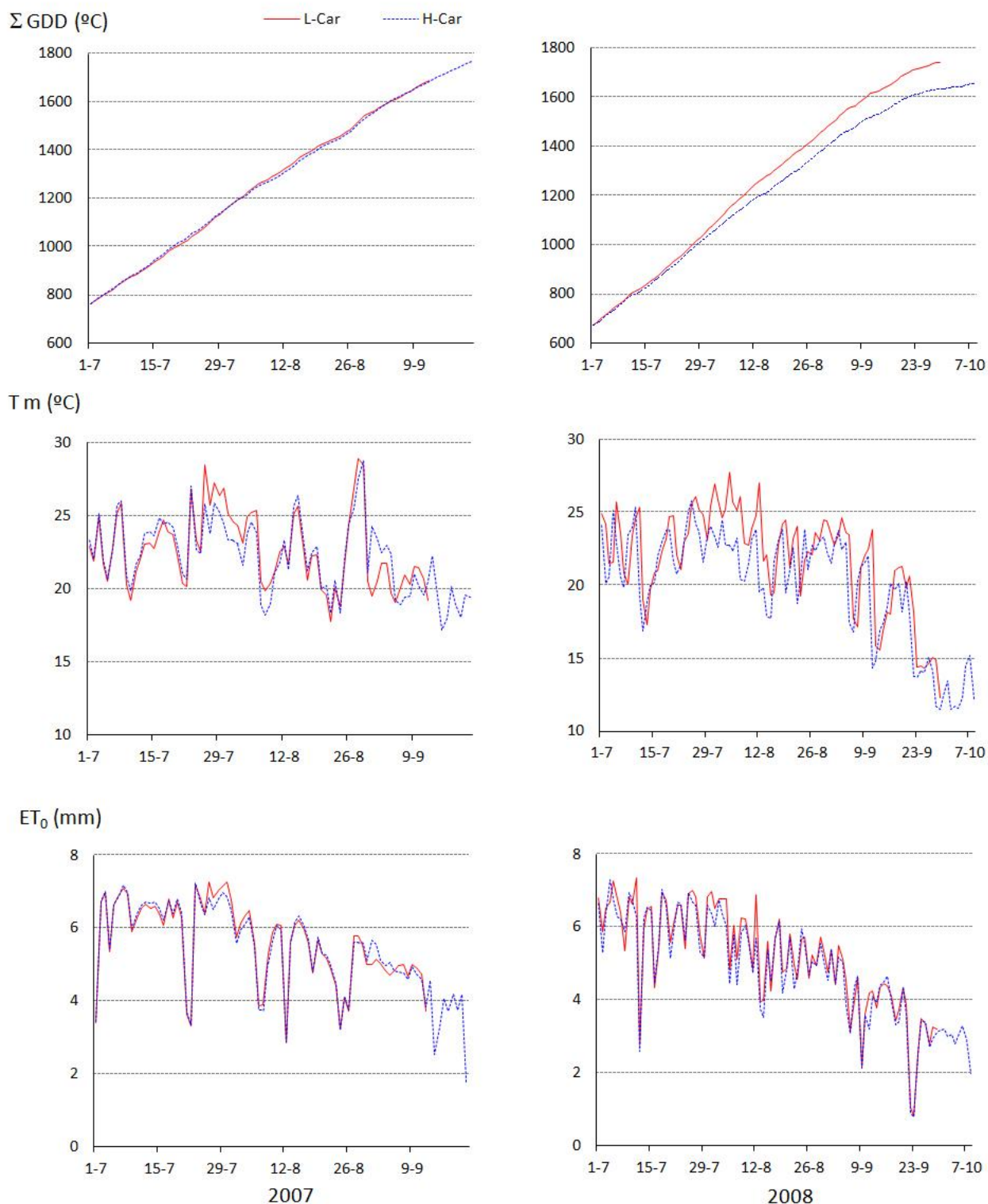


Figura I.5. Dies grau acumulats (ΣGDD, °C), temperatura mitjana (Tm, °C) i evapotranspiració (ET₀, mm), segons Hargreaves, des de l'1 de juliol fins la data de verema, de les parcel·les de Carinyena (primerenca i tardana) a la DO Terra Alta.

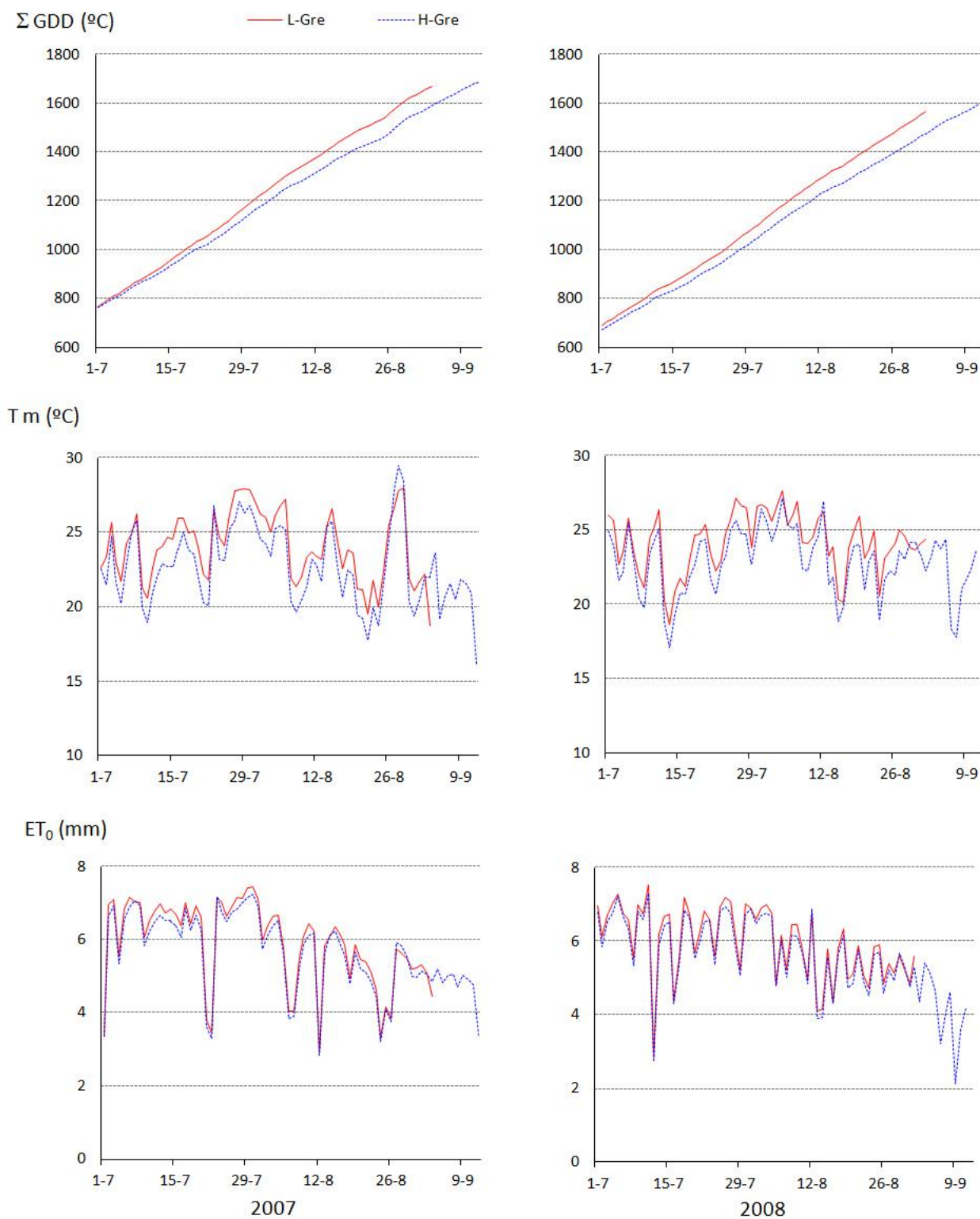


Figura I.6. Dies grau acumulats (Σ GDD, °C), temperatura mitjana (Tm, °C) i evapotranspiració (ET₀, mm), segons Hargreaves, des de l'1 de juliol fins la data de verema, de les parcel·les de Garnatxa (primerenca i tardana) a la DO Terra Alta.

Els anys 2007 i 2008, durant l'època de creixement de la vinya, les parcel·les de vigor feble de Carinyena (L-Car) i Garnatxa (L-Gre) presentaren una humitat relativa (% RH) més baixa que les de vigor alt. En general, les temperatures assolides a les parcel·les de vigor feble (L) foren més elevades que les de vigor alt (H).

La temperatura mitjana (T_m), en ambdues anyades, diferia entre les dues parcel·les de Carinyena en els períodes I, II i III. La T_m en L-Gre només fou més elevada en els períodes II i III (des del verol a la verema). L-Car enregistrarà menor amplitud tèrmica (ThA) que H-Car, contràriament al que succeïa a les parcel·les de Garnatxa.

Per tant, les dades enregistrades per les estacions meteorològiques de cada vinya, verificaren que hi havia diferències mesoclimàtiques importants entre els tractaments primerencs i tardans.

Els GDD acumulats, la temperatura mitjana i l'evapotranspiració, segons Hargreaves, foren calculats i graficats a partir de l'1 de juliol fins a la verema, per tal d'aclarir la intensitat d'aquestes diferències en el verol i durant la maduració (Fig I.5 i I.6).

A l'estiu, els GDD foren 100°C més elevats a les parcel·les primerenques que a les tardanes. La temperatura mitjana i l' ET_0 foren més altes en els tractaments primerencs. Això demostrà que les parcel·les primerenques eren relativament més càlides que les tardanes.

I.3. Efectes del clima sobre la fenologia

Les dades meteorològiques recollides les anyades 2007 i 2008 mitjançant les estacions meteorològiques HOBO, oferien una informació molt útil per poder discutir els canvis en les diferents etapes fenològiques del raïm: quallat, verol i verema (Taula I.5).

Taula I.5. Data de verol i verema de cada vinya de Carinyena i Garnatxa el 2006 i dates de quallat, verol i verema el 2007 i 2008

	2006		2007			2008		
	Verol	Verema	Quallat	Verol	Verema	Quallat	Verol	Verema
L-Car	03-ag	12-set	06-juny	06-ag	12-set	10-juny	11-ag	29-set
H-Car	10-ag	18-set	09-juny	18-ag	25-set	16-juny	20-ag	08-oct
L-Gre	24-jul	31-ag	29-maig	26-jul	03-set	01-juny	29-jul	01-set
H-Gre	02-ag	06-set	07-juny	06-ag	12-set	13-juny	12-ag	12-set

D'acord amb les dades de la Taula I.5, i tenint en compte les anyades, en les dues varietats el quallat tingué lloc més tard l'any 2008, probablement a causa d'una meteorologia més temperada, amb més precipitació anual i temperatures més suaus durant la primavera. En ambdues varietats, el verol es retardà més l'any 2008, malgrat la seva durada va ser la mateixa. Encara que per ambdues varietats les diferències entre les dates de quallat i verol van ser similars, la Carinyena va mostrar un clar retard en la verema 2008 respecte les dues anteriors (2006 i 2007), mentre que la Garnatxa es va veremar la mateixa data el 2007 que el 2008. Les dades climatològiques demostren que quan al final del període de maduració la temperatura acumulada és alta i la humitat és molt baixa, la data de verema es pot anticipar.

En relació al vigor, tant l'anyada càlida com la temperada, els estadis fenològics, quallat, verol i verema, s'avançaren a les vinyes de vigor feble (L-Car i L-Gre) en relació a les de vigor alt (H-Car i H-Gre). En les mateixes condicions de vigor, els estadis fenològics de la Garnatxa s'avançaren notablement als de la Carinyena.

I.4. Característiques edafoclimàtiques de les parcel·les

Els factors que més determinen la diversitat dels sòls vitícoles de la Terra Alta són el pendent i la profunditat. Segons el pendent es distingeixen tres tipus d'emplaçaments conreables: els costers (amb pendents iguals o superiors al 10%), les planes (amb pendents inferiors al 10%) i els bancals (amb molt poc o nul pendent). En aquest estudi, totes les vinyes es situaven en bancals o planes, amb poc pendent, oscil·lant entre el 4% i el 7%.

Els sòls vitícoles de la zona són de textura franca, mitjana o moderadament grossa (franca, franc-argilosa, franc-sorrenca i franc-llimosa); presenten pH bàsics i són rics en calcària activa (Taula I.6). La seva profunditat és força variable i permet diferenciar perfils edàfics amb més o menys capacitat de retenció d'aigua, doncs aquesta capacitat depèn de la profunditat i de la presència d'elements gruixuts (Monner, 2008).

Taula I.6. Característiques dels sòls de les parcel·les seleccionades a la DO Terra Alta

Vinya	Horitzó	Profunditat (m)	Classificació	Textura	pH	Calcària activa (%)
L-Car	Ap-Bw-C	1,0	Typic Xerofluvent	Franc-sorrenca	8,7	13,1
H-Car	Ap-Bw-2Bw-C	> 4,0	Typic Xerofluvent	Franca	8,8	9,7
L-Gre	Ap-Bkm-C	0,2 - 0,6	Xeric petrocalcicid	Franc-sorrenca	8,6	13,5
H-Gre	Ap-Bw-C	0,4 - 1,0	Typic Xerorthent	Franc-llimosa	8,6	16,4

Segons la classificació de sòls SINEDARES [Herrero *et al.* 1993, adaptat de la Taxonomia de Sòls Americans (Soil Survey Staff, 1990)], el perfil dels sòls de les parcel·les primerenques (L-Car i L-Gre) és Ap-Bw-C i Ap-Bkm-C, respectivament. Els ceps de la parcel·la L-Car/110R creixen en un sòl Xerofluvent i els ceps L-Gre/110R estan ubicats en un sòl Xèric Petrocàlcid (Fig 12). Els sòls de les parcel·les de vigor feble no són gaire profunds i presenten bona capacitat de drenatge. El sòl de la parcel·la L-Gre es diferencia per tenir grava i pedres al llarg del perfil que li atribueixen una elevada capacitat de drenatge.

Els sòls de les parcel·les tardanes (H-Car i H-Gre) són molt més profunds i de textura més lleugera que els sòls de les parcel·les primerenques. Els seus perfils són Ap-Bw-2Bw-C (H-Car) i Ap-Bw-C (H-Gre). Els ceps de H-Car/41B estan cultivats en un sòl Xerofluvent i els de la vinya H-Gre/41B en un de Xerorthent (Fig 13). La manca de pedres en els sòls més profunds indica una menor capacitat de drenatge que la dels sòls de les parcel·les primerenques. La combinació d'un sòl més profund i amb més alt contingut d'argila i llim a les parcel·les tardanes, confereix més capacitat de retenció d'aigua que la dels sòls menys profunds, sorrencs i pedregosos dels tractaments primerencs.



Figura I.7. Sòl Xèric Petrocàlcid (parcel·la L-Gre).



Figura I.8. Sòl Xerofluvent (parcel·la H-Car).

Abreujant, com que els sòls de les parcel·les tardanes són més profunds i no tenen pedres tenen més capacitat de retenir aigua i per tant gaudeixen d'una disponibilitat hídrica més elevada que els sòls de les parcel·les primerenques. És ben conegut, que la disponibilitat hídrica incrementa el desenvolupament vegetatiu i el rendiment del cep. En aquest estudi, les parcel·les de terrenys més profunds corresponen a les de nivell de vigor més alt. En els terrenys amb més capacitat de drenatge (vinyes primerenques o de vigor feble) s'hi cultiven les plantes amb el portaempelt més resistent a la sequera (110R), mentre que en els sòls amb més disposició d'aigua (vinyes tardanes o d'alt vigor) s'utilitza el peu 41B, lleugerament menys resistent a la sequera que el 110R (Taula I.2).

I.5. Mesures vegetatives i productives dels ceps

Les mesures de creixement vegetatiu i de producció dels ceps també es realitzaren a partir del segon any de l'estudi (2007 i 2008). Donada la influència que té sobre la maduració del raïm, l'efecte del vigor també fou considerat, tot i que, com és ben sabut, pot variar en funció del mesoclima, el sòl i el portaempelt.

Les mesures vegetatives realitzades en els ceps permeteren quantificar les diferències entre el vigor feble i l'alt ($p \leq 0,05$) (Taula I.7). Els ceps més vigorosos creixien i produïen més que els ceps de vigor feble, en ambdues varietats. Les plantes vigoroses (H-Car i H-Gre) presentaren, en general, tres o quatre sarments més que les poc vigoroses (L-Car i L-Gre) i experimentaren un desenvolupament vegetatiu superior que es reflectia en una major longitud i diàmetre dels sarments. Els sarments dels ceps de vigor alt (H) creixeren entre 30-40 cm més i foren entre 1,6 i 1,9 mm més gruixuts que els de vigor feble (L), excepte en H-Car/2008. La fertilitat (raïms·cep⁻¹) i l'àrea foliar total (TLA) també foren estadísticament més elevades a les vinyes vigoroses que a les febles.

Taula I.7. Mesures de creixement vegetatiu dels ceps de vigor feble (L) i alt (H)

	Sarments·cep ⁻¹	Long. sarment (cm)	φ sarment (mm)	Raïms·cep ⁻¹	TLA (m ² ·cep ⁻¹)
2007					
L-Car	6,3 (0,6) b	73,7 (9,4) b	9,8 (1,3) b	9,3 (1,2) b	3,0 (0,4) b
H-Car	9,3 (1,2) a	115,3 (19,5) a	11,7 (1,0) a	12,0 (1,7) a	4,0 (0,7) a
2008					
L-Car	5,3 (0,6) b	102,9 (23,2) b	10,5 (1,5)	12,0 (2,7)	3,9 (0,6) b
H-Car	10,7 (1,5) a	131,1 (24,2) a	9,8 (0,9)	13,7 (3,5)	5,7 (1,0) a
2007					
L-Gre	5,3 (1,5) b	102,3 (19,5) b	11,6 (2,3) b	6,5 (1,5) b	2,6 (0,9) b
H-Gre	9,3 (1,5) a	133,7 (12,3) a	13,4 (1,0) a	13,3 (1,2) a	5,9 (0,9) a
2008					
L-Gre	7,0 (1,7) b	68,4 (19,6) b	10,0 (1,8) b	10,7 (3,8) b	3,4 (0,8) b
H-Gre	10,0 (2,7) a	114,3 (28,9) a	11,6 (1,3) a	16,0 (1,0) a	5,3 (1,1) a

Mitjana i desviació estàndard. Anàlisi ANOVA i diferències significants d'acord amb el test de *Tukey* ($p \leq 0,05$) indicades amb diferents lletres (a, b).

L'anàlisi estadística de les mesures de producció revelà que les baies dels raïms de ceps vigorosos pesaven més que les dels de vigor feble (Taula I.8).

En Carinyena s'observaren pesos de raïm més elevats en ceps de vigor alt (H-Car), les dues anyades. En Garnatxa, només es trobaren diferències el 2008. El major creixement dels ceps dels tractaments de vigor

alt (H-Car i H-Gre) es traduí en rendiments i pesos de poda més elevats al final del cicle. La producció de raïms per cep fou entre 70-110% més elevada en vigor alt que en feble el 2007 i 2008. La biomassa que representa la fusta expressada com a pes de poda, fou més elevada l'any temperat i, especialment, en vigor alt. Tanmateix, els percentatges de diferència entre tractaments de vigor foren més elevats l'any càlid i sec (2007): les parcel·les de vigor alt superaven les de vigor feble en un 150% per Car/2007 i Gre/2007; l'any 2008, l'esmentat increment va ser del 75% per Carinyena i del 135% per Garnatxa.

Pel que fa l'índex de Ravaz (kg raïm/pes poda), paràmetre utilitzat per avaluar l'equilibri entre vegetació i producció d'una vinya (Ravaz, 1903), només es trobaren diferències significatives entre tractaments de vigor l'anyada seca/2007, en les dues varietats. Les vinyes de vigor feble mostraren valors més alts de l'índex (10,7 en L-Car i 10,6 en L-Gre). Les vinyes de vigor alt (H-Car i H-Gre) presentaren valors entre 6,5 i 7,5. Valors superiors a 12 indicarien la sobreexplotació de la vinya, mentre que inferiors a 3 indicarien una vegetació excessiva (Smart i Robinson, 1991 revisat per Main *et al.* 2002).

Taula I.8. Mesures de producció dels ceps de vigor feble (L) i alt (H)

	Pes baia (g)	Pes raïm (g)	Producció (Kg·cep ⁻¹)	Pes poda (g)	Índex Ravaz	TLA/producció (m ² ·Kg ⁻¹)
2007						
L-Car	1,6 (0,1) b	317 (91) b	2,9 (0,4) b	282 (61) b	10,7 (1,5) a	1,0 (0,2) a
H-Car	2,3 (0,3) a	425 (84) a	5,1 (1,0) a	710 (16) a	7,3 (1,2) b	0,8 (0,1) b
2008						
L-Car	2,0 (0,1) b	188 (35) b	2,3 (0,5) b	420 (124) b	5,4 (1,2)	1,8 (0,6) a
H-Car	2,2 (0,1) a	359 (128) a	4,9 (1,0) a	734 (107) a	6,7 (2,7)	1,3 (0,6) b
2007						
L-Gre	1,6 (0,1) b	397 (119)	2,6 (0,6) b	264 (111) b	10,6 (3,7) a	1,0 (0,4)
H-Gre	2,0 (0,2) a	327 (102)	4,4 (0,4) a	659 (55) a	6,6 (0,5) b	1,4 (0,3)
2008						
L-Gre	1,5 (0,1) b	269 (59) b	2,9 (1,0) b	318 (65) b	9,0 (3,2)	1,2 (0,1) a
H-Gre	1,9 (0,1) a	380 (134) a	6,1 (0,4) a	744 (77) a	8,2 (0,5)	0,9 (0,2) b

Mitjana i desviació estàndard. Anàlisi ANOVA i diferències significants d'acord amb el test de Tukey (p ≤0,05) indicades amb diferents lletres (a, b).

En relació al quocient TLA/producció, Carinyena presentà variabilitat depenent del vigor i l'anyada. El quocient fou lleugerament més elevat en vigor feble i any temperat (1,8 m²·kg⁻¹ per L-Car/2008). Els tractaments de Garnatxa mostraren quocients entre 0,9 i 1,4 m²·kg⁻¹. Kliewer i Dokoozlian (2005), en una sèrie d'experiments de camp amb maneig de canòpia i diferents tipus de conducció en diverses varietats, investigaren una àmplia gamma de ràtios TLA/producció i índexs de Ravaz per determinar la quantitat d'àrea foliar necessària per madurar completament el raïm en funció de la producció. Els resultats revelaren una ràtio TLA/producció al voltant del 0,8-1,2 m²·kg⁻¹ per a sistemes de conducció simple i del 0,5-0,8 m²·kg⁻¹ per conducció en espatllera amb divisió de la canòpia. Tanmateix, aquests valors diferien lleugerament de valors donats en la bibliografia, depenent de la varietat, la regió climàtica o les condicions de cultiu. Per exemple, Buttrose (1966), utilitzant Muscat d'Alexandria d'un any d'edat plantat en torretes, indicava una ràtio TLA/producció del 1,7 m²·kg⁻¹. May *et al.* (1969), per la varietat Sultana (i.e. Thompson Seedless) i conducció en espatllera a Austràlia, trobaren un requeriment de 0,5-0,7m²·kg⁻¹, mentre que Kliewer (1970) indicava ràtios d'entre 0,8 i 1,0 m²·kg⁻¹ per a la mateixa varietat a Califòrnia.

Tal i com es desprèn de les dades edàfiques (Taula I.6) i vegetativo-productives dels ceps (Taulas I.7 i I.8), queda clar que la profunditat i la textura del sòl determinen el nivell de vigor que assolirà la planta que hi creix. En sòls poc profunds amb presència de materials gruixuts el vigor d'una planta tendirà a ser feble, mentre que en sòls més profunds lliures d'elements moderadament grossos, el vigor assolit per la planta pot ser més elevat. De fet, Echenique *et al.* (2007), en un treball a Argentina, sota condicions climàtiques molt similars a les d'aquest estudi, corroboraren que el comportament de les varietats estava associat a les característiques del sòl. En les tres varietats estudiades (Merlot, Malbec i Cabernet Sauvignon), el nivell de rendiment, l'àrea foliar i el pes de poda per cep es reduïa quan els sòls tenien horitzons extremadament durs, ja fos per la poca profunditat efectiva o per la resistència a la penetració de les arrels.

I.6. Microclima de la planta

El microclima del cep és l'espai interior i els voltants més immediats de la coberta vegetal i defineix les condicions ambientals de les fulles i el raïm. La variació del microclima de la canòpia afecta la fotosíntesi, la respiració, el potencial hídric foliar i el creixement i desenvolupament de les fulles i del raïm. En definitiva, afecta la maduració.

I.6.1. Intercepció de la radiació solar per la coberta vegetal del cep

La llum solar és la font d'energia principal per a la realització de la fotosíntesi i la conseqüent productivitat d'un cep. L'eficiència fotosintètica, que es defineix com l'energia que es pot emmagatzemar com a conseqüència de la fotosíntesi, és una fracció de la radiació fotosintèticament activa (PAR). Les unitats per expressar els fluxos radiants són les unitats de potència ($W \cdot m^{-2}$). El concepte d'irradiància (I), comunament denominat intensitat de la llum, fa referència al flux d'energia incident per unitat de superfície. L'energia radiant es pot descriure com les ones de paquets discrets d'energia anomenats fotons. Quan es tracta de mesurar processos fotoquímics com la fotosíntesi, és més adient referir-se al nombre de fotons incidents per unitat de temps que al contingut d'energia de la radiació. Es coneix com a densitat de flux quàntic o de fotons i es mesura en $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$. Les reaccions fotoquímiques en la fotosíntesi, de reacció final $CO_2 + 2H_2O + 12 \text{ fotons} = (CH_2O)_6 + O_2 + H_2O$, depenen del nombre de fotons incidents sobre la superfície de la fulla.

La radiació solar que arriba a la vegetació del cep ho fa de manera directa i difusa. La radiació directa és, en general, quantitativament més important que la difusa, llevat que hi hagi nebulositat. En aquest cas, la radiació difusa tindrà més transcendència, donat que la radiació directa serà absorbida pels núvols i emesa en totes direccions. La radiació interceptada (o absorbida) per la coberta vegetal és la que resulta de l'equació entre les radiacions que entren a la vegetació i les que en surten: les radiacions que entren són la radiació incident (directa i difusa) i la reflectida pel sòl; i les radiacions que surten són la radiació transmesa per la coberta vegetal al sòl i la reflectida pel cep (Sánchez de Miguel, 2007). La quantitat de llum interceptada influeix sobre la temperatura de les fulles i l'estat hídric de la planta, factors que, en darrera instància, determinen la qualitat de la verema (Dokoozlian i Kliewer, 1995; Peláez *et al.*, 2000; Zufferey i Murisier, 1997).

La quantitat de radiació que incideix sobre la vinya varia en funció de la latitud, l'estació de l'any i les condicions meteorològiques diàries (assellat i/o ennuvolat). Per aquest motiu, les mesures de PAR d'aquest estudi sempre es realitzaren en condicions assolellades. En el cas dels ceps conduïts en vas, la quantitat de radiació absorbida també depèn de la posició del sol i de l'arquitectura de la canòpia. En aquest assaig, les mesures es prengueren sempre a la mateixa hora i respecte a la radiació de referència, calculant la radiació PAR en percentatge (Taula I.9).

Tal i com mostra la Fig I.9. (a-d), la forma geomètrica de la canòpia i el port que adoptaven els ceps en vas del present estudi, eren específics en cadascun dels tractaments establerts. La caracterització de l'arquitectura de la coberta vegetal era necessària per comprendre millor el microclima de la planta, la seva productivitat i la qualitat de la verema. Segons Mabrouk *et al.*(1997a,b) i Mabrouk i Sinoquet (1998), la forma de la coberta vegetal condiona la distribució i absorció de la radiació incident, repercutint en el microclima lluminós, tèrmic i higromètric de les fulles i els raïms.

En ambdues varietats, els ceps dels tractaments de vigor feble (L-Car, Fig I.9.a; i L-Gre, Fig I.9.c) tenien un tronc de 30-32cm d'alçada. Els sarments eren curts i de port dreçat i conferiren al cep una canòpia de forma tetraèdrica. Els ceps adoptaren una vegetació que deixava els raïms exposats a alts nivells de radiació solar (70% en L-Car i 68% en L-Gre), tal i com indiquen les mesures de radiació fotosintèticament activa (PAR) (Taula I.9).

Els ceps vigorosos de Carinyena (H-Car, Fig I.9.b) tenien un tronc de 40-44cm d'alçada. Els sarments eren més llargs i tenien més brots laterals, originant una canòpia també en forma de tetraedre però més densa i de volum més gran que la dels ceps de vigor feble. La densitat de fulles per damunt dels raïms feia que la insolació que rebien els raïms fos menor (59%) que la que rebien els raïms dels ceps de vigor feble (70%). Pel que fa a la Garnatxa, les plantes vigoroses (H-Gre, Fig I.9.d) tenien troncs més curts (25-30cm) i sarments força llargs, que s'enlairaven i corbaven per la meitat en direcció al terra, originant un cep en forma d'ombrel·la que gairebé fregava el sòl. La radiació que rebien els raïms era del 67%. Contràriament, a l'interior de l'ombrel·la, on s'atapeïen diverses capes de fulles, augmentava l'ombra, fet que es traduïa en una disminució del percentatge de radiació rebuda en el pla de sota dels raïms (28%).



Figura I.9. Ceps en forma de tetraedre: a: De vigor feble de Carinyena (L-Car); b: De vigor alt de Carinyena (H-Car); c: De vigor feble de Garnatxa (L-Gre). Ceps en forma d'ombrel·la: d:De vigor alt de Garnatxa (H-Gre).

Taula I.9. Percentatge de radiació solar no interceptada (a les 10:00h hora oficial)

	I_{sobre} (%)	I_{sota} (%)
L-Car	70 (17) a	39 (18) a
H-Car	59 (11) b	26 (16) b
L-Gre	68 (11)	39 (17) a
H-Gre	67 (15)	28 (15) b

Mitjana i desviació estàndard. Anàlisi ANOVA i diferències significants d'acord amb el test de *Tukey* ($p \leq 0,05$) indicades amb diferents lletres (a, b).

La Fig I.10.(a-d) mostra de manera gràfica les diferències en la radiació interceptada en el pla de sota els raïms ($I_{interceptada} = 1 - \%I_{sota}$; sent I_{sota} (%) = $[(rad_{sota})/(rad_{ref})]$) al migdia solar (14:00h hora oficial). S'observa clarament que els ceps de vigor alt (Fig 15. b i d) interceptaren més radiació que els de vigor feble (Fig I.9.a i I.9.c).

Un elevat % de radiació interceptada vol dir que existeix una menor quantitat de radiació solar que travessa el cep en relació a la radiació total o de referència. Òbviament, la projecció de la radiació solar sobre el terra fou més gran en els ceps amb menor desenvolupament vegetatiu (L-Car i L-Gre). És a dir, que els ceps de vigor feble interceptaren menys radiació solar que els de vigor alt.

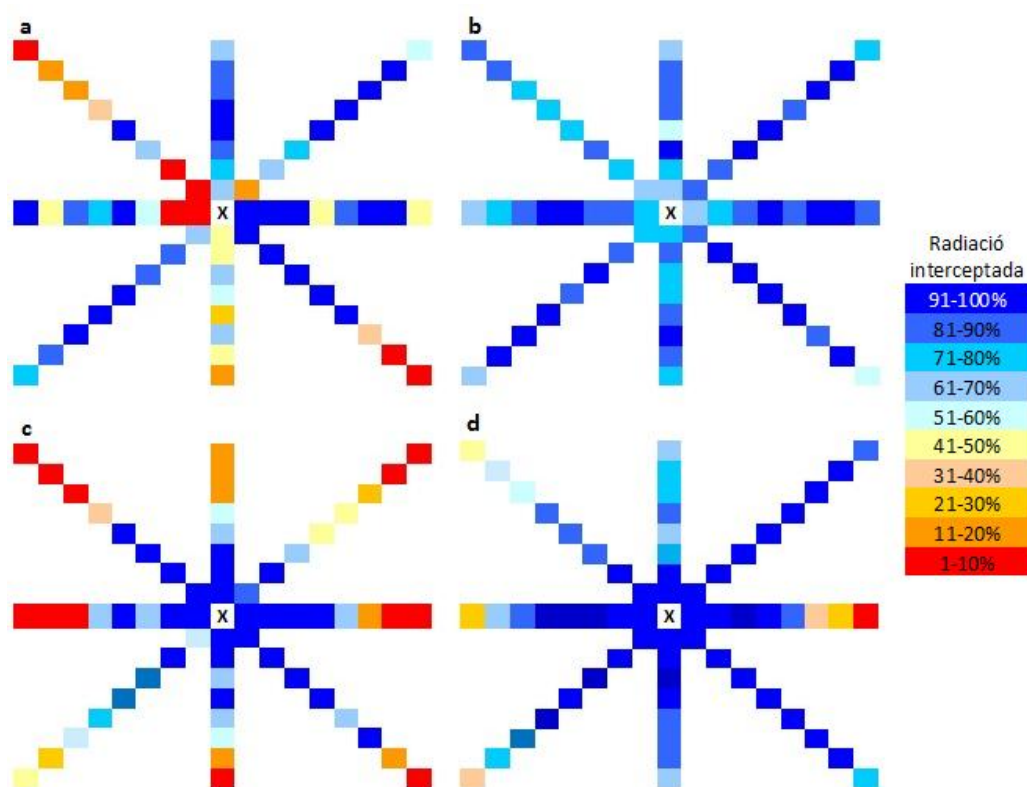


Figura I.10. Mesures de radiació interceptada en el pla per sota dels raïms a les 14:00h (hora oficial). a: en els ceps de Carinyena de vigor feble (L-Car); b: en els ceps de Carinyena de vigor alt (H-Car). c: en els ceps de Garnatxa de vigor feble (L-Gre); d: en els ceps de Garnatxa de vigor alt (H-Gre).

Els resultats d'ambdós càlculs de radiació PAR emprats [radiació interceptada (Fig I.10) i radiació no-interceptada (Taula I.9)], diferencien clarament les vinyes en funció del vigor.

I.6.2. Temperatura de la fulla i el raïm

La temperatura és un dels factors que més condiciona el microclima de la planta. Processos fisiològics com la brotada, la fotosíntesi, la transpiració i el creixement i desenvolupament de la fulla i el raïm, responen a la temperatura. Cal doncs mesurar-la per saber com influencia cadascun d'aquests processos.

Les temperatures elevades poden induir estrès a la planta i reduir la conductància de les fulles, causant canvis en el metabolisme i l'acumulació de compostos en el raïm.

L'evolució de la temperatura al llarg d'un dia assolellat augmenta fins al zenit, després tendeix a mantenir-se estable durant unes hores i finalment disminueix. La temperatura adquirida es desprén amb més rapidesa en una fulla que en un raïm, ja que les fulles es refrigeren no només per convecció gràcies al vent com els raïms sinó també per transpiració.

Les figures I.11 a I.14 recullen les temperatures, mesurades amb un termòmetre d'infrarrojos, de la fulla (Fig I.11 i I.12) i del raïm (Fig I.13 i I.14), en Carinyena i Garnatxa, al sol i a l'ombra, al llarg de tota la jornada, en els estadis de verol i verema, el 2007 i el 2008, respectivament.

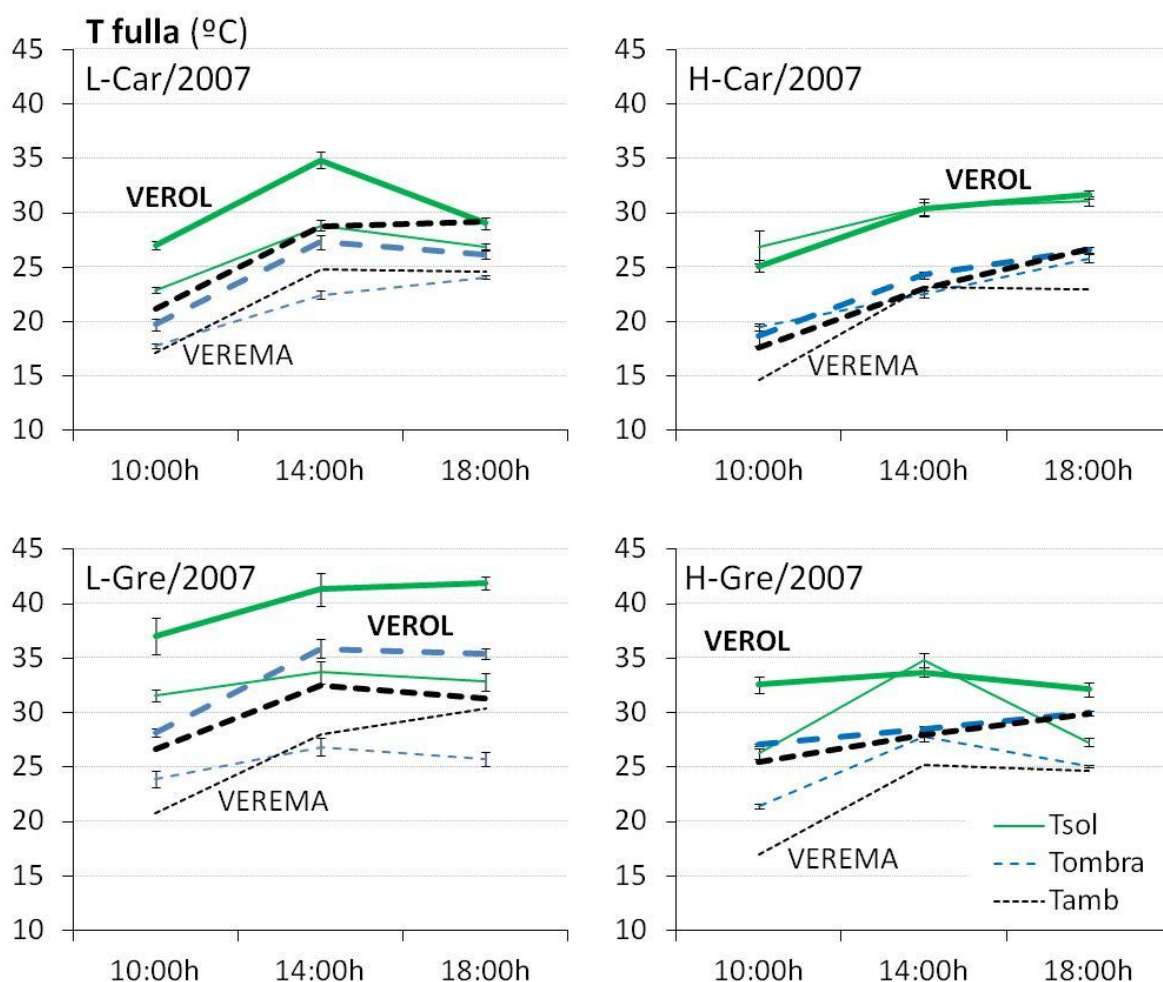


Figura I.11. Temperatures (°C) de la fulla de Carinyena (L-Car i H-Car) i Garnatxa (L-Gre, H-Gre) al sol i a l'ombra, respecte a la temperatura ambient, al llarg de tota la jornada, en els estadis de verol i verema, el 2007.

El 2007, La Tfulla exposada d'ambdues varietats se situava en un rang de 20-35°C i, només en el verol, L-Gre superava els 40°C. Generalment, la diferència més gran entre la Tfulla exposada i la Tamb es registrava a les 10:00h (hora oficial) i a les 14:00h.

Durant el verol, la temperatura de les fulles (T_{fulla}) de Carinyena al sol (Fig I.11) fou d'entre 2 i 7°C superior a la temperatura ambient (T_{amb}), mentre que en verema assolí fins a 10°C més. En Garnatxa, tant en verol com en verema, aquest increment respecte a la T_{amb} també era d'entre 2-10°C.

D'altra banda, la T_{fulla} a l'ombra al llarg del dia, tant en verol com en verema, oscil·lava entre 3°C menys i 4°C més que la T_{amb} .

L'anyada 2008 i en ambdues varietats (Fig I.12), la T_{fulla} augmentava fins al migdia (14:00h), es mantenia durant unes hores (16:00h) i després descendia (19:00h). El 2007, aquest cicle de la T_{fulla} no s'observà tan clarament perquè es prengueren menys mesures.

Durant el verol, la T_{fulla} exposada de Carinyena i Garnatxa era d'1 a 6°C més elevada que la T_{amb} , arribant als 35°C, exceptuant els ceps de L-Gre/2008 que assoliren T_{fulla} superiors als 40°C. Durant la verema i al migdia solar, en condicions de vigor alt (H-Car i H-Gre), la T_{fulla} exposada superava la T_{amb} en 2-5°C i es situava entre 20-22°C. En canvi, en condicions de vigor feble la T_{fulla} es situava al voltant dels 22°C (L-Car) i a més de 35°C (L-Gre). S'ha de tenir en compte que la verema de L-Gre es va dur a terme 28 dies abans que la de L-Car, quan la temperatura ambient mitjana era més alta.

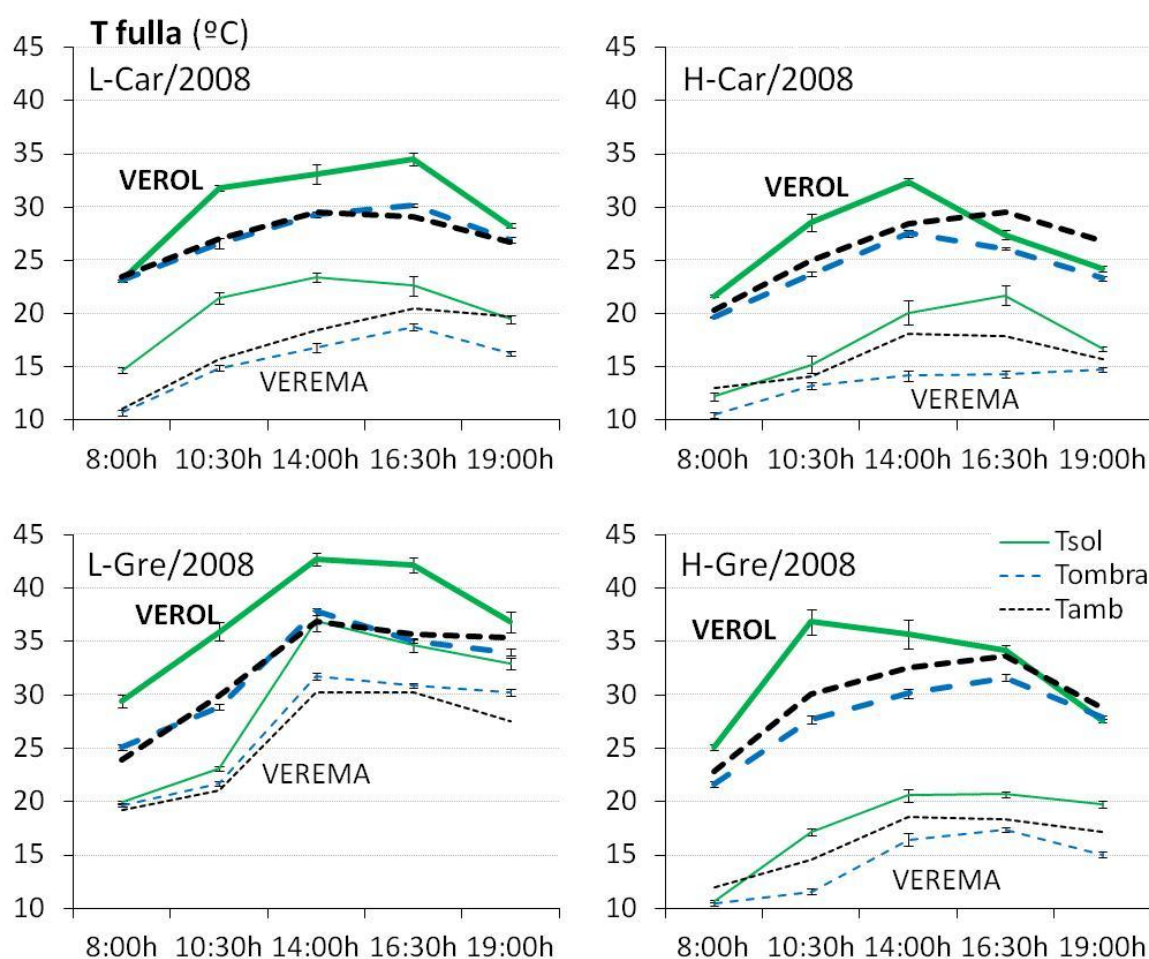


Figura I.12. Temperatures (°C) de la fulla de Carinyena (L-Car i H-Car) i Garnatxa (L-Gre, H-Gre), al sol i a l'ombra, respecte a la temperatura ambient, al llarg de tota la jornada, en els estadis de verol i verema, el 2008.

En el verol i la verema, la T_{fulla} a l'ombra fou similar a la T_{amb} , en vigor feble, i fins a 3-4°C inferior, en vigor alt.

Les dades de temperatura de la fulla mostrades en les Fig I.11 i I.12 palesen que les fulles al sol assolien Tfulla superiors a la Tamb, fet que indica que la refrigeració per convecció i per transpiració no era suficient per igualar la temperatura foliar a l'atmosfèrica. De tota manera, la Tfulla variava en funció del nivell d'exposició i l'angle d'incidència de la radiació solar sobre la fulla. Així, les fulles situades a l'interior de la canòpia, més protegides per la vegetació, mostraven temperatures més equilibrades amb l'ambient.

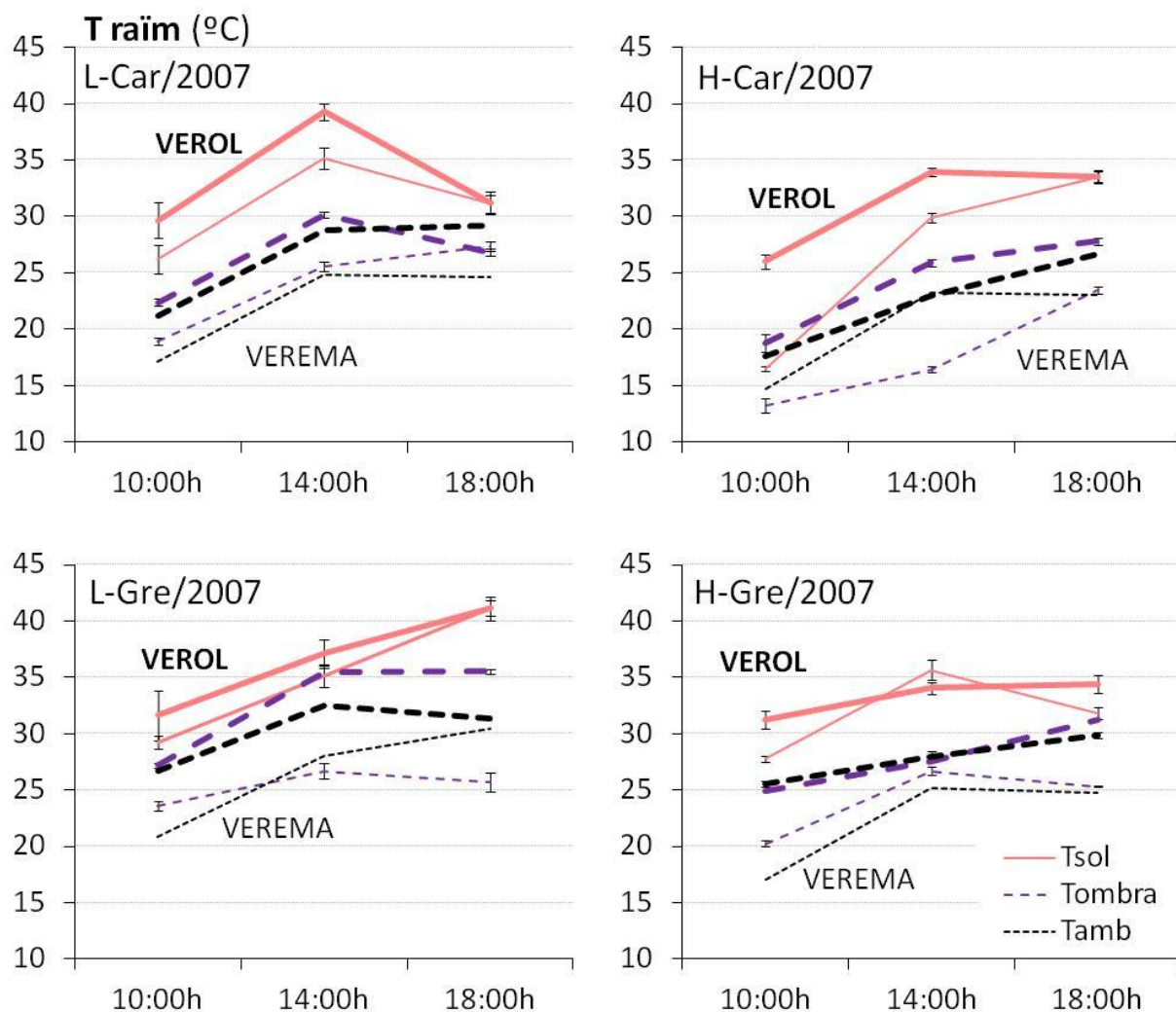


Figura I.13. Temperatures (°C) del raïm de Carinyena (L-Car i H-Car) i Garnatxa (L-Gre, H-Gre), al sol i a l'ombra, respecte a la temperatura ambient, al llarg de tota la jornada, en els estadis de verol i verema, el 2007.

L'anyada 2007, l'interval de Traïm màximes que assolia un raïm exposat era d'entre 25°C i 35°C. De tota manera, en verol i en condicions de vigor feble (L-Car i L-Gre) i, en L-Gre, també en verema, la Traïm assolia els 40°C. Val a dir, que la Tamb el dia que es veremà L-Gre (3 setembre, 22,2°C) fou més elevada que els dies que es veremà la resta de vinyes [16,6°C (H-Gre/2007), 19,2°C (L-Car/2007) i 19,4°C (H-Car/2007)].

La temperatura dels raïms (Traïm) al sol (Fig I.13) superà la temperatura ambient (Tamb) en 2^o-12^oC, tant en verol com en verema. Aquesta diferència fou més acusada al migdia (14:00h) i a la tarda (18:00h).

La temperatura dels raïms (Traïm) a l'ombra era d'1°C a 3°C més elevada que la temperatura ambient (Tamb), tot i que, puntualment (cas de H-Car/2007), podia ser mes baixa.

El 2008, en el verol, les Traïm màximes al sol foren del voltant de 35°C i, només en L-Gre, superaren els 40°C. La Traïm (Fig I.14) al sol en Carinyena adquiria 2-7°C més que la Tamb i en Garnatxa entre 2°C i 10°C.

En verema, al llarg de la jornada, la Traïm màxima fou entre 15-25°C, exceptuant L-Gre que, a la tarda, assolí una Traïm superior als 35°C. En verema, ambdues varietats presentaren Traïm al sol 2-8°C més elevades que Tamb. Ambdues varietats presentaren Traïm al sol 2-8°C més elevades que Tamb. A l'ombra, la Traïm, tant en el verol com en la verema, no diferia gaire de la Tamb.

Segons les Fig I.13 i I.14, els raïms al sol (Traïm), com passava amb les fulles (Tfulla), també assoliren una Traïm més elevada que la Tamb. En aquest cas, la refrigeració només per convecció tampoc bastava per igualar la Traïm i la Tamb. Els raïms situats dins la canòpia, en canvi, sí que presentaren, degut a l'acció esmorteïdora de la vegetació, la Traïm molt similar a la Tamb.

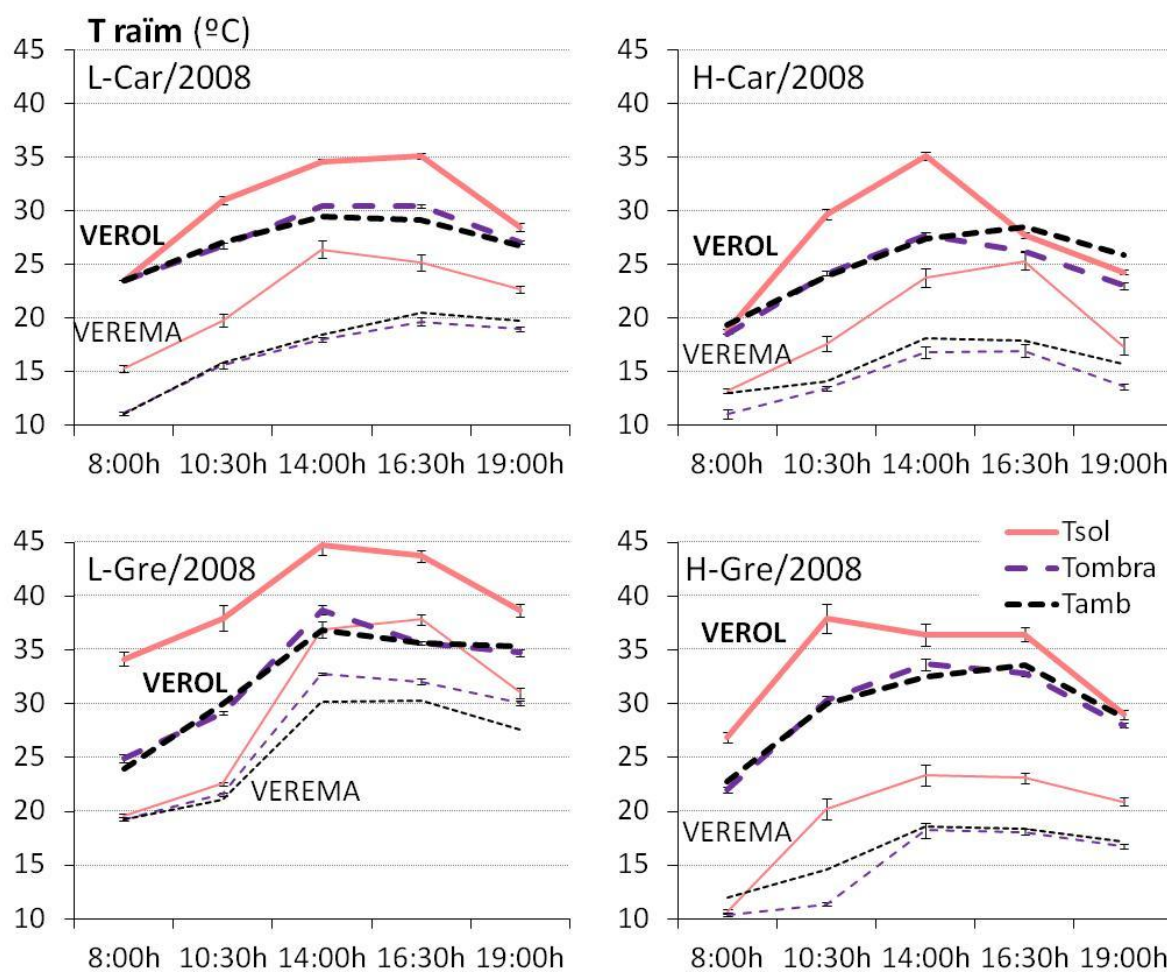


Figura I.14. Temperatures (°C) del raïm de Carinyena (L-Car i H-Car) i Garnatxa (L-Gre, H-Gre), al sol i a l'ombra, respecte a la temperatura ambient, al llarg de tota la jornada, en els estadis de verol i verema, el 2008.

Així doncs, ambdues anyades i tant en Carinyena com en Garnatxa, la Tfulla i la Traïm situats al sol foren més elevades que la Tamb, tant en condicions de vigor feble com de vigor alt.

Resumint, l'any 2007, la Tfulla i Traïm situats a l'ombra podia ser més alta o més baixa que la Tamb, independentment del vigor del cep. En contraposició, l'any 2008, l'increment de Tfulla i Traïm a l'ombra respecte a la Tamb sí que depenia del vigor; els ceps menys vigorosos mostraven habitualment temperatures a l'ombra més elevades que la Tamb, mentre que en els ceps de més vigor aquesta temperatura acostumava a ser inferior a la Tamb.

Cal recordar que les Tamb enregistrades a les parcel·les de vigor feble foren més elevades que les Tamb de les parcel·les de vigor alt (Taula I.4), motiu pel qual les seves Tfulla i Traïm també foren més elevades.

En zones càlides com la d'aquest estudi, l'exposició prolongada dels raïms al sol i a les altes temperatures s'ha d'evitar per prevenir un alentiment o aturada del metabolisme secundari del raïm, responsable, entre altres, de la síntesi d'antocians i, conseqüentment, del color final de la baia (Spayd *et al.* 2002; Nadal i Lampreave, 2007; Chorti *et al.* 2010). La temperatura òptima per a la síntesi d'antocians és d'aproximadament 30°C, mentre que valors superiors a 35°C la inhibeixen. Per tant, modificant el microclima del cep mitjançant la gestió de la canòpia, es pot reduir l'excés de llum solar i de temperatura que arriba als raïms i així millorar el contingut de metabòlits secundaris de la baia (Downey *et al.* 2006).

1.6.3. Conductància estomàtica

La conductància estomàtica (g_s) és una variable molt important per avaluar l'estat hídric de la planta, el balanç d'energia i les relacions fotosintètiques. Els porus estomàtics o estomes tenen un paper crucial en el control de l'equilibri entre la pèrdua d'aigua i la producció de biomassa, ja que les fulles perden aigua pels estomes quan fotosintetitzen.

En el mecanisme d'obertura i tancament estomàtic hi intervé la regulació de la pressió osmòtica amb l'ús de l'ió potassi i molts altres factors, com ara els nivells de diòxid de carboni, el pH, la presència i intensitat de la llum, la temperatura i, sobretot, els nivells d'aigua. En absència de limitacions hídriques, la conductància estomàtica està fortament lligada al microclima lluminós i tèrmic de les fulles: temperatures per sobre dels 30°C indueixen estrès a la planta i redueixen la conductància (Kriedemann i Smart, 1971; Chaves, 1991; Medrano *et al.* 2002; Prieto *et al.* 2010).

L'estreta relació entre el tancament estomàtic i la manca d'aigua del sòl fa de la conductància (g_s) un indicador de l'estrès hídric molt precís. Els estomes exerceixen el principal control en les relacions hídriques d'una planta, ja que controlen la pèrdua d'aigua originada pel fort gradient de pressió de vapor d'aigua (DPV) que s'estableix entre l'aire i la fulla. Tant l'absorció d'aigua del sòl a través de les arrels com la transpiració de les fulles afecten la conductància estomàtica.

La vegetació d'un cep està constituïda per fulles de diferent edat que tenen un rol diferent en la fotosíntesi (Schultz, 1993 i 1995). A diferència de les fulles adultes, les joves i les senescents tenen una activitat fotosintètica dèbil (Kriedemann *et al.* 1970; Intriari *et al.* 1992; Lovisolo *et al.* 1996). La posició de les fulles dins la canòpia també juga un paper important, ja que les fulles intermèdies són les fulles adultes amb una intensa activitat fotosintètica; les fulles superiors són les més joves; i les fulles inferiors, situades per sota dels raïms, són les més senescents, especialment en la fase de maduració de la baia. Per aquest motiu, les mesures de conductància estomàtica (només realitzades l'any 2008) per observar la sensibilitat de les varietats Carinyena i Garnatxa front a l'entorn ambiental, es van fer en fulles adultes, situades a la part intermèdia del sarment, fotosintèticament plenament actives, i exposades directament a la radiació solar.

El tret més característic d'un estoma és la seva capacitat d'obrir-se i tancar-se per regular l'intercanvi de gasos. Generalment, els estomes s'obren amb la llum a l'alba i es tanquen amb la foscor. No hi ha debat sobre el fet que l'augment de la conductància (g_s) de les primeres hores del matí es deu principalment a la llum (Düring i Loveys, 1996). Normalment, una planta arriba a la màxima obertura estomàtica al llarg del matí o cap al migdia. No obstant, hi ha plantes que redueixen la conductivitat estomàtica al migdia, quan els valors de DPV són més elevats. Les plantes situades en sòls de contingut hídric baix acostumen a obrir els seus estomes només durant les primeres hores del dia. Segons Smart i Robinson (1991), a mesura que avança el dia, la planta transpira però, si hi ha condicions d'estrès i és incapaç de traslocar suficient aigua des de les arrels per satisfer les taxes de transpiració, tancarà parcialment o totalment els estomes. Quan avanci la tarda, si les condicions ambientals tornen a ser propícies, la planta obrirà novament els estomes. I

finalment, en pondre's el sol, quan la quantitat de llum disminueix, els estomes es tancaran i romandran així tota la nit.

Les Fig I.15 i I.16 mostren l'evolució de la conductància (g_s) durant tot un dia, iniciant la primera mesura a les 8h (hora oficial) i la darrera a les 19h. Cada cicle diari correspon al moment del verol i de la verema, en cadascuna de les parcel·les.

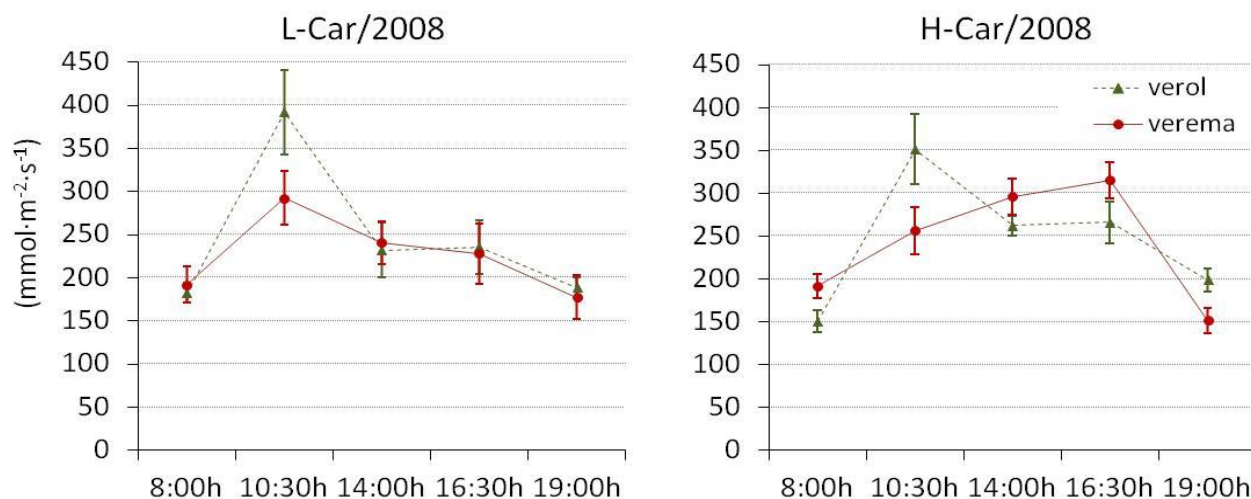


Figura I.15. Evolució diària en verol i verema de la conductància estomàtica en fulles de Carinyena dels tractaments de vigor feble i alt (any 2008).

En la varietat Carinyena, durant el verol, la g_s augmentà des de primera hora del matí fins arribar al seu màxim a les 10:30h; a partir d'aquí, disminuïa fins a darrera hora de la tarda (Fig I.15). Tanmateix, cal remarcar les diferències entre els nivells de vigor. En condicions de vigor feble (L-Car), la g_s fou més elevada que en vigor alt (H-Car) a les 8:00h i a les 10:30h però, a les 14:00h, quan es tancaven els estomes, els valors de g_s eren més baixos en L-Car. Fet que palesa que les condicions ambientals són lleugerament més estressants pels ceps de vigor feble ubicats en sòls poc profunds amb poca capacitat de retenció d'aigua. De fet, en el cicle de verol, la T_{fulla} de L-Car (Fig I.12) ja assolía més de 30°C a les 10:30h, mentre que la T_{fulla} de H-Car no superava els 30°C fins a les 14:00h. Per tant, és evident que la temperatura assolida per les fulles provoca la disminució de la g_s .

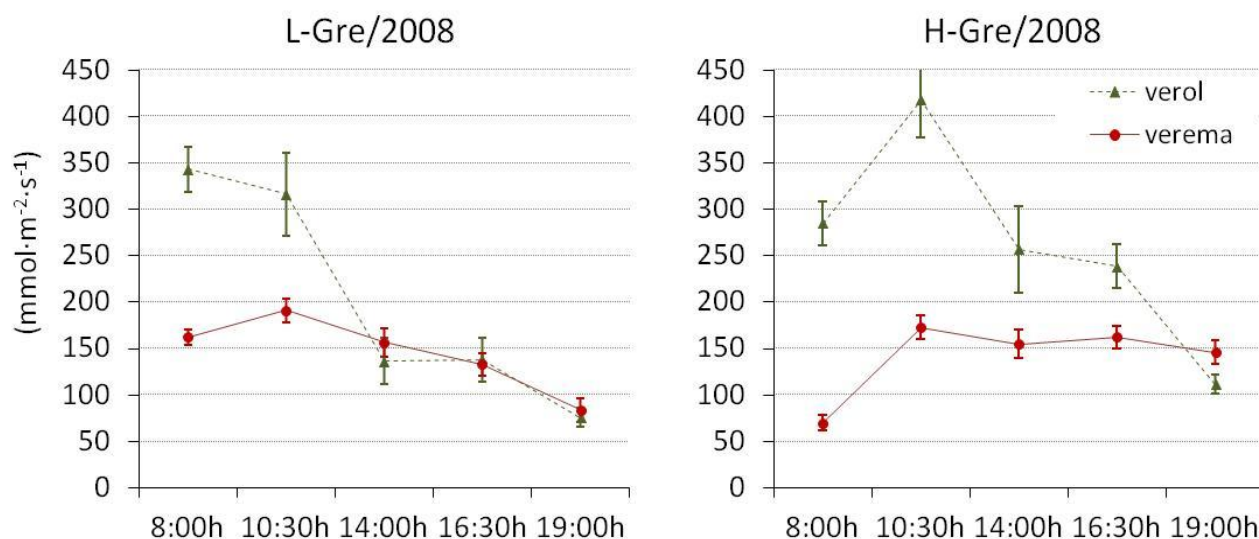


Figura I.16. Evolució diària en verol i verema de la conductància estomàtica en fulles de Garnatxa dels tractaments de vigor feble i alt (any 2008).

En la varietat Garnatxa, durant el verol, el comportament diferenciat de g_s segons el vigor fou molt més pronunciat que en Carinyena (Fig I.16). Els ceps de vigor feble (L-Gre) són més sensibles a les condicions ambientals (temperatura, radiació i/o dèficit hídric) que els de vigor alt (H-Gre). L-Gre presentava una g_s molt elevada ($340 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) a primera hora del matí (8:00h) però disminuïa a mig matí (10:30h) i no es recuperava al llarg de la jornada. La Tfulla enregistrada en aquesta vinya superava els 30°C de bon matí, assolint més de 40°C a les 10:30h (Fig I.12). En vigor alt (H-Gre), la g_s augmentava des de primera hora (8:00h) fins a les 10:30h però, al migdia (14:00h), amb el tancament dels estomes provocat per una Tfulla superior als 35°C , els valors de g_s dequeien i es mantien fins a mitja tarda (16:30h), per tornar a disminuir encara més a l'entrada del vespre (19:00h).

Per tant, en el cicle de verol i davant de situacions d'estrès, les varietats Carinyena i Garnatxa no es comportaren de la mateixa manera. La primera mesura (8:00h) de g_s en Garnatxa (entre 250 i $350 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) fou més elevada que en Carinyena (entre 150 i $200 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). A més, quan la g_s disminuïa, mostrava valors més baixos en Garnatxa que en Carinyena ($150 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ vs. $250 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, aproximadament). Això vol dir, que la varietat Garnatxa és més sensible a les condicions ambientals que l'envolten.

En verema, els valors de g_s que assolien les fulles dels ceps de vigor feble de la varietat Carinyena mostraven una evolució similar a la g_s del verol, exceptuant la g_s màxima de les 10:30h, que era inferior a la del verol en, aproximadament, $100 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (Fig I.15). De fet, les temperatures que atenyien les fulles en verema eren més suaus que en verol, no superant els 25°C (Fig I.12). En H-Car, la g_s augmentava al llarg de tot el dia de manera constant fins a la caiguda del sol (19:00h).

En Garnatxa, la g_s en verema no presentava valors gaire elevats (entre 70 i $200 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) en comparació amb la Carinyena (entre 150 i $320 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) (Fig I.16). En vigor feble (L-Gre), la g_s augmentava lleugerament fins a mig matí i després disminuïa suaument fins a darrera hora de la tarda. Aquesta vinya es veremà l'1 de setembre, quan la Tfulla encara era superior als 35°C a les 14:00h. En H-Gre, en canvi, la g_s arribava al seu màxim a les 10:30h i mantenia aquest valor fins al vespre, doncs la Tfulla se situava entre els 15°C i 20°C i no generava estrès al cep.

Recapitulant, en el cicle de verema i per ambdues varietats, els ceps de vigor feble són més sensibles al dèficit hídric que els ceps de vigor alt, encara que no tan acusadament com en el cicle de verol. Cal remarcar que les finques de vigor alt (H-Car i H-Gre) es veremaren més tard que les de vigor feble (vegeu Taula I.5). És a dir, que les temperatures enregistrades en les parcel·les H-Car i H-Gre en verema foren lleugerament més baixes que les assolides en L-Car i L-Gre (vegeu Taula I.4). Per tant, l'estrès tèrmic i, conseqüentment, el tancament d'estomes i la disminució de la conductància (g_s), eren menys probables en les vinyes de vigor alt.

I.7. Comportament isohídric i anisohídric

El fenotip de cada varietat s'expressa segons la llum, la temperatura, l'estat hídric, etc. En funció de la sensibilitat a la sequera, les varietats presenten dos tipus de comportament diferent:

1. Les varietats més sensibles a l'estrès hídric, també anomenades de comportament ISOHÍDRIC, com la Garnatxa. Aquestes varietats redueixen fortament la conductància estomàtica i la fotosíntesi per preservar l'aigua de la qual disposen i evitar les situacions extremes d'estrès hídric. Només realitzen la fotosíntesi les primeres hores del matí, després tanquen els estomes per evitar pèrdues d'aigua (Schultz, 2003).

2. Les menys sensibles a l'estrès hídric, també anomenades de comportament ANISOHÍDRIC, com la Shiraz o el Chardonnay. Són varietats tolerants a la sequera. Exerceixen un menor control sobre l'obertura dels estomes. Utilitzen l'aigua disponible per créixer, malgrat poden deshidratar-se irreversiblement (Soar *et al.* 2006, Schultz i Stoll, 2010).

Malgrat el comportament d'ambdues varietats estudiades és entre isohídric i anisohídric, els resultats obtinguts fins ara indiquen que la varietat Garnatxa és més sensible a les altes temperatures i als alts nivells d'exposició a la radiació solar que la varietat Carinyena. A més, en condicions de vigor feble augmenta aquesta sensibilitat, especialment, en les vinyes de Garnatxa (L-Gre). Per tant, la Garnatxa es comporta de manera més isohídrica que la Carinyena. De fet, segons Schultz (2003), la Garnatxa és una varietat isohídrica, molt resistent a la sequera i que s'esforça per mantenir els elements verds de la planta en detriment del desenvolupament de la baia.

Aquest comportament diferenciat entre la Garnatxa i la Carinyena es tornarà a veure més endavant, quan s'analitzi el metabolisme del raïm en funció de la temperatura, la radiació, el vigor i la posició de la baia dins el raïm.

I.8. CONCLUSIONS

L'estudi es va dur a terme 3 anys diferents climatològicament: el 2006 fou un any molt càlid i sec; el 2007 càlid i sec; i el 2008 temperat i més humit que les dues anyades anteriors.

Les dues vinyes estudiades de cada varietat són edafoclimàticament diferents. Les vinyes de maduració primerenca presenten un mesoclima amb temperatures altes i humitats relatives baixes i sòls pedregosos, poc profunds i de baixa retenció d'aigua. Com a conseqüència, els seus ceps tenen un vigor vegetatiu i productiu feble, malgrat el peu 110R sobre el qual estan empeltats els aporti vigorositat. Les vinyes de maduració tardana presenten un mesoclima amb temperatures menys elevades i més humitat relativa i sòls més profunds i amb més capacitat de retenció hídrica, caràcters que provoquen en els ceps un vigor vegetatiu i productiu més elevat. El portaempelt 41B d'aquests ceps els aporta una vigorositat moderada.

Les mesures de microclima de la planta realitzades indiquen que els ceps de vigor alt intercepten més radiació solar que els de vigor feble. Tanmateix, la intercepció de la radiació també depèn en gran mesura de l'arquitectura de la vegetació.

La temperatura assolida per les fulles i els raïms al sol ambdues anyades, és més elevada que la temperatura ambient, tant en condicions de vigor feble com de vigor alt. A l'ombra, l'anyada càlida, la temperatura de la fulla i del raïm pot ser més alta o més baixa que la temperatura ambient, independentment del vigor del cep. En canvi, l'anyada temperada els ceps de vigor feble mostren habitualment temperatures de fulla i de raïm més elevades que la temperatura ambient, mentre que en els de vigor alt aquesta temperatura sol ser inferior a la de l'ambient.

La conductància estomàtica disminueix en situacions de temperatura elevada i alta exposició a la radiació solar. Aquesta disminució succeeix abans en condicions de vigor feble que alt, especialment a la varietat Garnatxa. La Garnatxa té un comportament més isohídric que la Carinyena. És sensible a les altes temperatures i als nivells elevats de radiació solar i, en situacions d'estrès tèrmic i/o hídric, tanca els estomes per evitar pèrdues d'aigua i preservar els seus òrgans verds.

I.9. Referències bibliogràfiques

1. Amerine M.A. and Winkler A.J., 1944. Composition and quality of musts and wines of California grapes. *Hilgardia*, **15**, 493-675.
2. Buttrose M.S., 1966. The effect of reducing leaf area on the growth of roots, stems and berries of 'Gordo' grapes. *Vitis*, **5**, 455-464.
3. Chaves M.M., 1991. Effects of water deficits on carbon assimilation. *J. Exp. Bot.*, **42**, 1-16.
4. Chorti E., Guidoni S., Ferrandino A. and Novello V., 2010. Effect of different cluster sunlight exposure levels on ripening and anthocyanin accumulation in Nebbiolo grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, **61**, 23-30.
5. Dokoozlian N. and Kliewer W.M., 1995. The light environment within grapevine canopies. I. Description and seasonal changes during fruit development. *Am.J.Enol. Vitic.*, **46**, 209-218.
6. Downey M.O., Dokoozlian N.K. and Krstic M.P., 2006. Cultural practice and environmental impacts on the flavonoid composition of grapes and wine: a review of recent research. *Am. J. Enol. Vitic.*, **57**, 257-268.
7. Düring H. and Loveys B.R., 1996. Stomatal patchiness of field-grown Sultana leaves: diurnal changes and light effects. *Vitis*, **35**, 7-10.
8. Echenique M.C., Apcarian A., Reeb P. and Aruani M.C., 2007. Growth-yield relationship of grapevine cultivars on soils with hardened layers, Alto Valle of the Río Negro, southern wine-Growing region of Argentina. *Agricultura Técnica (Chile)*, **67**, 262-270.
9. Galet P., 1991. Précis d'ampélographie pratique. p.256. Déhan, Montpellier.
10. Herrero C., Alcoverro T., Boixadera J., Danés R., Porta J., Rius X. i Teixidor N., 1993. Denominació d'horitzons genètics (i capes). Grup de Treball Nomenclatura d'Horitzons de Sòls. Institució Catalana d'Estudis Agraris. *Quaderns agraris*, **16**, 111-126.
11. Kliewer W.M. and Dokoozlian N.K., 2005. Leaf area/crop weight ratios of grapevines: influence on fruit composition and wine quality. *Am. J. Enol. Vitic.*, **56**, 170-181.
12. Kliewer W.M., 1970. Effect of time and severity of defoliation on growth and composition of 'Thompson Seedless' grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, **21**, 37-47.
13. Intrieri C., Poni S., Silvestroni O. and Filippetti I., 1992. Leaf age, leaf position and photosynthesis in potted grapevines. *Adv. Hort. Sci.*, **1**, 23-27.
14. Kriedemann P.E., Kliewer W.M. and Harris J.M., 1970. Leaf age and photosynthesis in *Vitis vinifera* L. *Vitis*, **9**, 97-104.
15. Kriedemann P.E. and Smart R.E., 1971. Effects of irradiance, temperature and leaf water potential on photosynthesis of vine leaves. *Photosynthetica*, **5**, 6-15.

16. Lovisolo C., Schubert A. and Restagno M., 1996. Photosynthesis of grapevine leaves of different age at high and low light intensity. *Acta Hort.*, **427**, 171-175.
17. Mabrouk H., Carbonneau A. and Sinoquet H., 1997a. Canopy structure and radiation regime in grapevine I. Spatial and angular distribution of leaf area in two canopy systems. *Vitis*, **36**, 119-123.
18. Mabrouk H., Sinoquet H. and Carbonneau A., 1997b. Canopy structure and radiation regime in grapevine II: Modelling radiation interception and distribution inside the canopy. *Vitis*, **36**, 125-132.
19. Mabrouk H. and Sinoquet H., 1998. Indices of light microclimate and canopy structure of grapevines determined by 3D digitising and image analyses, and their relationship to grape quality. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **4**, 2-13.
20. Main G., Morris J. and Striegler K., 2002. Rootstock effects on Chardonnay productivity, fruit, and wine composition. *Am. J. Enol. Vitic.*, **53**, 37-40.
21. May P., Shaulis N.J. and Antcliff A.J., 1969. The effect of controlled defoliation in the Sultana vine. *Am. J. Enol. Vitic.*, **20**, 237-250.
22. Medrano H., Escalona J.M., Bota J., Gulías J. and Flexas J., 2002. Regulation of photosynthesis of C3 plants in response to progressive drought: the interest of stomatal conductance as a reference parameter. *Ann. Bot.*, **89**, 895-905.
23. Monner A., 2008. Catàleg de sòls de la DO Terra Alta. *Promotor: Consell Regulador de la DO Terra Alta*.
24. Nadal M. and Lampreave M., 2007. Influencia del riego en la maduración polifenólica de las bayas, en *Fundamentos aplicación y consecuencias del riego en la vid*, ed. by Montsant DO. Experiencia del riego en la comarca del Priorat, Agrícola Española, pp.231-256.
25. O.I.V., 2009. Descripción de variedades de vid del mundo. OIV, Paris. pp. 126 i 151.
26. Peláez H., Rubio J.A., Robredo L.M., Baeza P. and Yuste J., 2000. Canopy radiation balance and dry matter production in different training systems. Relationship with geometry and foliar development in irrigated and non-irrigated vines. *Acta Hort.*, **526**, 381-390.
27. Prieto J.A., Lebon É. and Ojeda H., 2010. Stomatal behavior of different grapevine cultivars in response to soil water status and air water vapor pressure deficit. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **44**, 9-20.
28. Ravaz, L. 1903. Sur la brunissure de la vigne. *C.R. Acad. Sci.*, **136**, 1276-1278.
29. Sánchez de Miguel P., 2007. Producción y distribución de fotoasimilados en la vid (*Vitis vinifera* L.) durante el periodo de maduración. Cambios en la respuesta fotosintética a la luz de las hojas por factores biológicos, ambientales y culturales. Tesis doctoral. Madrid.
30. Schultz H.R., 1993. Photosynthesis of sun and shade leaves of field-grown grapevine (*Vitis vinifera* L.) in relation to leaf age. Suitability of the plastochron concept for the expression of physiological age. *Vitis*, **32**, 197-205.

- 31.Schultz H.R., 1995. Grape canopy structure, light microclimate and photosynthesis I. A two dimensional model of the spatial distribution of surface area densities and leaf ages in two canopy systems. *Vitis*, **34**, 211-215.
- 32.Schultz H.R., 2003. Differences in hydraulic architecture account for near-isohydric and anisohydric behaviour of two field-grown *Vitis vinifera* L. cultivars during drought. *Plant Cell Environ.*, **26**, 1393-1405.
- 33.Schultz H.R. and Stoll M., 2010. Some critical issues in environmental physiology of grapevines: future challenges and current limitations. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **16**, 4-24.
- 34.Smart R. and Robinson M., 1991. *Sunlight into Wine: A Handbook for Winegrape Canopy Management*. Winetitles, Adelaide.
- 35.Spayd S.E., Tarara J.M., Mee D.L. and Ferguson J.C., 2002. Separation of sunlight and temperature effects on the composition of *Vitis vinifera* cv. Merlot berries. *Am. J. Enol. Vitic.*, **53**, 171-182.
- 36.Soar C.J., Speirs J., Maffei S.M., Penrose A.B., McCarthy M.G. and Loveys B.R., 2006. Grape vine varieties Shiraz and Grenache differ in their stomatal response to VPD: apparent links with ABA physiology and gene expression in leaf tissue. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **12**, 2-12.
- 37.Soil Survey Staff, 1990. *Keys to Soil Taxonomy*. Virginia: SMSS Technical Monograph No. 6, Blacksburg.
- 38.Sotés V., 1973. Los portainjertos de la vid. *Levante Agrícola*, **146/147**, 29-33, 31-36.
- 39.Zufferey V. and Murisier F., 1997. Orientation des rangs de vigne et interception de l'énergie lumineuse par le feuillage. *Rev. Suisse Vitic. Arboric. Hortic.*, **29**, 239-243.

CAPÍTOL II. COMPOSICIÓ DE BAIA. UNIFORMITAT I CINÈTICA DE MADURACIÓ CLÀSSICA I FENÒLICA

“How terroir affects bunch uniformity, ripening and berry composition in *Vitis vinifera* cvs. Carignan and Grenache.”

Maite Edo-Roca, Montserrat Nadal i Míriam Lampreave.

Departament de Bioquímica i Biotecnologia, Facultat d'Enologia, Universitat Rovira i Virgili. Marcel·lí Domingo s/n 43007, Tarragona, Catalonia, Spain

Publicat a *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, **47**, 1-20 (2013).

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

II.1. INTRODUCCIÓ

El desenvolupament de la baia passa per dos períodes consecutius de creixement ascendent, el període de formació i el de maduració, separats per una fase intermèdia de creixement moderat (Coombe i McCarthy, 2000). En el període de formació, els àcids són sintetitzats a la polpa i a la pell (Kliwer, 1965). El verol marca el començament del període de maduració del raïm i es caracteritza per un augment del volum de la baia, disminució de l'acidesa, augment del pH, acumulació de sucres, variació hormonal, síntesi de substàncies aromàtiques i acumulació de pigments a la pell (Coombe, 1992; Robinson i Davies, 2000; Adams, 2006). La biosíntesi dels antocians a partir dels sucres és la causa principal de l'augment del total de compostos fenòlics a la baia durant el segon període de creixement (Pirie i Mullins, 1980; Hrazdina *et al.* 1984, González-San José i Díez, 1992). La síntesi d'antocians comença durant el verol i continua al llarg de tota la maduració. S'acumulen a la pell i assoleixen el seu màxim 1 ó 2 setmanes abans de la verema (Jordao *et al.* 1998; Vivas de Gaulejac *et al.* 2001). La síntesi de flavan-3-ols i proantocianidines o tanins a la pell i les llavors ocorre immediatament després del quallat i assoleixen el nivell màxim al voltant del verol (Downey *et al.* 2003). La composició dels tanins de la pell i de les llavors és diferent. El nivell de tanins extraïbles decreix entre el verol i la verema, tant en pell com en llavor. Fisiològicament, la disminució de l'extractabilitat dels tanins, especialment de la pell, representa una disminució en l'amargor i astringència en boca de la baia, fet que, juntament amb l'acumulació de sucres i la biosíntesi d'antocians a les baies, probablement forma part de l'estratègia de dispersió de les llavors. Kennedy *et al.* (2001) observaren una correlació entre l'augment de polimerització de les proantocianidines i l'increment del nivell d'antocians durant la maduració.

Diversos factors, com la varietat, el portaempelt, el clima, la composició del sòl i les pràctiques vitivinícoles, és a dir, el "terror" (Vaudour, 2002; Van Leeuwen *et al.* 2004; Van Leeuwen i Seguin, 2006), defineixen, directament o indirecta, el creixement, vigor i fisiologia del cep que alhora influeixen en la composició de la baia (Jackson i Lombard, 1993). El clima és decisiu pel desenvolupament de la vinya, limitant i modificant els processos biològics a través de múltiples interaccions (Jones *et al.* 2005). En una regió específica, els principals factors de variabilitat climàtica entre les parcel·les són la topografia i l'orientació i, per tant, influeixen en la maduració i qualitat del raïm (Nadal *et al.* 2008). Les variacions climàtiques, i en especial la temperatura i humitat del sòl (Buttrose *et al.* 1971; Bergqvist *et al.* 2001; Conradie *et al.* 2002), són particularment importants per a la producció de vi i determinen les diferències de qualitat anyada rere anyada (Jones i Davis, 2000; Pereira *et al.* 2006; Keller *et al.* 2008). Les característiques del sòl, com ara la textura, la profunditat i el pH influeixen en la profunditat radicular efectiva i la capacitat de retenció d'aigua i nutrients que són absorbits per la planta (Matthews i Anderson, 1988; de Andrés-de-Prado *et al.* 2007). Les tècniques de cultiu, el sistema de conducció, la poda, la fertilització i els tractaments amb pesticides, també afecten la maduresa fisiològica (Haselgrove *et al.* 2000; Bavaresco *et al.* 2008).

En termes de microclima de la canòpia, la llum solar, la temperatura i la humitat influencien l'activitat del cep i determinen paràmetres com l'activitat fotosintètica, la conductància estomàtica i la transpiració (Flexas *et al.* 2002; Spayd *et al.* 2002; Escalona *et al.* 2003). El maneig de la canòpia és essencial per optimitzar el microclima que envolta el cep, ja que redueix els problemes potencials de malalties, augmenta l'eficàcia de la fotosíntesi i l'acumulació de sucres en el raïm i millora el desenvolupament del color a les baies (Intrieri *et al.* 1997; Hunter, 2000). Tots aquests paràmetres es poden modificar obrint la canòpia per augmentar la radiació i la ventilació dels raïms. L'ús de diverses pràctiques de maneig de vegetació, com la poda i l'aclarida, permet aconseguir una relació òptima entre l'àrea foliar i el pes de la baia (Howell, 2001; Poni *et al.* 2009; Diago *et al.* 2010).

Generalment, les baies exposades a la radiació solar acumulen més sucres, antocians i compostos fenòlics i tenen menys acidesa total i pes que les no exposades (Dokoozlian i Kliewer, 1996; Downey *et al.* 2004; Cortell *et al.* 2007). Molts estudis sobre la composició de flavonoides del raïm i el vi (revisats per Downey *et al.* 2006), conclouen que els compostos fenòlics són més elevats en els vins elaborats a partir de raïms exposats que en raïms procedents de vinyes més ombrejades. Altres estudis (Kliewer, 1970; Yamane *et al.* 2006) demostren que les temperatures elevades (>35°C) inhibeixen l'acumulació d'antocians i la subsegüent coloració de la pell de les baies.

Durant la maduració del raïm, la concentració de sucres i de compostos fenòlics també està estretament relacionada amb l'estat hídric del cep (Ojeda *et al.* 2002; Conde *et al.* 2007). En general, el dèficit d'aigua té un efecte clarament positiu sobre el contingut de sucre i la composició fenòlica de la baia. Les altes temperatures i el dèficit hídric previstos en el context del canvi climàtic afectaran simultàniament el creixement de la vinya i la mida de les baies (Bindi *et al.* 1996; Schultz, 2000; Webb *et al.* 2007). La mida de la baia juga un paper important en la composició del raïm i és un factor determinant en la qualitat del vi. Atès que els antocians i altres compostos fenòlics s'acumulen a la pell, les baies petites amb una relació entre la pell i la polpa més elevada que les baies grans, seran més riques en aquests compostos (Coombe *et al.* 1987). En canvi, altres estudis defensen que l'efecte de l'estat hídric del cep sobre la concentració de tanins i antocians de la pell és més gran que l'efecte de la mida de la baia (Roby *et al.* 2004).

La sobremaduració de la baia afecta la concentració final d'antocians. Malgrat la deshidratació de la baia condueix a una concentració de compostos fenòlics, els antocians poden disminuir per degradació i/o polimerització (Nadal *et al.* 2004; Mori *et al.* 2007).

El pes d'una baia és heterogeni dins un raïm i en un mateix cep (May, 2000). Aquesta heterogeneïtat, en darrera instància, afectarà la concentració dels compostos fenòlics en el vi resultant (Choné *et al.* 2001; Ojeda *et al.* 2002). Avaluant la variació de la mida de la baia, Gray i Coombe (2009) suggerien que les etapes "diferenciació floral" i "moment de la verema" eren crucials per aconseguir una verema amb pesos homogenis de baia.

Per obtenir una verema òptima i un vi de qualitat alta, els viticultors intenten aconseguir la sincronització de la maduració de les baies d'un mateix raïm. Només d'aquesta manera, es pot relacionar l'estil d'un vi amb la qualitat dels compostos acumulats en el raïm en el moment de la verema (Nadal i Hunter, 2007; Holt *et al.* 2008; Jensen *et al.* 2008). L'estudi de la maduració és important per determinar la capacitat d'adaptació i producció d'una varietat dins dels límits edafoclimàtics d'una regió concreta. Tot i que hi ha diversos estudis sobre la cinètica de la maduració del raïm en diferents varietats i ecosistemes (Barbeau *et al.* 2004; Gil i Yuste, 2004; Deloire i Hunter, 2005), no n'hi ha gaires sobre la de les baies d'un mateix raïm (Kasimatis *et al.* 1975; Tarter i Keuter, 2005; Pagay i Cheng, 2010). L'heterogeneïtat en la maduració de les baies comporta variacions en la composició final del raïm sencer. Assolir el nivell d'uniformitat pot implicar variar la data de verema, avançant-la o retardant-la, amb la finalitat d'obtenir una composició òptima de baia.

L'objectiu principal d'aquest capítol II, corresponent a l'article "How terroir affects bunch uniformity, ripening and berry composition in *Vitis vinifera* cvs. Carignan and Grenache" publicat a la revista *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* (47(1), 1-20, 2013) (pàg. 99-118), fou avaluar la uniformitat del raïm i la seva cinètica de maduració per tal d'aconseguir la composició òptima de baia i determinar la data idònia de verema. Les varietats estudiades foren Carinyena (Car) i Garnatxa (Gre). Estaven cultivades

en quatre terrers, dos de primerencs o de vigor feble (L-Car i L-Gre) i dos de tardans o de vigor alt (H-Car i H-Gre), situats tots a la DO Terra Alta. El seguiment es va fer durant tres anys, 2006, 2007 i 2008.

La metodologia emprada per dur a terme aquest treball s'especifica a l'apartat titulat Materials i mètodes experimentals i analítics d'aquesta tesi (pàg. 39-52).

II.2. RESULTATS

II.2.1. Uniformitat del raïm i cinètica de maduració de la baia

Carinyena

Brix. Només els controls de maduració realitzats els anys 2006 i 2007 mostraren diferències significatives en el contingut de sucres entre la part superior i inferior del raïm en ambdós tractaments: L-Car (Fig II.1.a i II.1.c) i H-Car (Fig II.1.b i II.1.d). La dinàmica d'acumulació de sucres a les baies el 2006 i el 2007 (Fig II.1.a-d) fou similar en els dos tractaments avaluats. La cinètica mostrà dos períodes de diferent pendent, un d'inicial amb fort pendent [$m_{06(L-Car)1} = 0,40$ ($r^2 = 0,97$); $m_{06(H-Car)1} = 0,27$ ($r^2 = 0,93$); $m_{07(L-Car)1} = 0,39$ ($r^2 = 0,98$); $m_{07(H-Car)1} = 0,30$ ($r^2 = 0,96$)], seguit d'un segon període d'acumulació molt lent [$m_{06(L-Car)2} = 0,06$ ($r^2 = 0,71$); $m_{06(H-Car)2} = 0,24$ ($r^2 = 0,99$); $m_{07(L-Car)2} = 0,21$ ($r^2 = 0,99$), $m_{07(H-Car)2} = -0,01$ ($r^2 = 0,57$)]. L'anyada temperada/2008 (Fig II.1.e i II.1.f) també presentà una cinètica en dues fases, però amb un augment més lent de sucres durant la maduració, resultant en un contingut més baix de sucres a la verema [$m_{08(L-Car)1} = 0,20$ ($r^2 = 0,85$); $m_{08(H-Car)1} = 0,19$ ($r^2 = 0,91$); $m_{08(L-Car)2} = 0,13$ ($r^2 = 0,70$); $m_{08(H-Car)2} = 0,14$ ($r^2 = 0,76$)].

Acidesa total (TA). No hi hagueren diferències estadístiques entre les parts distals del raïm el 2006 i el 2008 (Fig II.1.a-b, II.1.e-f). La tendència fou similar a l'observada pel contingut de sucres (Brix). La cinètica de les parts distals fou similar a cada tractament i s'assimilà a una línia recta.

No obstant, la velocitat de disminució de l'acidesa varià àmpliament, oscil·lant entre $m = -0,33$ i $m = -0,05$ (Fig II.1.a-f). Curiosament, malgrat l'any temperat/2008 el raïm presentà una major acidesa en el verol ($16-20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) que els anys càlids/2006 i 2007 ($12-14 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), els valors de TA a la verema foren similars ($6-8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) tots tres anys. La cinètica de la disminució dels àcids el 2008 mostrà dues fases després del verol, la primera de pendent molt fort [$m_{08(L-Car)1} = -0,33$ ($r^2 = 0,98$); $m_{08(H-Car)1} = -0,25$ ($r^2 = 0,78$)] seguida d'una de pendent més moderat [$m_{08(L-Car)2} = -0,11$ ($r^2 = 0,97$); $m_{08(H-Car)2} = -0,05$ ($r^2 = 0,39$)] (Fig II.1.e-f).

Pes de la baia. L'anàlisi estadística mostrà una absència de significança entre les parts distals del raïm, tot i que s'observaren diferències de fins al 15% entre els pesos de les baies en alguns tractaments, a causa de l'ampli rang de valors entre les diferents baies (Fig II.1.a-f). La tendència general en la cinètica del pes de baia fou d'augment durant la maduració, excepte per al tractament primerenc (L-Car) del 2006 (Fig II.1.a), quan la mida de les baies no augmentà durant les darreres setmanes abans de la verema. Els pendents de les rectes oscil·laven des de $m = 0,12$ a $m = 0,26$.

Antocians extraïbles (pH 3,6). Només l'any 2006 a la parcel·la primerenca o de vigor feble s'observaren diferències significatives dels E Ant entre les parts distals del raïm (Fig II.2.a), assolint en verema $736\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ la part superior i $872\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ la part inferior. No obstant, la concentració d'E Ant a la parcel·la tardana o de vigor alt (H-car) fou entre el 13% i el 48% més elevada a la part superior durant la maduració (Fig II.2.b). Pràcticament no es trobaren diferències significatives entre les parts distals els anys 2007 (Fig II.2.c-d) i 2008 (Fig II.2.e-f). En general, la concentració d'antocians al final de la maduració tot just augmentà. La concentració d'antocians al tractament L-Car (Fig II.2.a, II.2.c i II.2.e) fou consistentment més elevada que al tractament H-Car (Fig II.2.b, II.2.d i II.2.f). Les tres anyades, la cinètica d'acumulació d'antocians a H-Car fou

molt més lenta que a L-Car, com ho demostren els pendents, amb un rang de $m_{06-07-08} = [4,56-7,98]$ front a $m_{06-07-08} = [10,46-21,52]$, respectivament.

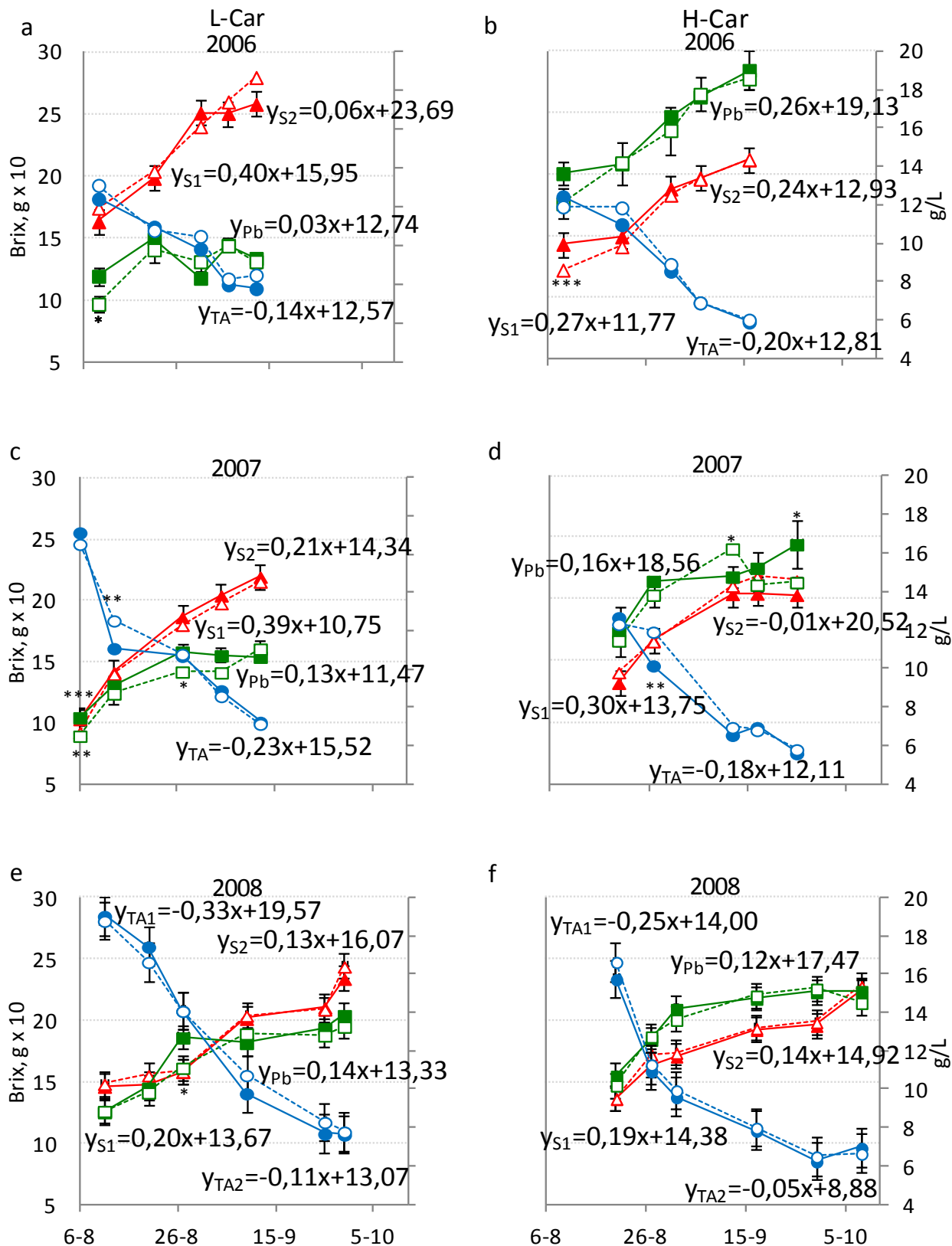


Figura II.1.a-f. Evolució de la maduració de la polpa i el pes de baia de la varietat Carinyena a les diferents parcel·les (L-Car i H-Car), les anyades 2006, 2007 i 2008. —▲— Brix superior; - - - Brix inferior; —●— TA superior; - - - TA inferior; —■— Pes de baia superior; - - - Pes de baia inferior. Les barres indiquen l'error típic de les mitjanes. Abreviacions: S: concentració de sucres (Brix), TA: acidesa total ($g \cdot L^{-1}$ àcid tartàric), Pb: pes de baia (g). *, ** i *** indiquen significança a $p \leq 0,1$, $p \leq 0,05$ i $p \leq 0,001$, respectivament.

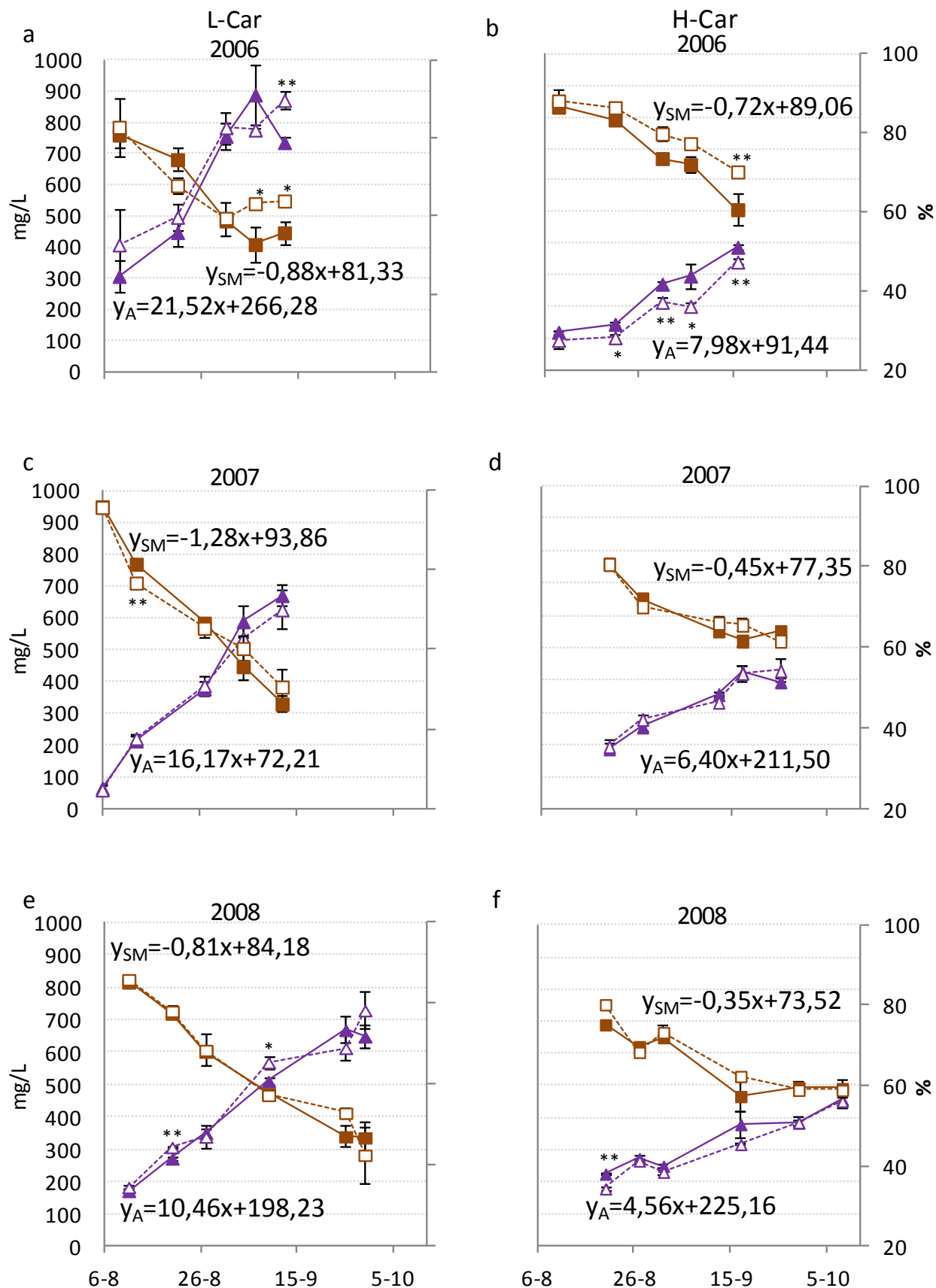


Figura II.2.a-f. Evolució de la maduració fenòlica de la varietat Carinyena a les diferents parcel·les (L-Car i H-Car), les anyades 2006, 2007 i 2008. —▲— E Ant superior; - -△- E Ant inferior; —■— %SM superior; - -□- %SM inferior. Les barres indiquen l'error típic de les mitjanes. Abreviacions: A: antocians ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), SM: índex de maduresa de la llavor. *, ** i *** indiquen significança a $p \leq 0,1$, $p \leq 0,05$ i $p \leq 0,001$, respectivament.

Maduresa de les llavors (% SM). Solament a la verema del 2006 s'observaren diferències estadístiques consistents entre la part superior i inferior dels raïms (Fig II.2.a-b). El percentatge assolit a la part superior fou un 12% més elevat que a la inferior. No es trobaren diferències significatives ni el 2007 ni el 2008 (Fig II.2.c-f). En general, el % SM (Fig II.2.a-f) disminuï gradualment entre el verol i la verema, amb pendents de $m_{06(L-Car)} = -0,88$ ($r^2 = 0,90$), $m_{06(H-Car)} = -0,72$ ($r^2 = 0,90$); $m_{07(L-Car)} = -1,28$ ($r^2 = 0,99$), $m_{07(H-Car)} = -0,45$ ($r^2 = 0,86$); $m_{08(L-Car)} = -0,81$ ($r^2 = 0,96$), $m_{08(H-Car)} = -0,35$ ($r^2 = 0,79$). L'any 2006 (Fig II.2.a-b), les llavors mostraren una cinètica de maduració similar en ambdós tractaments. Tanmateix, la maduració més ràpida de les llavors tingué lloc a L-Car el 2007 (Fig II.2.c-d) i 2008 (Fig II.2.e-f), com ho demostren els pendents més pronunciats.

Garnatxa

Brix. La figura II.3.a-f mostra el contingut de sucre de les parts distals del raïm en els tractaments primerenc i tardà, les anyades 2006, 2007 i 2008. Les diferències significatives entre ambdues parts durant la maduració foren mínimes (5%). La cinètica del contingut de sucre a la parcel·la L-Gre presentà una recta ascendent fins a la verema, amb pendents de $m_{06(L-Gre)} = 0,32$ ($r^2 = 0,99$); $m_{07(L-Gre)} = 0,45$ ($r^2 = 0,93$); $m_{08(L-Gre)} = 0,17$ ($r^2 = 0,98$) (Fig II.3.a, II.3.c i II.3.e). A la parcel·la H-Gre la cinètica varià segons l'anyada (Fig II.3.b, II.3.d i II.3.f). L'augment dels sucres el 2006 fou gradual fins una setmana abans de la verema, moment en què l'acumulació s'aturà [$m_{06(H-Gre)} = 0,22$ ($r^2 = 0,99$)] (Fig II.3.b). L'anyada 2007 es caracteritzà per una acumulació progressiva [$m_{07(H-Gre)} = 0,24$ ($r^2 = 0,89$)] seguida per un fort augment de 10 Brix els darrers quinze dies (Fig II.3.d). Finalment, el 2008, el contingut de sucre (Fig II.3.e-f) augmentà paulatinament al llarg de tota la maduració [$m_{08(H-Gre)} = 0,25$ ($r^2 = 0,97$)].

Acidesa total (TA). L'evolució de TA mostrà poques diferències significatives entre les parts distals del raïm (Fig II.3.a-f). Quant a la cinètica, els anys més càlids (2006 i 2007), s'observà un descens molt reduït de l'acidesa, durant tot el procés de maduració [$m_{06(L-Gre)} = -0,04$ ($r^2 = 0,70$); $m_{06(H-Gre)} = -0,04$ ($r^2 = 0,69$); $m_{07(L-Gre)} = -0,05$ ($r^2 = 0,92$)]. La cinètica de la maduració l'any temperat 2008, en ambdós tractaments, estava representada per dos períodes separats per un punt d'inflexió, corresponent al 12 d'agost a la parcel·la primerenca (L-Gre) i al 26 d'agost a la parcel·la tardana (H-Gre). Durant el primer període, l'acidesa patí una forta disminució els primers 15 dies després del verol [$m_{08(L-Gre)} = -0,50$ ($r^2 = 0,99$); $m_{08(H-Gre)} = -0,49$ ($r^2 = 0,99$)], mentre que en el segon període la disminució fou gradual fins a la verema [$m_{08(L-Gre)} = -0,10$ ($r^2 = 0,94$); $m_{08(H-Gre)} = -0,10$ ($r^2 = 0,93$)].

Pes de la baia. S'observaren diferències significatives entre la part superior i la inferior del raïm en la verema de les parcel·les L-Gre el 2006 i H-Gre el 2007 (Fig II.3.a-d). El 2006 (Fig II.3.a-b), el pes de la baia augmentà lleugerament en el tractament de vigor alt [$m_{06(H-Gre)} = 0,07$ ($r^2 = 0,95$)], mentre que en el de vigor feble es mantingué pràcticament constant fins a la meitat del procés de maduració [$m_{06(L-Gre)} = -0,05$ ($r^2 = 0,95$)], per disminuir a la verema. L'anyada 2007 (Fig II.3.c-d), els pendents foren més pronunciats que la resta d'anyades [$m_{07(L-Gre)} = 0,16$ ($r^2 = 0,99$); $m_{07(H-Gre)} = 0,23$ ($r^2 = 0,92$)]. L'any temperat/2008 (Fig II.3.e-f), el pes de la baia també augmentà al llarg de la maduració [$m_{08(L-Gre)} = 0,02$ ($r^2 = 0,36$); $m_{08(H-Gre)} = 0,19$ ($r^2 = 0,64$)]. Cal incidir que, tant en Garnatxa com en Carinyena, el pes de la baia augmentà més sota condicions de vigor alt que de vigor feble.

Antocians extraïbles (pH 3,6). La figura II.4.a-f mostra els canvis en la concentració d'antocians extraïbles (E Ant) els anys 2006, 2007 i 2008. Les dues meitats del raïm no diferiren estadísticament l'any 2007. Les parts distals presentaren diferències significatives en el tractament primerenc (L-Gre), l'any 2006, en verema, amb una concentració d'antocians més elevada a la part superior (Fig II.4.a). La mateixa tendència s'observà al tractament tardà (H-Gre/2006), on la part superior assolí un 25% més de concentració d'E Ant durant la maduració i un 40% més a la verema que la part inferior del raïm (Fig II.4.b). En el 2008, la

diferència de concentració d'E Ant entre les parts distals d'un raïm fou d'un 30% la darrera setmana de maduració (Fig II.4.f).

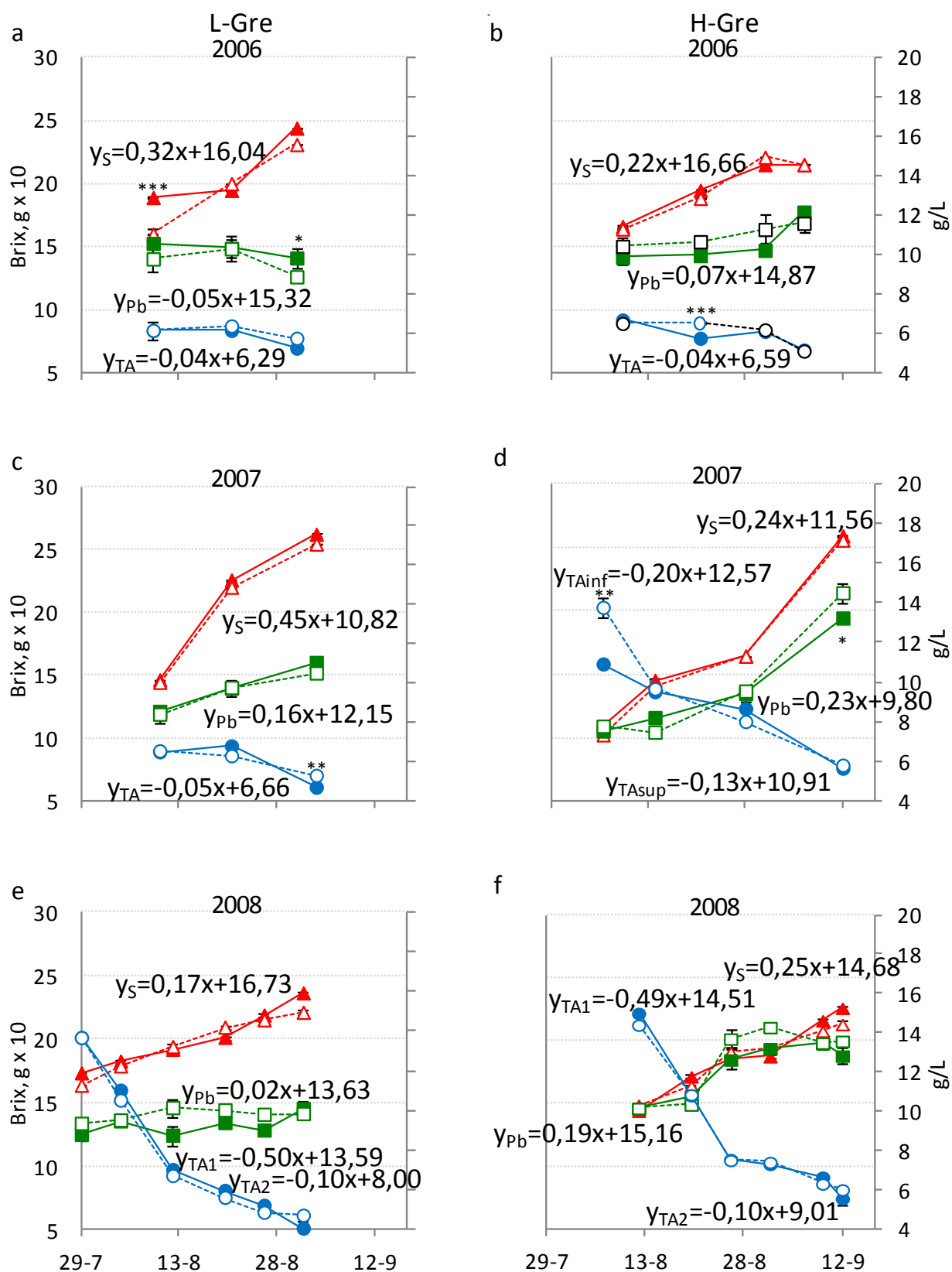


Figura II.3.a-f. Evolució de la maduració de la polpa i el pes de baia de la varietat Garnatxa a les diferents parcel·les (L-Gre i H-Gre), les anyades 2006, 2007 i 2008. —▲— Brix superior; —△— Brix inferior; —●— TA superior; —○— TA inferior; —■— Pes de baia superior; —□— Pes de baia inferior. Les barres indiquen l'error típic de les mitjanes. Abreviacions: S: concentració de sucres (Brix), TA: acidesa total ($g \cdot L^{-1}$ àcid tartàric), Pb: pes de baia (g). *, ** i *** indiquen significança a $p \leq 0,1$, $p \leq 0,05$ i $p \leq 0,001$, respectivament.

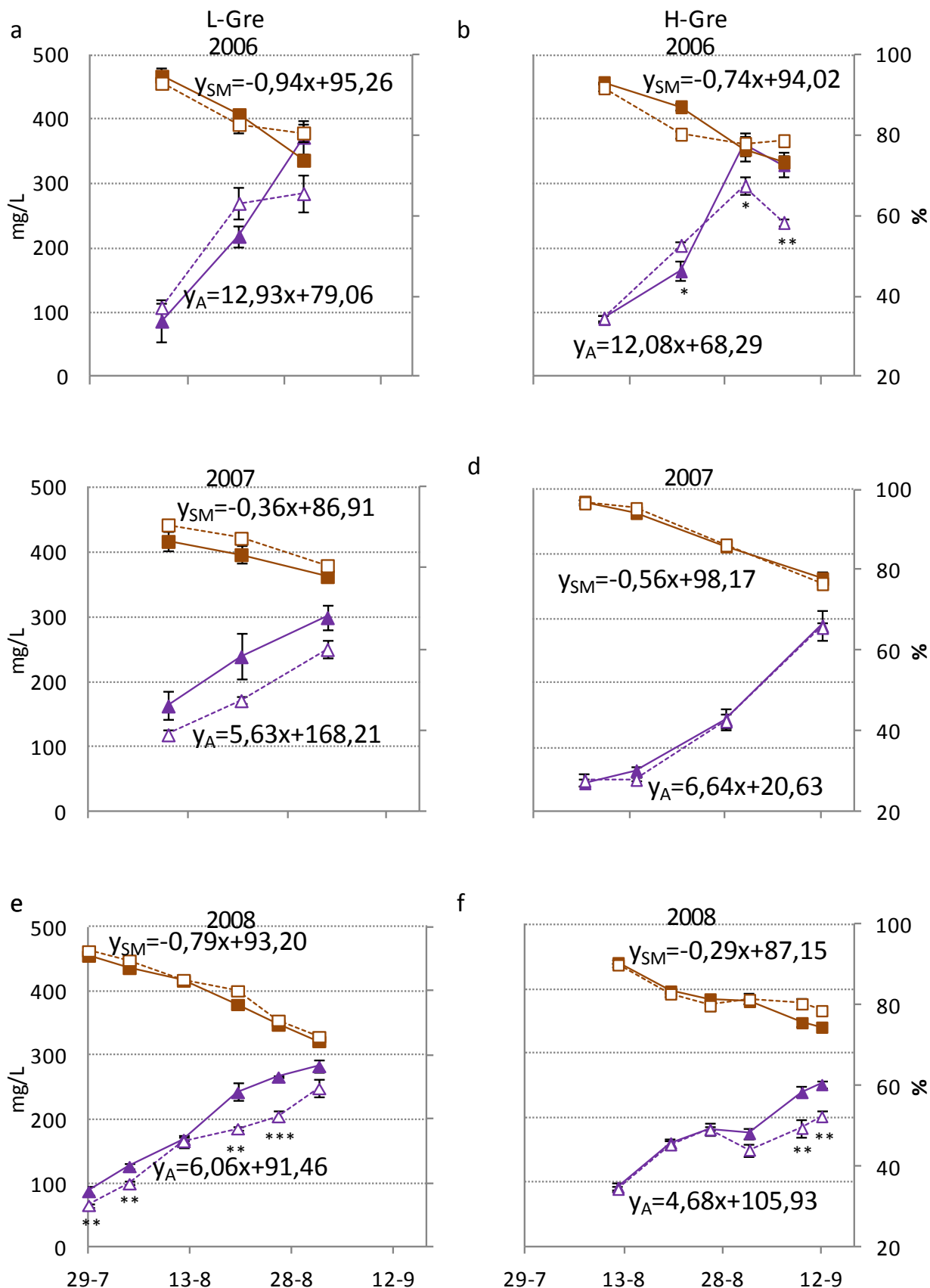


Figura II.4.a-f. Evolució de la maduració fenòlica de la varietat Garnatxa a les diferents parcel·les (L-Gre i H-Gre), les anyades 2006, 2007 i 2008. —▲— E Ant superior; -△- E Ant inferior; —■— %SM superior; -□- %SM inferior. Les barres indiquen l'error típic de les mitjanes. Abreviacions: A: antocians ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), SM: índex de maduresa de la llavor. *, ** i *** indiquen significança a $p \leq 0,1$, $p \leq 0,05$ i $p \leq 0,001$, respectivament.

La cinètica d'acumulació d'E Ant a la parcel·la de vigor feble mostrava un patró de síntesi gradual i progressiu al llarg de tot el procés de maduració, els tres anys. No obstant, l'anyada 2006, la part inferior dels raïms de L-Gre (Fig II.4.a) patí una disminució en la concentració d'antocians els darrers 10 dies de maduració. En el tractament H-Gre (Fig II.4.b) s'observà una aturada de la síntesi d'E Ant en ambdues parts distals 15 dies abans de la verema. Els anys 2006 i 2007, els raïms de H-Gre (Fig II.4.b i II.4.d) mostraren una cinètica similar [$m_{06(H-Gre)} = 12,08$ ($r^2 = 0,91$); $m_{07(H-Gre)} = 6,64$ ($r^2 = 0,94$)] als de L-Gre (Fig II.4.a i II.4.c) [$m_{06(L-Gre)} = 12,93$ ($r^2 = 0,99$); $m_{07(L-Gre)} = 5,63$ ($r^2 = 0,99$)]. El 2008 (Fig II.4.e-f), la cinètica d'acumulació d'antocians fou més lenta en condicions de vigor alt que feble [$m_{08(H-Gre)} = 4,68$ ($r^2 = 0,93$); $m_{08(L-Gre)} = 6,06$ ($r^2 = 0,97$)].

Maduresa de la llavor (%SM). L'anàlisi estadística revelà petites diferències entre les parts distals del raïm (<10%). El %SM (Fig II.4.a-f) mostrà un patró comú de disminució gradual des del verol fins a la verema en ambdós tractaments i tots tres anys [$m_{06(L-Gre)} = -0,94$ ($r^2 = 0,99$); $m_{06(H-Gre)} = -0,74$ ($r^2 = 0,98$); $m_{07(L-Gre)} = -0,36$ ($r^2 = 0,99$); $m_{07(H-Gre)} = -0,56$ ($r^2 = 0,98$); $m_{08(L-Gre)} = -0,68$ ($r^2 = 0,96$); $m_{08(H-Gre)} = -0,29$ ($r^2 = 0,71$)].

II.2.2. Composició de la baia en verema

La Taula II.1 mostra els resultats obtinguts en verema per Carinyena en les dues parcel·les de vigor diferent i per la part superior i inferior del raïm.

Taula II.1. Composició i pes de baia de *Vitis vinifera* cv. Carinyena

	Superior		Inferior	
	L-Car	H-Car	L-Car	H-Car
Brix	23,71 (1,77)	21,27 (0,86)	24,63 (2,81)	21,83 (0,89)
	**		**	
TA	7,57 (0,27)	6,15 (0,66)	7,82 (0,60)	6,15 (0,42)
	***		***	
Pb x 10	16,40 (3,16)	25,09 (3,42)	16,23 (2,95)	23,52 (3,29)
	***		***	
T Ant	1033 (198)	724 (76)	1090 (285)	685 (84)
	***		***	
E Ant	685 (57)	414 (40)	742 (129)	408 (59)
	***		***	
IPT	55,40 (10,30)	43,04 (3,90)	66,24 (23,00)	44,89 (2,67)
	**		**	
%SM	49,65 (6,48)	61,32 (4,44)	52,36 (11,76)	63,57 (5,33)
	***		**	

Mitjana i desviació estàndar. Brix: concentració de sucre, TA: acidesa total ($g \cdot L^{-1}$ àcid tartàric), Pb: pes de baia (g), T Ant i E Ant: antocians totals i extraïbles ($mg \cdot L^{-1}$), IPT: índex de fenols totals, %SM: índex de maduresa de llavor. *, ** i *** indiquen significança a $p \leq 0,1$, $p \leq 0,05$ i $p \leq 0,001$, respectivament.

L'anàlisi estadística es va fer conjuntament amb les dades dels tres anys. Ambdues parts distals dels raïms de ceps poc vigorosos (L-Car) assoliren valors més elevats de Brix, acidesa total (TA), antocians totals (T Ant), antocians extraïbles (E Ant) i índex de fenols totals (IPT) que les dels raïms de ceps de vigor alt (H-Car). Tanmateix, el pes de les baies (Pb) i la maduresa de la llavor (%SM) foren més elevats al tractament tardà o de vigor alt (H-Car).

De la mateixa manera, la Taula II.2 mostra els resultats obtinguts de les part superior i inferior dels raïms de Garnatxa en verema.

Taula II.2. Composició i pes de baia de *Vitis vinifera* cv. Garnatxa

	Superior		Inferior	
	L-Gre	H-Gre	L-Gre	H-Gre
Brix	24,73 (1,16)	23,32 (2,02)	23,53 (1,51)	22,78 (2,19)
	NS		NS	
TA	4,67 (0,62)	5,45 (0,31)	5,25 (0,47)	5,63 (0,42)
	**		*	
Pb x 10	14,87 (1,27)	18,64 (0,90)	13,96 (1,16)	19,40 (2,41)
	***		***	
T Ant	456 (71)	414 (94)	359 (74)	352 (82)
	NS		NS	
E Ant	318 (51)	290 (43)	261 (35)	243 (37)
	NS		NS	
IPT	57,33 (3,59)	47,20 (5,68)	56,53 (3,61)	44,11 (4,88)
	***		***	
%SM	74,02 (3,74)	75,32 (2,78)	77,65 (4,99)	78,04 (1,28)
	NS		NS	

Mitjana i desviació estàndar. Brix: concentració de sucre, TA: acidesa total ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ àcid tartàric), Pb: pes de baia (g), T Ant i E Ant: antocians totals i extraïbles ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), IPT: índex de fenols totals, %SM: índex de maduresa de llavor. *, ** i *** indiquen significança a $p \leq 0,1$, $p \leq 0,05$ i $p \leq 0,001$, respectivament.

No s'observaren diferències significatives en Brix, T Ant, E Ant ni %SM. No obstant, l'IPT fou significativament més elevat en raïms en condicions de vigor feble, mentre que TA i Pb foren més elevats en aquells de vigor alt.

II.3. DISCUSSIÓ

Cal recordar que segons les dades climàtiques recollides a la Terra Alta, les tres anyades de l'estudi foren diferents. El 2006 i el 2007 foren anys càlids i secs i el 2008 fou més temperat (capítol I). A més, les dades enregistrades a cadascuna de les parcel·les estudiades reflectiren diferències mesoclimàtiques importants en el verol i abans de la verema entre les parcel·les primerenques i tardanes, essent més càlides les primerenques i més temperades les tardanes.

La verema s'endarrerí a les vinyes tardanes a causa del seu mesoclima més temperat. Per tant, La composició de la baia presentava múltiples diferències en funció de la vinya de procedència. Generalment, les baies procedents de les vinyes primerenques tenien concentracions més elevades de compostos en verema.

II.3.1. Uniformitat del raïm i cinètica de maduració de la baia en Carinyena

II.3.1.1. Polpa

Tant l'acumulació de sucres com la disminució dels àcids en les dues parts distals del raïm durant el procés de maduració foren considerades uniformes, ja que les diferències trobades foren inferiors al 5%. Només el 2006, aquesta diferència arribà al 10% a la parcel·la primerenca (L-Car). Pel que fa referència a la cinètica d'acumulació de compostos de la polpa, els anys 2006 i 2007, tingué un comportament similar, exhibint un model caracteritzat per dues fases separades per un punt d'inflexió a finals d'agost. L'acumulació de sucre fou més ràpida el primer període de maduració, des del verol fins a finals d'agost. Les temperatures màximes enregistrades els darrers dies d'agost de 2006 i 2007, que oscil·laven entre 36 i 38°C (amb baixa humitat, del 35% a 40%), probablement contribuïren a la disminució de la velocitat d'acumulació de sucre

cap al final del procés. No obstant, les altes temperatures causaren una disminució del volum de les baies per deshidratació, fet que alhora originà un augment en el contingut de sucre, tal i com ho mostraren els valors en verema (Fig II.1.a). Estudis com els de Freeman i Kliwer (1983) en Carinyena i de Kennedy *et al.* (2002) en Cabernet Sauvignon a Califòrnia també revelen que els anys secs acceleren l'acumulació de sucres a la baia. El 2008, l'acumulació de sucre fou més gradual. Aquesta dinàmica de maduració podria explicar-se per les condicions climàtiques d'aquest any, amb temperatures més suaus, precipitacions més abundants i menor ET_0 que els anys anteriors (vegeu la Taula I.3a-3b). El clima més temperat i la major quantitat de pluja retardaren l'assoliment del contingut òptim de sucre en el raïm de Carinyena i, per tant, la verema s'endarrerí (Fig II.1.e-f). Els anys càlids 2006 i 2007, els àcids disminuïren d'acord amb una cinètica lineal. Contràriament, les condicions climatològiques temperades del 2008, endarreriren la seva combustió. Aquest comportament quedà reflectit en la seva cinètica, separada en dues etapes per un punt d'inflexió a finals d'agost, coincidint amb les temperatures màximes més elevades. En alguns estudis, com el d'Oliveira i Sousa (2009) a Portugal, l'acidesa total fou més elevada les anyades més fresques. Els resultats de la present tesi indiquen una remarcable variabilitat en el patró cinètic: una ràpida disminució dels àcids després del verol i una lenta disminució abans de la verema, principalment a causa de les variacions climàtiques intra-anuals. Barbeau *et al.* (2004), en avaluar el nivell d'àcids durant la maduració, observaren que variava aleatòriament i que era difícil, d'un any per l'altre, trobar una relació entre l'acidesa i les variables climàtiques. En termes de vinificació, l'acidesa de Carinyena en verema es mantingué en un bon nivell per a l'obtenció de vins de qualitat, mentre que la concentració de sucre no arribà a ser l'òptima en el tractament tardà o de vigor alt (H-Car), especialment l'anyada temperada.

II.3.1.2. Maduració fenòlica

Pel que fa a la maduració fenòlica, els raïms foren homogenis el 2007 i el 2008 (Fig II.2.a-f). Només l'any més càlid (2006) es trobaren diferències significatives entre les dues parts distals del raïm. La cinètica d'acumulació d'antocians seguí el mateix patró en les dues parts del raïm. La concentració d'antocians augmentà gradualment fins una setmana abans de la data de verema. La darrera setmana de maduració, la disminució de la velocitat d'acumulació podria estar associada al vigor i a l'anyada. Aquest efecte només s'observà l'any més càlid (2006). La diferència de contingut antociànic en verema entre els dos tractaments (primerenc i tardà), es deu molt probablement a la velocitat d'acumulació dels antocians durant les primeres etapes de la maduració. L'acumulació dels antocians en raïms del tractament H-Car fou més lenta que en raïms de L-Car, fet que originà que la seva concentració fos més baixa en verema i, per tant, que el nivell d'antocians assolit per H-Car no fos suficient per a l'elaboració de vins de bona qualitat. Aquesta maduració incompleta de la vinya tardana (H-Car) podria atribuir-se al vigor dels ceps. La canòpia dels ceps de les parcel·les tardanes o de vigor alt (H-Car) interceptava més radiació solar que la canòpia més oberta dels ceps primerencs o de vigor feble (L-Car) i, per tant, les baies de H-Car estaven menys exposades que les de L-Car (Taula I.9 i Fig I.9), com ho corroboraren les dades obtingudes del creixement dels ceps (Taula I.7). El promig de l'àrea foliar total (TLA) era de $3,4\text{m}^2\cdot\text{cep}^{-1}$ a la parcel·la primerenca i de $4,8\text{m}^2\cdot\text{cep}^{-1}$ a la parcel·la tardana. Smart (1985), Downey *et al.* (2004) i Cortell i Kennedy (2006) demostraren que els raïms situats dins de la canòpia i que rebien menys radiació, sintetitzaven una quantitat més petita d'antocians. Bergqvist *et al.* (2001) trobaren que els raïms de Cabernet Sauvignon presentaven més color i una concentració més elevada d'antocians com més exposats estaven a la radiació.

II.3.2. Uniformitat del raïm i cinètica de maduració de la baia en Garnatxa

II.3.2.1. Polpa

Atès que les diferències trobades en l'acumulació de sucres a les parts distals del raïm foren menors al 5%, la maduració es considerà uniforme (Fig II.3.a-f). L'any més sec (2006), el rendiment final de sucres a la vinya primerenca (L-Gre) va ser un 10% més gran que a la tardana (H-Gre). La mateixa tendència fou

observada els anys 2007 i 2008, encara que la diferència no superà el 5%. Les anyades 2006 i 2007, els àcids disminuïren seguint una cinètica lineal, amb una concentració molt baixa durant tota la maduració, tant en vinyes primerenques com tardanes. L'any temperat (2008), la disminució dels àcids presentà un model cinètic dividit en dos períodes. Pel que fa al pes de les baies, en tots els tractaments, hi hagué homogeneïtat entre les provinents de les dues parts distals del raïm. Només l'any més sec (2006), les baies deixaren de créixer poc després del verol. El paràmetre pes de baia també evidencià la influència del terror, ja que era més elevat a la parcel·la tardana, de sòl més profund i ceps de vigor alt.

II.3.2.2. Maduració fenòlica

En general, els resultats obtinguts a les diferents parcel·les, les anyades 2006 i 2008, mostraren una acumulació heterogènia d'antocians en un mateix raïm, més marcada durant el període de maduració de l'any 2008 (Fig II.4.a-f). La concentració d'antocians al final de la maduració fou més elevada a la part superior del raïm, amb valors oscil·lants entre el 14-30% superiors. Això podia ser degut a la forma del raïm de Garnatxa. La part superior és més gran perquè té ales i, per tant, estava més exposada a la radiació solar que la part inferior. A la vinya de vigor feble (L-Gre), la velocitat d'acumulació antociànica fou més ràpida que a la vinya de vigor alt durant tot el procés de maduració. La cinètica d'acumulació de sucres i antocians fou similar, excepte el 2006 que presentà una disminució d'antocians en el darrer control. És ben conegut que la síntesi antociànica està directament relacionada amb l'acumulació de sucres (Hardie i Considine, 1976; Pirie i Mullins, 1980). Tanmateix, els antocians podrien disminuir per efecte dels factors ambientals, com s'evidencià l'anyada més càlida (2006). En efecte, l'acumulació d'antocians s'aturà degut a les condicions climàtiques dels anys més càlids (González-San José i Diez, 1992; Spayd *et al.* 2002). Aquest declivi evident d'E Ant al final de la maduració i l'aturada de la seva acumulació dues setmanes abans de la verema (Fig II.4.a-b), podria explicar-se per la sequera i les altes temperatures enregistrades durant aquest any, doncs la varietat Garnatxa és sensible a les condicions extremes (Schultz, 2003). Els GDD, des del quallat fins a finals d'agost de 2006 (T^b 1273°C, Taula I.3.a), resultaren més alts que els GDD corresponents al 2007 i 2008 (1158°C i 1122°C, respectivament). En realitat, la temperatura mitjana al juliol fou bastant alta el 2006 (26,6°C) en comparació amb el 2007 (23,5°C) i el 2008 (23,1°C), fet que podria influir en el verol. D'altra banda, una setmana abans de la verema, les temperatures màximes arribaren a un valor inusual de 40°C durant tres dies consecutius. Nadal *et al.* (2004) van trobar en la varietat Syrah (cultivats a Stellenbosch) una relació entre les baies deshidratades dels raïms sobremadurats i l'aturada de la síntesi o la degradació dels compostos fenòlics i, conseqüentment, la disminució de la concentració d'antocians a les baies. Cacho *et al.* (1992) a la DO Somontano (nord d'Espanya) trobaren que la concentració d'antocians en Garnatxa era molt variable i que depenia en gran mesura de l'anyada. Comparant ambdós tractaments, L-Gre assolí, en general, concentracions més elevades d'antocians que H-Gre, malgrat que les condicions de vinya tardana (H-Gre) també afavorien notablement la síntesi antociànica a Garnatxa. A més, Garnatxa també responia favorablement a les condicions d'anyada temperada, sintetitzant un nivell acceptable d'antocians a les dues vinyes.

En relació a la maduresa de la llavor, les poques diferències trobades revelaren una maduració uniforme. Fos quina fos la climatologia anual, càlida o temperada, les llavors de Garnatxa no maduraven mai òptimament, atesos els alts nivells de l'índex %SM (70-80%) assolits en verema en ambdós tractaments. De fet, la maduració incompleta de les llavors de Garnatxa podria ser deguda a una característica varietal lligada a un factor genètic més que no pas a un factor climàtic. En el capítol IV d'aquesta tesi, mitjançant tècniques analítiques específiques, s'aprofundeix en el coneixement de la maduració de les llavors de Carinyena i Garnatxa per confirmar aquesta hipòtesi o, fins i tot, plantejar-ne de noves.

II.3.3. Composició de la baia en verema

Carinyena

Tenint en compte la mitjana dels tres anys estudiats (Taula II.1), el nivell de sucres i l'acidesa foren un 12% i un 25% més alts, respectivament, a la vinya primerenca (L-Car). La vinya tardana (H-Car) presentà una producció més elevada i unes baies més grosses, amb menys sucres i àcids, probablement a causa de l'efecte de dilució, que les baies del tractament de vigor feble (L-Car) (García-Escudero *et al.* 1995; Nadal i Arola, 1995). El pes de les baies fou un 50% més elevat a la parcel·la tardana (2,4g vs 1,6g en la primerenca) i el rendiment assolí 4,6kg·cep⁻¹, en comparació amb els 2,3kg·cep⁻¹ de la parcel·la L-Car. El sòl més profund de la parcel·la H-Car emmagatzema més aigua que el sòl de la parcel·la L-Car i això influeix en el vigor de la planta i la mida de les seves baies. De fet, el pes de poda per cep a la vinya H-Car fou de 722g, mentre que el de L-Car fou de 351g·cep⁻¹ (Taula I.7 i I.8).

Prenent cada anyada per separat, el pes de baia de H-Car superà el de L-Car en més d'un 100% el 2006 i només un 10% el 2008. És evident que l'any més càlid i sec (2006) és el que donà la diferència més elevada en el pes de les baies entre ambdós tractaments. Pel que fa a la composició fenòlica (Taula II.1), hi havia heterogeneïtat en el contingut d'antocians d'un raïm perquè les baies de la part inferior eren menys madures en el moment de la verema. Les diferències més grans entre tractaments es trobaren en els antocians totals i extraïbles, més elevats a la parcel·la més primerenca i càlida (L-Car). Els raïms de la vinya de vigor feble (L-Car) assoliren una concentració de T Ant un 43% més elevada a la part superior i un 59% a la inferior que l'obtinguda a la vinya de vigor alt (H-Car). Una tendència similar s'observà en la concentració d'E Ant. Aquí els valors foren més elevats i més distants, d'un 65% a la part superior i un 82% a la part inferior a la vinya primerenca (L-Car). Els ceps de L-Car, amb menys disponibilitat hídrica, tenien baies menys pesades i concentracions més altes d'antocians (Ojeda *et al.* 2002). Les diferències trobades en la concentració d'antocians (700mg·L⁻¹ en L-Car; 400mg·L⁻¹ en H-Car), la maduresa de les llavors i l'índex de fenols totals entre tractaments permetrien aplicar diferents tècniques de vinificació per cadascun dels terrers. Pel que fa a la maduresa de la llavor, Ribéreau-Gayon *et al.* (2000) establiren que valors de %SM superiors al 60% indicaven una maduració incompleta i nivells elevats d'astringència. Els elevats valors de %SM trobats a H-Car (60%-70%) suggerien que les llavors de Carinyena en aquesta parcel·la tampoc van completar la seva maduració fenòlica. Per altra banda, els valors de Brix no arribaren al mínim establert pel Consell Regulador de la DO Terra Alta (21,6). És a dir, que en anyades temperades i vinyes tardanes, la integral tèrmica necessària per obtenir la maduresa òptima del raïm de Carinyena era insuficient per completar la maduresa de la polpa i la maduresa fenòlica. Els resultats de la composició del raïm en verema proporcionaven una definició perfecta dels dos estils de vi que s'elaboren a la DO Terra Alta. Una vinya tardana permetria produir vins joves amb un contingut d'alcohol més baix (21,3 Brix igual a 12,3% vol alc), menys acidesa (6,15 g·L⁻¹) i menys compostos fenòlics, en resum, vins d'estil més lleuger i fresc. Una vinya primerenca, en canvi, facilitaria l'elaboració de vins més complexos a partir de raïms amb contingut d'alcohol (Brix 24 igual a 14,1% vol alc), acidesa i antocians més elevats (7,5 g·L⁻¹ i 700 mg·L⁻¹, respectivament) i valors baixos de % SM (42%-55%), en definitiva, les condicions ideals per produir un vi de reserva.

Garnatxa

La Garnatxa és una varietat de maduració mitjana. A la Terra Alta assoleix la maduració òptima la primera quinzena de setembre. L'elevat nivell de sucres i la manca de diferències de Brix entre el tractament primerenc i el tardà denotaren que la maduresa de la polpa es completava en ambdós casos. Tenint en compte la mitjana dels tres anys estudiats (Taula II.2), i a diferència dels resultats obtinguts per Carinyena, l'acidesa de Garnatxa fou entre un 10% i un 15% més baixa a la parcel·la primerenca (L-Gre). A la tardana (H-Gre), es mantingueren uns nivells d'acidesa que asseguraven una millor qualitat del vi. Gil i Yuste (2004) observaren una tendència similar en Garnatxa i Ull de Llebre cultivats en dues zones diferents

mesoclimàticament, amb acideses inferiors a la zona més càlida. El pes de les baies de H-Gre fou un 25% més elevat a la part superior i un 40% a la inferior en comparació amb el pes de baia de L-Gre. En aquest estudi, el pes més elevat de baia observat a la vinya tardana, podria atribuir-se al vigor dels ceps. Els ceps del tractament tardà eren més vigorosos, tal i com ho demostraren els valors superiors de pes de fusta de poda quan es comparaven amb els valors obtinguts a la vinya primerenca (H-Gre = 702g·cep⁻¹; L-Gre = 291g·cep⁻¹), i tenien més producció (H-Gre = 5,9kg·cep⁻¹; L-Gre = 2,5kg·cep⁻¹), probablement a causa de la major profunditat del sòl. De fet, el sòl més profund de la parcel·la tardana, capaç d'emmagatzemar més aigua, reduïa els efectes de la sequera.

Referent als compostos fenòlics, malgrat l'índex de fenols totals (IPT) fou més alt a la parcel·la primerenca, la concentració d'antocians fou similar en ambdues vinyes.

Així doncs, la manca de diferències en sucres i antocians entre ambdós tractaments de vigor juntament amb l'elevada acidesa assolida a la vinya tardana (H-Gre), suggeria que les temperatures suaus afavorien la composició del raïm i permetien elaborar vins de Garnatxa de qualitat excel·lent a la Terra Alta (clima Mediterrani càlid).

L'elevat índex %SM, indicatiu d'una immaduresa de les llavors en aquesta varietat, i que comporta riscos potencials elevats d'amargor i astringència dels vins, s'observà sempre, independentment de la vinya de procedència del raïm i de l'anyada (Fig II.4.a-f).

II.4. CONCLUSIONS

Les anàlisis realitzades al llarg de la maduració de Carinyena i Garnatxa revelaren que la composició de baia estava més influenciada per l'efecte del terrer que per la uniformitat del raïm. Les concentracions més elevades d'antocians i de compostos fenòlics totals en verema s'assoliren a les vinyes primerenques (L-Car i L-Gre), tot i que condicions tardanes (H-Gre) també afavoriren la síntesi d'antocians en Garnatxa. En ambdues varietats, les produccions per cep i el pes de la baia foren més elevats a les vinyes tardanes. De fet, el vigor alt de les vinyes tardanes estava relacionat amb les temperatures més suaus i la capacitat de retenció hídrica més elevada del sòl d'aquestes ubicacions.

A Carinyena, durant la maduració, la composició de la polpa i de la pell de la baia de les parts superior i inferior dels raïms fou uniforme. A Garnatxa, l'acumulació de sucres i àcids fou homogènia al llarg de la maduració. No obstant, la concentració d'antocians de la part superior del raïm fou més elevada que la de la inferior en un 50% dels casos considerats, independentment de l'anyada i del terrer (primerenc/tardà). Generalment, la part superior del raïm mostrava més concentració d'antocians que la inferior.

La cinètica d'acumulació de sucre varià segons la varietat. A Garnatxa l'acumulació de sucre a les baies estava representada per una única fase, mentre que a Carinyena l'augment es produí en dues fases, sent la primera de pendent més fort. El punt d'inflexió en l'augment de sucres s'atribuí a les elevades temperatures que s'enregistraren la tercera o quarta setmana d'agost, aproximadament tres setmanes abans de la verema.

En ambdues varietats, els àcids disminuïren seguint una cinètica lineal. Les anyades càlides la concentració d'àcids fou molt baixa a les primeres etapes de la maduració. En canvi, les anyades temperades, la cinètica es caracteritzà per un patró en dues fases de gradients diferents separades per un punt d'inflexió que coincidí amb les temperatures màximes més elevades. L'acidesa varià independentment del vigor i de la grandària de les baies, i canvià considerablement en funció de les condicions climàtiques.

A Garnatxa, els anys secs i càlids només afectaren els antocians al final de la maduració, una o dues setmanes abans de la verema. Les severes condicions climàtiques que es donaren durant aquestes setmanes afectaren considerablement la síntesi d'antocians i, fins i tot, pogueren aturar la seva acumulació

i la de sucres. A Carinyena, la cinètica d'acumulació d'antocians seguí un model rectilini, amb pendents diferents en funció del vigor, doncs en condicions de vigor alt el valor fou sempre baix.

Avaluant els tres anys conjuntament, la composició final en verema mostrà que el raïm de Carinyena del tractament tardà no completà el seu cicle de maduració, i, conseqüentment, el seu contingut en antocians i sucres estava per sota del nivell desitjable necessari per a l'obtenció de vins negres de qualitat. Es feia aconsellable, doncs, allargar el període de permanència del raïm al cep.

Pel que fa a la Garnatxa, l'elevat índex %SM en verema podria provocar vins amargs i astringents, en funció del terror i de l'anyada. La maduresa incompleta de la llavor indicaria que algunes pràctiques de vinificació, com ara la maceració, haurien de ser curosament controlades al llarg de tot el període de fermentació. Depenent de l'estil de vi que es volgués elaborar, el temps d'extracció durant la vinificació hauria de ser més curt per evitar astringències excessives en el vi final. D'acord amb aquest resultat, no fora beneficiós ajornar la data de verema per completar la maduració de les llavors. La polpa i la pell ja haurien completat la seva maduració i la qualitat de la verema no milloraria. No obstant, caldria investigar la composició de la llavor més a fons per confirmar aquesta hipòtesi (capítol IV).

En els climes mediterranis amb estius càlids (que tendeixen a la continentalitat, com a la Terra Alta), la Garnatxa de vinyes primerenques atura la síntesi d'antocians les anyades amb forta sequera. El canvi climàtic global en regions seques i càlides podria afectar la cinètica de sucres i antocians de manera diferent depenent de la varietat. Estratègies com el reg i el maneig de la canòpia es podrien implementar per millorar la maduració de la baia en terrers molt secs i càlids en funció de les condicions climàtiques de l'anyada i de les necessitats de cada varietat.

II.5. Referències bibliogràfiques (no citades a l'article corresponent)

1. Oliveira M.T. and Sousa T.A., 2009. Organic acids and sugars in musts of irrigated grapevines in northeast Portugal. *J. Wine Res.*, **20**, 1-13.

HOW TERROIR AFFECTS BUNCH UNIFORMITY, RIPENING AND BERRY COMPOSITION IN *VITIS VINIFERA* CVS. CARIGNAN AND GRENACHE

Maite EDO-ROCA, Montse NADAL* and Míriam LAMPREAVE

Departament de Bioquímica i Biotecnologia, Facultat d'Enologia,
Universitat Rovira i Virgili, Marcel·lí Domingo s/n 43007, Tarragona, Catalonia, Spain

Abstract

Aims: Vineyards from early and late terroir were evaluated during ripening to determine optimal grape composition, with special emphasis on bunch uniformity.

Methods and results: Four treatments were studied over three years: Carignan and Grenache in two terroir, early and late. Samples were divided into two parts (top and bottom half of the bunch) in order to determine berry weight, sugar content, titratable acidity, total and extractable anthocyanins, total phenols, and seed maturity. The results showed bunch uniformity in Carignan. The kinetics of berry maturity generally showed a straight line pattern in Grenache while in Carignan it varied. For both cultivars, berry weight and yield were higher in the late parcel, whereas anthocyanins were more concentrated in the early terroir.

Conclusion: Pulp maturity is less influenced by the terroir effect than phenolic maturity. Vintage or terroir affect Carignan more consistently than Grenache. Carignan does not achieve complete phenolic ripeness in the late mesoclimate. In warm years, Grenache grapes should be gathered as soon as the pulp reaches the optimal sugar level because the accumulation of anthocyanins does not improve when the harvest is delayed beyond that point.

Significance and impact of the study: The evaluation of phenolic maturity in relation to terroir and bunch uniformity contributes to defining ideal harvest time and optimizing winery management.

Key words: climate, bunch ripeness, berry composition, anthocyanins, phenolic maturity

Résumé

Objectifs: L'uniformité des raisins et la composition de la baie pendant la maturation ont été évaluées dans des régions précoces et tardives.

Méthodes et résultats: Quatre traitements ont été étudiés pendant trois années: Carignan et Grenache dans des terroirs précoces et tardifs. Les grappes ont été analysées séparément (moitié supérieure et inférieure) afin de déterminer le poids des baies, les sucres, l'acidité totale, les anthocyanes totales et extractibles, les phénols totaux et la maturité des pépins. Les résultats montrent que les grappes de Carignan sont plus homogènes que celles du Grenache, tandis que leur cinétique de maturation varie en fonction du paramètre analysé. Les deux cépages ont montré des rendements plus élevés dans le terroir tardif, néanmoins les phénols étaient moins concentrés.

Conclusion: La maturation de la pulpe est moins influencée par le terroir que la maturité phénolique. Les changements produits par le millésime ou terroir affectent notamment le cépage Carignan. Dans les régions tardives, le Carignan n'atteint pas la complète maturité phénolique. La Grenache dans les années chaudes a une augmentation très rapide des sucres pendant la maturation qui n'est pas suivie par les phénols.

Importance et impact de l'étude: La différente composition phénolique des raisins liée au terroir et à l'uniformité des grappes nous permet de préciser la date de la récolte et d'optimiser la qualité des vins produits.

Mots clés: climat, maturité des grappes, composition des baies, anthocyanes, maturation phénolique

manuscript received 24th August 2010 - revised manuscript received 17th January 2013

*Corresponding author: montserrat.nadal@urv.cat

INTRODUCTION

Berry development consists of two consecutive sigmoidal periods, separated by a more moderate phase (Coombe and McCarthy, 2000). Prior to veraison, acids, especially tartaric and malic acids, are synthesized in the pulp and skin (Kliewer, 1965; Mato *et al.*, 2005) and are the precursor compounds to volatile phenols (Adams, 2006). Veraison marks the beginning of grape maturity and is characterized by an increase in berry volume, softening of the berries, acidity reduction, pH increase, sugar accumulation, hormonal variation, synthesis of aromatic substances, and pigment accumulation in the skin (Coombe, 1992; Robinson and Davies, 2000; Dai *et al.*, 2010). Sugar-induced biosynthesis of anthocyanins is responsible for the increase in total phenolic compounds in the berry during this second period (Pirie and Mullins, 1980; Hrazdina *et al.*, 1984; González-San José and Díez, 1992). Anthocyanin synthesis begins during veraison, and anthocyanins gradually continue to accumulate in the berry skin throughout grape ripening until a maximum is reached one or two weeks before harvest (Jordao *et al.*, 1998; Esteban *et al.*, 2001; Vivas de Gaujelac *et al.*, 2001; Pérez-Magariño and González-San José, 2004; Downey *et al.*, 2006). The main period of tannin synthesis in the seeds occurs immediately after fruit set, with the maximum level observed around veraison (Downey *et al.*, 2003; Ristic and Iland, 2005). Proanthocyanidin composition differs between seeds and skin. The level of extractable tannins was observed to decrease between veraison and harvest in both seeds and skin. Physiologically, the decreasing extractability of tannins, particularly from grape skins, represents a decrease in the overall bitterness and astringency of tannins in the grape berry and is probably part of the seed dispersal strategy that includes sugar accumulation and anthocyanin biosynthesis in the berry. Kennedy *et al.*, (2001) observed a correlation between the increase in proanthocyanidin mean degree of polymerization during ripening and increases in the level of anthocyanins associated with the proanthocyanidin fraction. Many factors such as cultivar/rootstock, climate, soil composition and wine-growing practices, in short, the “terroir” (Vaudour, 2002; Van Leeuwen *et al.*, 2004; Van Leeuwen and Seguin, 2006), define, directly or indirectly, vine growth, vigour and vine physiology, which in turn influence fruit composition (Jackson and Lombard, 1993). Climate is decisive for the development of the vineyard, limiting and modifying the biological processes through its

multiple interactions (Jones *et al.*, 2005). The topography and orientation of the parcels are the main factors of climate variability in a specific region, and as such, edaphoclimatic parameters influence the ripening process and the quality of grapes (Nadal *et al.*, 2008). Climate variations, and especially temperature (Buttrose *et al.*, 1971; Kliewer, 1977; Bergqvist *et al.*, 2001) and soil moisture (Conradie *et al.*, 2002; Bodin and Morlat, 2006), are particularly important for wine production and determine vintage-to-vintage quality differences (Jones and Davis, 2000; Pereira *et al.*, 2006; Keller *et al.*, 2008). Soil characteristics such as texture, depth and pH influence the effective root depth and the water and nutrient holding capacity and determine the water stress and the nutritional level of the plant (Matthews and Anderson, 1988; De Andrés-de-Prado *et al.*, 2007). Cultural techniques, trellis-training system, pruning, fertilization and pesticide treatments also affect physiological maturity (Haselgrove *et al.*, 2000; Bavaresco *et al.*, 2008).

In terms of canopy microclimate, sunlight, temperature and humidity influence the vine's activity, determining parameters such as photosynthetic activity, stomatal conductance and transpiration (Flexas *et al.*, 2002; Spayd *et al.*, 2002; Escalona *et al.*, 2003; Koundouras *et al.*, 2006). Canopy management is essential in optimizing the microclimate surrounding the vine, because it reduces potential disease problems, increases photosynthesis efficacy, improves colour development in berries, and enhances the accumulation of sugars in grapes (Intrieri *et al.*, 1997; Hunter, 2000). It is possible to alter these parameters and open up the canopy to increase sunlight penetration and ventilation, and to use various canopy management practices such as leaf removal and crop thinning to achieve optimum leaf area and fruit weight ratio (Howell, 2001; Kliewer and Dokoozlian, 2005; Poni *et al.*, 2009; Diago *et al.*, 2010). Sunlight-exposed berries generally achieve a higher content of sugar, anthocyanins, and phenolic compounds but lower levels of acidity and berry weight compared to non-exposed fruits (Dokoozlian and Kliewer, 1996; Downey *et al.*, 2004; Cortell *et al.*, 2007). According to the results of many studies on the flavonoid composition of grapes and wine (reviewed in Downey *et al.*, 2006), total phenolics are higher in wines made from sun-exposed grapes compared to wines made from comparatively shaded grapevines. Several studies (Kliewer, 1970; Mori *et al.*, 2004; Yamane *et al.*, 2006) have shown how high temperatures (>35°C) inhibited anthocyanin accumulation and subsequent

coloration of berry skin. Sugar concentration and phenolic compounds have been closely related to vine water status during grape maturation (Ojeda *et al.*, 2002; Conde *et al.*, 2007). In general, water deficit has a clear positive effect on sugar content and berry phenolic composition. The higher temperatures and water deficit predicted in the context of climate change will simultaneously affect vine growth and berry size (Bindi *et al.*, 1996; Schultz, 2000; Webb *et al.*, 2007). Berry size plays an important role in the composition of grape and is a determining factor in wine grape quality (Matthews and Nuzzo, 2007). Since anthocyanins and other phenolic compounds accumulate in the skin, smaller berries have a relatively greater solute to solvent ratio than larger berries (Coombe *et al.*, 1987). Although other studies do not agree, the effect of vine water status on the concentration of skin tannins and anthocyanins is greater than the effect of fruit size *per se* on these variables (Roby *et al.*, 2004). Over-ripening of the berry affects the final concentration of anthocyanins: although dehydration leads to a concentration of phenols, the anthocyanins can often be degraded and/or polymerized (Nadal *et al.*, 2004; Mori *et al.*, 2007). Berry weight is heterogeneous across the population of berries in a bunch and on the same vine (Ojeda *et al.*, 1999; May, 2000), which ultimately affects the nature of the phenolic compounds and their concentration in the resulting wine (Choné *et al.*, 2001; Ojeda *et al.*, 2002). Gray and Coombe (2009), evaluating the variation of berry size, found that both 'floral differentiation' and 'timing of harvest' are crucial stages in achieving a harvest of homogeneous berry size. Even though berry size variation is presumed to have an impact on juice composition and wine quality, they also remind us that this presumption is still scientifically unproven. Viticulturists try to achieve synchronization of berry maturation in the same bunch to obtain an optimal harvest and a higher quality wine. As a result, a wine's style is directly related to the quality of compounds accumulated in the grape when it is harvested (Main *et al.*, 2002; Nadal and Hunter, 2007; Holt *et al.*, 2008; Jensen *et al.*, 2008). Monitoring of ripening is important in determining the ability of a region to produce a crop within the confines of its climate regime. Various authors (Barbeau *et al.*, 2004; Gil and Yuste, 2004; Deloire and Hunter, 2005) have studied the kinetics of grape ripening in different cultivars and ecosystems, but there is a lack of studies regarding the kinetics undergone by berries within a single berry (Kasimatis *et al.*, 1975; Tarter and Keuter, 2005; Pagay and Cheng,

2010). Heterogeneity in the ripening of a single bunch may lead to variations in the final composition of the whole grape, and as such, the level of uniformity may push the harvest date forward or backward in order to obtain optimum berry composition. The main goal of this study was to evaluate the uniformity of the bunch and its ripening kinetics in order to reach the optimal grape ripeness. The maturity of Carignan and Grenache grown in Terra Alta Denomination of Origin in Tarragona (Spain) was assessed in two terroirs, characterized as early and late mesoclimate over three years.

MATERIALS AND METHODS

1. Site details

The study was carried out in the Terra Alta DO, which is located in the pre-coastal mountains, in the province of Tarragona (Spain). This region has a Mediterranean climate with a continental tendency. The annual average temperature is 14.5°C, the annual rainfall is approximately 470 mm, and the annual evapotranspiration (ET₀) is 1036mm. The Terra Alta DO is characterized as region IV by the Winkler Index (Amerine and Winkler, 1944), thermal integral calculated from April 1st to October 31st, and as HI +1 CI-1 DI +1 (temperate warm, temperate nights, moderately dry) according to the *Geoviticulture Multicriteria Climatic Classification System* (Tonietto and Carbonneau, 2004). The typical soils of the region, called *panal* (a mixture of silt and limestone), belong to the Entisols order according to the American Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 1998). The common white varieties of *Vitis Vinifera* cultivated in the Terra Alta DO are Grenache, Macabeu and Parelada, and the most common red varieties are Grenache and Carignan. The Terra Alta DO produces dry white and red wines with alcohol levels ranging between 12.5 and 15 % and liqueur wines with alcohol levels ranging between 15 and 20 %.

2. Experimental design

The experiment was conducted over three consecutive years (2006, 2007 and 2008) in four different commercial vineyards in the Terra Alta DO. Ten-year-old Carignan and red Grenache bush vines were grown in non-irrigated trials. The vineyards for each cultivar were chosen based on the common date of harvest in two different locations, called early and late ripeness parcels, each characterized by a specific terroir. The Carignan vineyards (Car) were located in the village of Vilalba, while the red Grenache

vineyards (Gre) were located in the village of Batea. In total, early-Car (lat. 41.12°, long. 0.36° and alt. 370m), late-Car (lat. 41.13°, long. 0.36° and alt. 305m), early-Gre (lat. 41.11°, long. 0.21° and alt. 236m) and late-Gre (lat. 41.10°, long. 0.34° and alt. 422m) treatments were established. Three plot replications of each of these four combinations were randomly distributed in the vineyards, with each replication consisting of 30 grapevines. Two vines per replicate were chosen for vegetative measurements, whereas all 30 plants were used for maturity control. We also analyzed the composition of the distal (top and bottom) parts of the bunch to evaluate bunch uniformity during the ripening process dynamics in each treatment. Parcels of Carignan were planted at a density of 1.4 m x 2.8 m and parcels of Grenache at a density of 1.2 m x 2.8 m. Both cultivars were grafted on limestone resistant rootstocks: 110R for early treatments (resistant to limestone at 17 %) and 41B for late treatments since the high calcium content in these soils does not allow the successful use of rootstocks other than 41B (resistant at 40 %). The plants spur-pruned to two buds. Cultural practices were those commonly used in the region: the soil was ploughed at the beginning of spring and after harvest, vines were green pruned in May, and basal leaf removal took place at the end of June/beginning of July. In order to prevent diseases, vines were sprayed four (Gre) and eight (Car) times against oidium, once against mildew and twice against *Botrytis*. The vines were also sprayed for *Lobesia botrana* for the second and third generation.

3. Meteorological data

Table 1 shows the annual data for temperature (°C), rainfall (mm) and ET₀ (mm), provided by the Meteocat weather station located in Batea (<http://www.ruralcat.net/agrometeo/html/agrometeobc90.htm>; lat. 41.09°, long. 0.32° and alt. 382m). The annual accumulated degree days (GDD) and the Winkler Index (Amerine and Winkler, 1944) were calculated for each year. Rainfall is also shown as the average of two seasonal periods (from March 1st to May 31st, and from March 1st to September 30th) in order to facilitate discussion of the results. In each treatment, a HOBO weather station (www.onset-comp.com) was placed in order to characterize the climate and understand the specific climatic conditions in the four established parcels. Temperature, relative humidity (%) and solar radiation (W·m²) were recorded every hour. Accumulated GDD and ET₀ were calculated.

4. Sampling

Grape samples were collected from both cultivars during ripening and between 6 and 9 days after the start of veraison. Field sampling consisted of randomly gathering four grapes from three replicates per treatment. After collection, bunches were transported to the laboratory in plastic bags under refrigerated conditions. Samples from each replicate were divided in two parts, top and bottom half of the bunch. For each part, a sample of 100 berries was used for sugar level, acidity and pH analysis to determine the most suitable harvest date, and another sample of 300 berries was used to analyze phenolic maturity.

5. Methods

In order to evaluate vine growth, the total leaf area was calculated from the length of the main nerve, extrapolating a straight line (Carbonneau, 1976; Smart and Robinson, 1991; Cuevas, 2001). The main nerve of every leaf was measured in four shoots per vine. Two vines per replicate were used for measuring the leaf area, with a total of six vines per treatment. Sugar content and acidity of grape juice was determined periodically by classical analyses (sugar level, total acidity and pH), according to O.I.V. (1990). The sugar content was determined using a refractometer equipped with a temperature control set at 20°C and expressed as Brix degrees. Titratable acidity was measured by titration with a base to an end point of pH 8.2 (20°C), expressing the results as g·L⁻¹ tartaric acid. Furthermore, the modified Glories method (Nadal, 2010) was used to analyze the phenolic maturity of the sample of 300 berries. The easily extractable anthocyanins were macerated at pH 3.6 instead of pH 3.2. Maceration in a pH 1 and pH 3.6 buffers lasted one hour. The extracted solutions were analyzed to obtain: a) the total (T Ant) and extractable (E Ant) anthocyanins and b) the total phenol index (TPI) by measuring the absorbance at 280nm. Anthocyanins were determined using the bisulfite decoloration method at 520nm. The extractability index and seed maturity index were calculated as follows:

Extractability index (%AE) =

$$\frac{(TAnt - EAnt) \times 100}{T Ant}$$

Seed maturity index (%SM) =

$$\frac{(TPI (pH3.6)) - (E Ant \times 0.04) \times 100}{TPI (pH3.6)}$$

6. Statistics

Each treatment was replicated three times and the data obtained was statistically analyzed using ANOVA (analysis of variance) and the Tukey comparison test. The means were compared using the SPSS 17.0 program for Windows (SPSS Inc. 233 South Wacker Drive, 11th Floor Chicago, IL 60606-6412, EE.UU) with three significance levels ($p \leq 0.001$; $p \leq 0.05$; $p \leq 0.1$).

RESULTS

1. Edaphoclimatic characteristics of parcels

Table 1 shows the data of temperature, rainfall, ET_0 , accumulated GDD and Amerine and Winkler heat summation for 2006, 2007, 2008 and the ten-year averages for these measurements (2000-2009). Average temperature and ET_0 in 2008 (14.2°C, 1021 mm) were lower than in previous years, as demonstrated by the data shown for the 2006 (15.3°C, 1070 mm) and 2007 vintages (14.6°C, 1058 mm). Furthermore, annual rainfall was more abundant in 2008 (588 mm) than in 2006 or 2007 (338 mm and 384 mm, respectively) and was higher than the average of the last decade (470 mm). Taking into account these results, the 2008 vintage could be considered a temperate year. On the other hand, the higher Winkler Index and GDD values in

2006, compared to the values in 2007 and 2008, led us to consider 2006 a very warm year.

The resulting data registered by the weather stations positioned in each parcel showed differences between early and late treatments during berry development. Accumulated GDD, average temperature and evapotranspiration from July 1st to the harvest were calculated and graphed in order to clarify the intensity of these differences (figures 1 and 2).

The GDD recorded during summer in the early parcels was 100°C higher than in the late parcels. Average temperature and evapotranspiration were also higher in the early treatments (ranging from 3 to 5 units).

According to SINEDARES (Herrero *et al.*, 1993, adapted from American Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 1990)), soil classification indicates horizons Ap-Bw-C and Ap-Bkm-C for profiles of shallow soils, i. e., early-Car and early-Gre, respectively (table 2). Early-Gre soil is differentiated by gravel and pebbles situated along the profile, which lends good drainage capacity. Soils from late parcels are much deeper and the texture is lighter than those located in the early parcels, with soil profiles of Ap-Bw-2Bw-C (late-Car) and Ap-Bw-C (late-Gre). A lack of stones in the deeper soils indicates less drainage capacity

Table 1. Yearly meteorological data of the experimental site (Terra Alta DO) and long-term (10 years, 2000-2009) climatic data.

	Temperature (°C)							Rainfall (mm)			ET_0 (mm)
	Average	Max	Min	Annual GDD	A-W	Seasonal ^a	Seasonal ^b	Annual	Seasonal ^a	Seasonal ^c	Annual
2006	15.3	21.5	10.3	2415	2243	483	1273	338	26	213	1070
2007	14.6	20.4	9.7	2040	1944	375	1158	384	192	226	1058
2008	14.2	19.5	9.7	1921	1839	339	1122	588	251	385	1021
2000-2009	14.7	20.6	9.8	2136	2022	377	1220	470	164	283	1036

ET_0 : evapotranspiration; GDD: growing degree days (base 10°C), calculated from the average daily temperature; A-W: heat summation calculated according to Amerine and Winkler (from April 1st to October 31st). ^afrom March 1st to May 31st, ^bfrom June 1st to August 31st, ^cfrom March 1st to September 30th.

Table 2. Soil characteristics for the selected parcels in Terra Alta DO.

Plot	Soil horizon	Soil depth (m)	Classification	Texture	pH	Limestone (%)
early-Car	Ap-Bw-C	1,0	Typic Xerofluvent	Sandy loam	8.7	13.1
late-Car	Ap-Bw-2Bw-C	> 4,0	Typic Xerofluvent	Loam	8.8	9.7
early-Gre	Ap-Bkm-C	0,2 - 0,6	Xeric petrocalcic	Sandy loam	8.6	13.5
late-Gre	Ap-Bw-C	0,4 - 1,0	Typic Xerorthent	Silty loam	8.6	16.4

Maite EDO-ROCA *et al.*

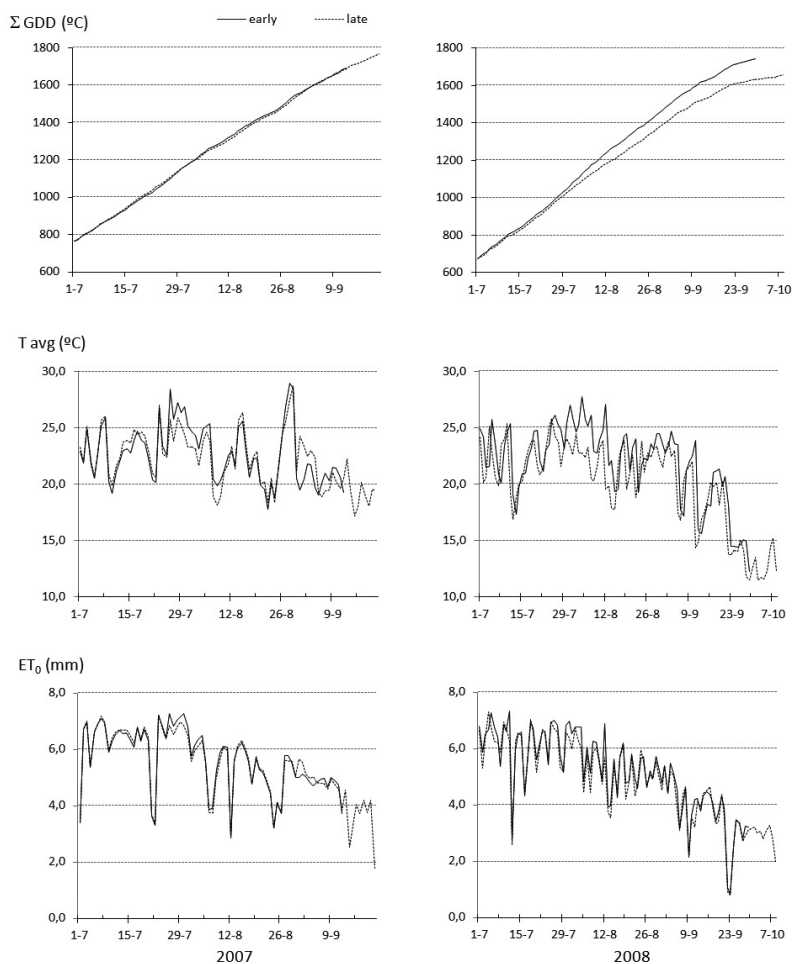


Figure 1. Accumulated growing degree days (Σ =GDD, °C), average temperature (Tavg, °C) and evapotranspiration (ET₀, mm) according to Hargreaves, from July 1st to harvest date of Carignan parcels (early and late) in Terra Alta DO.

compared with soils of the early parcels. The combination of greater soil depth and higher clay and silt content in the late parcels provides higher water-holding capacity than the shallower and stony soils of the early treatments.

2. Bunch uniformity and kinetics of berry ripeness - Carignan

a. Brix

Monitoring of ripening in 2006 and 2007 showed significant differences in sugar content between the top and bottom half of the bunch in both early (figures 3.a and 3.c) and late locations (figures 3.b and 3.d). The dynamics of sugar accumulation in berries in 2006 and 2007 (figures 3.a-d) was similar in both treatments assessed. Kinetics is divided in the two periods with different slopes. The

temperate vintage (figures 3.e-f) also presented kinetics divided in two phases, but with a slower increase of sugars during maturation. The accumulation was milder in the period after veraison and more gradual with a steep gradient until harvest.

b. Titratable acidity (TA)

There were no statistical differences between the distal parts of the bunch in 2006 and 2008 (figures 3.a-b and 3.e-f). The trend was similar to that observed for sugar content. The kinetics in the distal parts was similar in each treatment, and resembled a straight line. Nonetheless, the speed of acid decrease varied widely. The kinetics of decreasing acids in 2008 (figures 3.e-f) displayed two phases with very high slopes after veraison

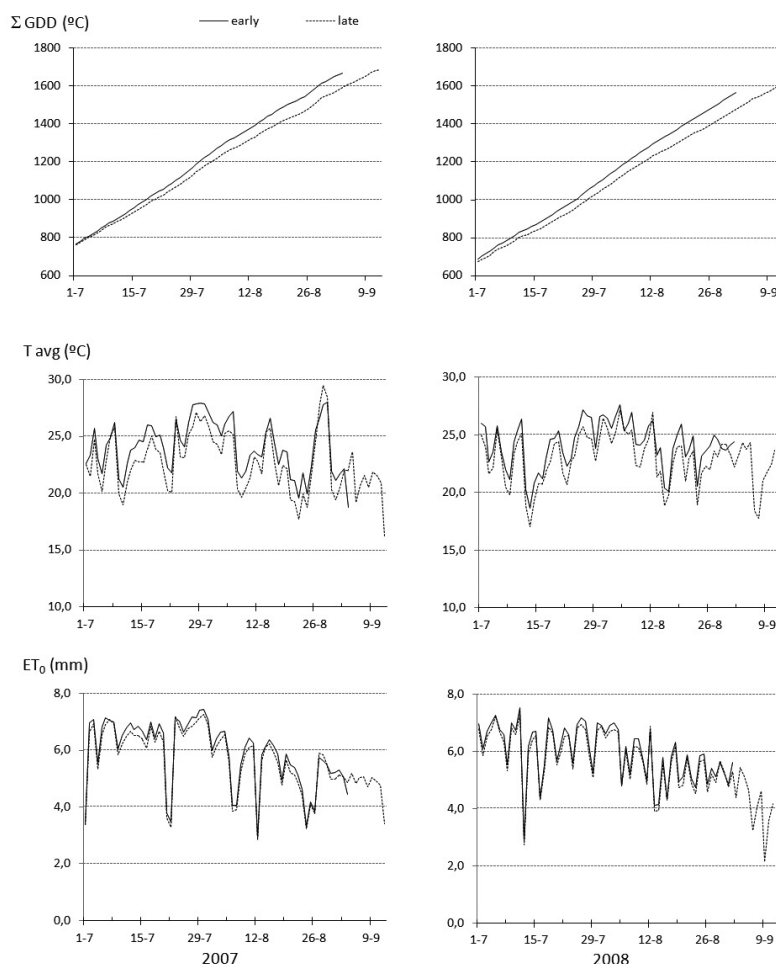


Figure 2. Accumulated growing degree days (Σ GDD, °C), average temperature (Tavg, °C) and evapotranspiration (ET_0 , mm) according to Hargreaves, from July 1st to harvest date of Grenache parcels (early and late) in Terra Alta DO.

followed by a moderate decrease in the second period of ripening.

c. Berry weight

Statistical analysis shows an absence of significance between the distal parts despite some differences of up to 15 % between the berry weights in some treatments, due to the wide range of values between different berries (figures 3.a-f). The general trend in the berry weight kinetics was an increase during ripening, except for the early treatment in 2006 (figure 3.a), when the berry size did not increase in the last weeks before the harvest. The slopes of the straight lines ranged from $m = 0.12$ to $m = 0.26$.

d. Extractable anthocyanins (pH 3.6)

A significant difference in E Ant between the top and bottom half of the bunch was observed only in

2006 in the early parcel, reaching at harvest 736 mg/L-top and 872 mg/L-bottom (figure 4.a). However, the concentration of E Ant in the late parcel was between 13 % and 48 % higher in the top half during ripening (figure 4.b). Practically no significant differences were found between the distal parts in 2007 (figures 4.c-d) and 2008 (figures 4.e-f). In general, the concentration of anthocyanins at the end of ripening barely increased. The anthocyanins in the early parcel were constantly higher than the concentration obtained in the late parcel. In the three years, the kinetics of anthocyanin accumulation in the late treatment (figures 4.b, 4.d and 4.f) was much slower than in the early treatment.

e. Seed maturity (%SM)

There were consistent statistical differences between the top and bottom half at harvest only in

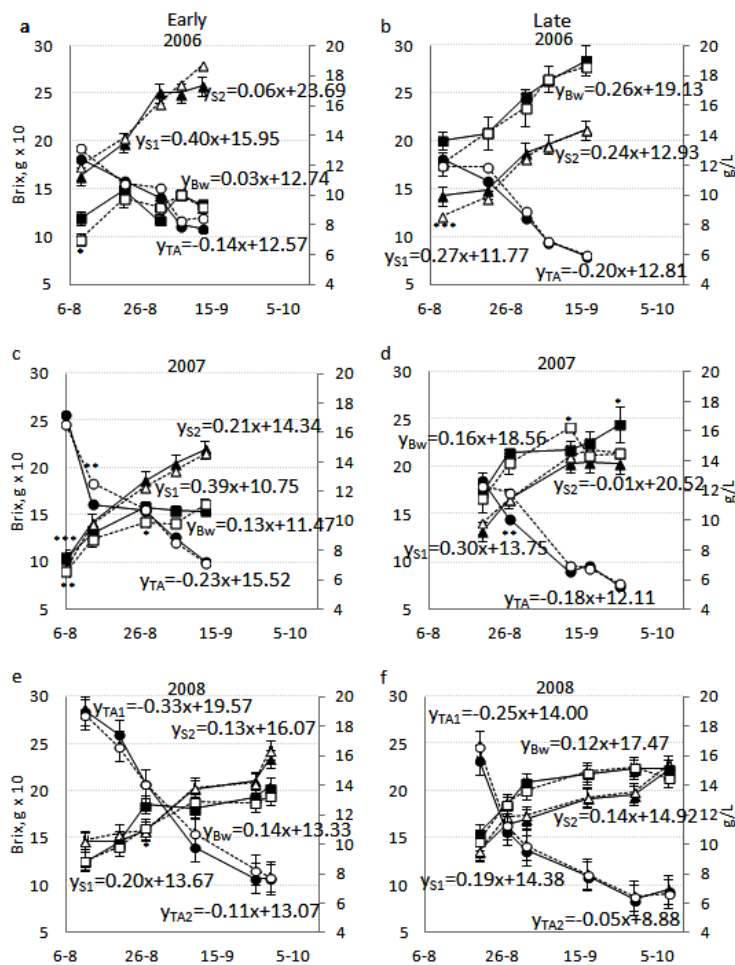


Figure 3. a-f. Evolution of pulp composition and berry weight of Carignan. Early and late parcels during 2006, 2007 and 2008 vintages. Brix top; Brix bottom; TA top; TA bottom; Bw top; Bw bottom.

S: sugar concentration (Brix), TA: titratable acidity (g/L tartaric acid), Bw: berry weight (g).

*, ** and *** indicate significance at $p \leq 0.1$, $p \leq 0.05$ and $p \leq 0.001$, respectively.

2006 (figures 4.a-b). The percentage attained in the top half was 12 % higher than on the opposite half. No significant differences were found in 2007 and 2008 (figures 4.c-f). In general, seed maturity (figures 4.a-f) decreased gradually between veraison and harvest.

3. Bunch uniformity and kinetics of berry ripeness - Grenache

a. Brix

Figures 5.a-f show the sugar content in the top and bottom half of the bunch for the early and late treatments in 2006, 2007 and 2008. The significant differences between distal parts during ripening were minimal (5 %). The kinetics of the sugar content in the early parcel (figures 5.a, 5.c and 5.e) showed an ascending linear trend until the harvest.

J. Int. Sci. Vigne Vin, 2013, 47, n°1-20

©Vigne et Vin Publications Internationales (Bordeaux, France)

In late locations, the increase in sugars was gradual in 2006 but accumulation stopped one week before harvest (figure 5.b).

The 2007 vintage was characterized by a gradual accumulation followed by a sharp increase of 10 Brix degrees in the last fortnight (figure 5.d). In 2008, sugar content (figures 5.e-f) followed a linear and constant increasing trend during ripening.

b. Titratable acidity

The evolution of TA showed few significant differences between the distal parts (figures 5.a-f). Regarding kinetics, very small decreases in acidity were observed in warm years throughout the maturity process. The kinetics of ripening in the temperate year (2008) is represented by two periods in both early and late, with the turning

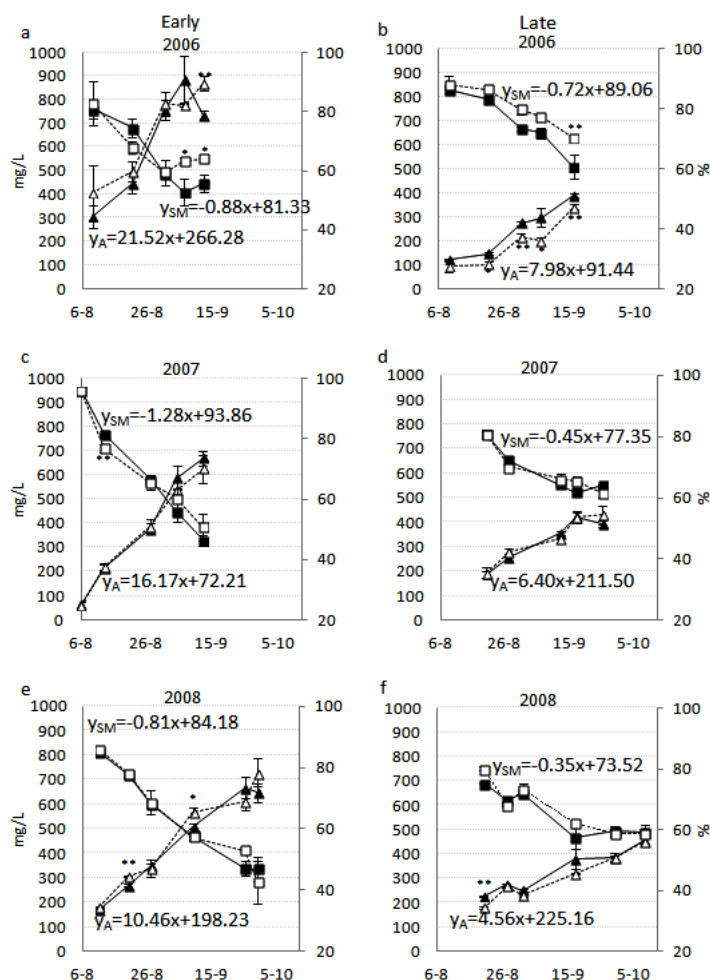


Figure 4. a-f. Evolution of phenolic ripening of Carignan. Early and late parcels during 2006, 2007 and 2008 vintages. E Ant top; E Ant bottom; %SM top; %SM bottom. A: extractable anthocyanins (mg/L), SM: seed maturity index. *, ** and * indicate significance at $p \leq 0.1$, $p \leq 0.05$ and $p \leq 0.001$, respectively.**

point on 12th August in the early parcel and 26th August in the late parcel.

c. Berry eight

Significant differences were observed at harvest in 2006-early parcel and 2007-late parcel, either in the top half or in the bottom half (figures 5.a-d).

d. Extractable anthocyanins (pH 3.6)

Figures 6.a-f show the changes in E Ant content for 2006, 2007 and 2008. The distal parts of the bunch did not statistically differ in the 2007 vintage. In the early treatment, the distal parts presented significant differences at harvest in 2006, with the highest concentration of anthocyanins in the top half (figure 6.a). The same trend was observed in the late treatment (figure 6.b), with the two bunch parts statistically different, with percentages of 25 % during ripening and 40 % at harvest.

Differences of 30 % were also observed in the last week of ripening in 2008 (figure 6.f).

e. Seed maturity (%SM)

Slight differences between the two parts of the bunch (<10%) were observed. The % SM in Grenache (figures 6.a-f) showed a common pattern of gradual decrease from veraison to harvest in both treatments and in all three years.

4. Berry composition at harvest

Table 3 shows the results for Carignan at harvest, comparing the early and late parcels in the top half on one hand and in the bottom half on the other.

Statistical analysis was performed jointly with data from the three years. In the early treatment, and in both distal parts, higher values of Brix, total acidity (TA), total anthocyanins (T Ant), extractable anthocyanins (E Ant) and total phenol index (TPI)

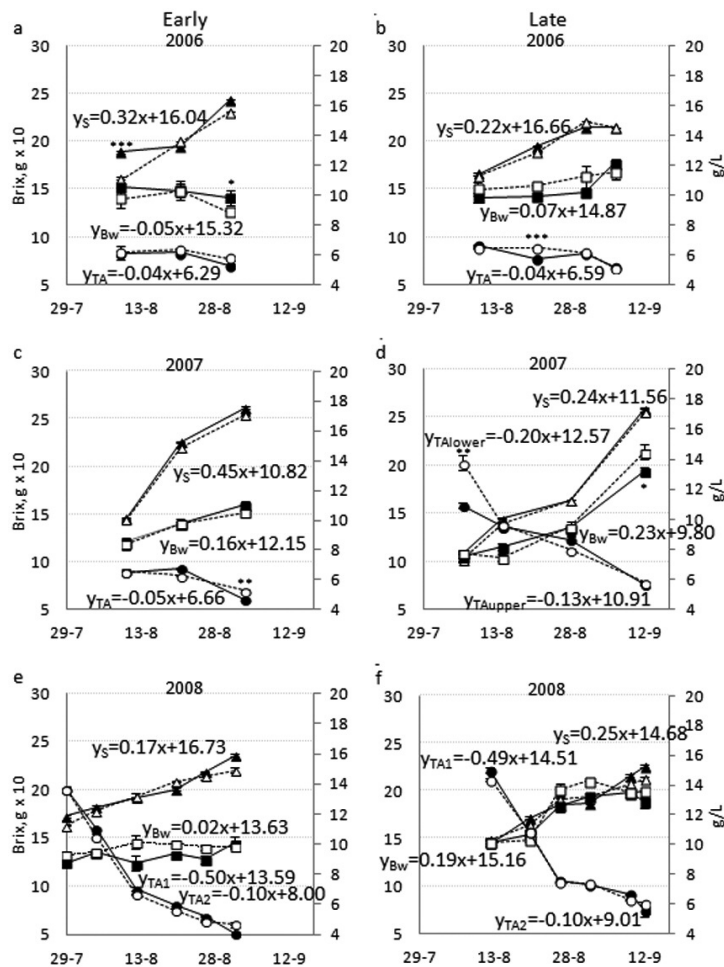


Figure 5. a-f. Evolution of pulp composition and berry weight of Grenache. Early and late parcels during 2006, 2007 and 2008 vintages. Brix top; Brix bottom; TA top; TA bottom; Bw top; Bw bottom. S: sugar concentration (Brix), TA: titratable acidity (g/L tartaric acid), Bw: berry weight (g). *, ** and * indicate significance at $p \leq 0.1$, $p \leq 0.05$ and $p \leq 0.001$, respectively.**

were always obtained. However, berry weight (Bweight) and seed maturity (%SM) were greater in the late parcel.

In the same way, the results of Grenache at harvest are shown in table 4 with the top and bottom half of the bunch compared separately.

No significant differences in Brix, T Ant, E Ant or % SM were observed. Nevertheless, TPI was significantly higher in the early treatment, while TA and Bweight were higher in the late parcel.

DISCUSSION

Although Terra Alta DO is classified as region IV by the Amerine-Winkler's scale, it is classified as region V when considering the data obtained for 2006 (2243°C), as region IV for 2007 (1944°C), and

as region III for 2008 (1839°C). This highlights the higher temperatures registered at the end of summer in both 2006 and 2007 vintages compared to 2008. Additionally, differences between vintages were mainly found in annual rainfall, which was much higher in 2008 (588 mm) than the last 10-year-average recordings (470 mm). Consequently, 2008 was a 'gentle' vintage that notably affected the berry composition results. Concerning the terroir, climatic data recorded by the weather stations in each location also revealed differences between the early (warm) and late (temperate) vineyard parcels. The harvest was delayed in the late parcels due to this climatic effect. Therefore, berry composition showed plenty of differences depending on the location (early or late).

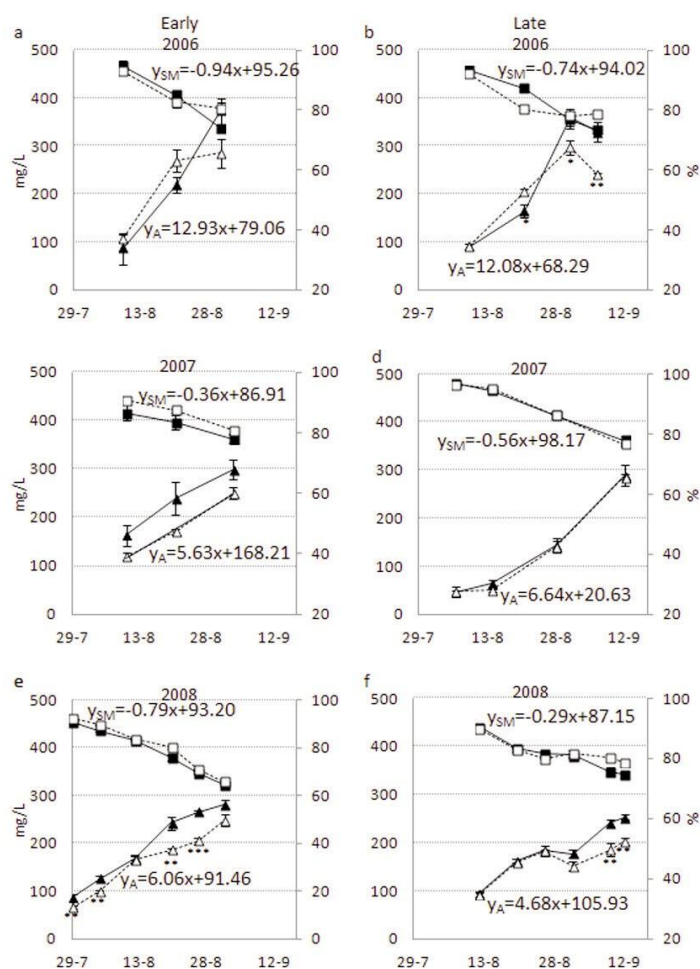


Figure 6. a-f. Evolution of phenolic ripening of Grenache. Early and late parcels during 2006, 2007 and 2008 vintages. E Ant top; E Ant bottom; %SM top; %SM bottom. A: extractable anthocyanins (mg/L), SM: seed maturity index. *, ** and * indicate significance at $p \leq 0.1$, $p \leq 0.05$ and $p \leq 0.001$, respectively.**

1. Bunch uniformity and kinetics of berry ripeness. Carignan

a. Pulp

Both the accumulation of sugars and the decrease in acids in the distal parts of a single bunch during the ripening process are considered uniform, since the differences found were less than 5 %, except in 2006, where the difference reached 10 % in the early treatment. Concerning grape maturity, the 2006 and 2007 vintages showed similar behaviour in the kinetic accumulation of compounds in pulp, displaying a pattern characterized by two straight lines with a turning point in late August. Sugar accumulation was faster in the first period of ripening, from veraison to the end of August. The high maximum temperatures registered in the last

days of August 2006 and 2007, ranging between 36-38°C (with low humidity of 35-40 % and absence of rains), may have contributed to the decrease in the speed of sugar accumulation toward the end of the process. Nevertheless, the high temperatures led to a decline in berry size due to dehydration, which in turn led to an increase in sugar content (figure 3.a), as shown by the values at harvest (table 3). Studies like those by Freeman and Kliever (1983) in Carignan and by Kennedy *et al.*, (2002) in Cabernet Sauvignon in California found that dry years accelerate the accumulation of sugars in the berry. In comparison with the temperate vintage, the accumulation of sugars was more gradual. This ripening dynamics could be explained by the climatic conditions in 2008: milder temperatures, higher rainfall and less ET_0 than in

Table 3. Berry composition and berry weight for *Vitis vinifera* cv. Carignan
Average value of three vintages (standard deviation). Titratable acidity (TA) (g/L tartaric acid); berry weight (Bweight) (g) x 10; total (T Ant) and extractable (E Ant) anthocyanins (mg/L); total phenolic index (TPI) and seed maturity index (%SM). *, ** and * indicate significance $p \leq 0.1$, $p \leq 0.05$ and $p \leq 0.001$, respectively.**

	top		bottom	
	early	late	early	late
Brix	23.71(1.77)	21.27(0.86)	24.63(2.81)	21.83(0.89)
	**		**	
TA	7.57(0.27)	6.15(0.66)	7.82(0.60)	6.15(0.42)
	***		***	
Bweight x 10	16.40(3.16)	25.09(3.42)	16.23(2.95)	23.52(3.29)
	***		***	
T Ant	1033(198)	724(76)	1090(285)	685(84)
	***		***	
E Ant	685(57)	414(40)	742(129)	408(59)
	***		***	
TPI	55.40(10.30)	43.04(3.90)	66.24(23.00)	44.89(2.67)
	**		**	
%SM	49.65(6.48)	61.32(4.44)	52.36(11.76)	63.57(5.33)
	***		**	

the preceding years (see table 1). The milder climate and increased rainfall registered in 2008 affected Carignan maturity, delaying harvesting and allowing the grapes to reach their expected ripeness (figures 3.e-f). The acids decreased in the warmest years according to a linear kinetic model. This trend was characterized by a fast decrease of acids after veraison and a slow diminution before harvest. On the contrary, the moderate climatological conditions in 2008 led to a delay in the combustion of acids. This behaviour is reflected in the kinetics, which shows two segments with a turning point two weeks after veraison at the end of August, coinciding with the highest maximum temperatures. Our results indicate a remarkable variability in the kinetic pattern mainly due to the intra-annual climate changes. Barbeau *et al.*, (2004), when evaluating the level of acids in the maturity process, found that it varied randomly and that it was difficult to find a relationship between the acidity and the climatic variables from one year to another. In terms of winemaking, the acidity of Carignan at harvest remained at a good level for

wine quality, while the sugar content did not achieve the optimal concentration in the late treatment (remarkable in gentle vintages).

b. Phenolic maturity

The grapes were uniform in regard to phenolic ripening in 2007 and 2008. Significant ripeness differences between the distal parts were found only in the warmest year (2006), probably due to the different rate of accumulation observed during the ripening process. The concentration of anthocyanins gradually increased until one week before the harvest date. In the last week of ripening, there can be a decline in the speed of anthocyanin accumulation depending on climate and vintage. This effect was only observed in the warmest year (2006) in the top half of the bunch. The difference in anthocyanin content at harvest between early and late treatments is almost certainly due to the speed of anthocyanin accumulation in the early stages of ripening. Actually, the accumulation of anthocyanins in late parcel was slower after

Table 4. Berry composition and berry weight for *Vitis vinifera* cv. Grenache
Average value of three vintages (standard deviation). Titratable acidity (TA) (g/L tartaric acid); berry weight (Bweight) (g) x 10; total (T Ant) and extractable (E Ant) anthocyanins (mg/L); total phenolic index (TPI) and seed maturity index (%SM). *, ** and * indicate significance at $p \leq 0.1$, $p \leq 0.05$ and $p \leq 0.001$, respectively.**

	top		bottom	
	early	late	early	late
Brix	24.73(1.16)	23.32(2.02)	23.53(1.51)	22.78(2.19)
	ns		ns	
TA	4.67(0.62)	5.45(0.31)	5.25(0.47)	5.63(0.42)
	**		*	
Bweight x 10	14.87(1.27)	18.64(0.90)	13.96(1.16)	19.40(2.41)
	***		***	
T Ant	456(71)	414(94)	359(74)	352(82)
	ns		ns	
E Ant	318(51)	290(43)	261(35)	243(37)
	ns		ns	
TPI	57.33(3.59)	47.20(5.68)	56.53(3.61)	44.11(4.88)
	***		***	
%SM	74.02(3.74)	75.32(2.78)	77.65(4.99)	78.04(1.28)
	ns		ns	

veraison and this pattern was also observed during ripening, resulting in a lower concentration at harvest. The level of anthocyanins reached in late parcels was insufficient for obtaining good quality in red wines. This incomplete maturity could be attributed to different factors such as vigour and canopy management. The vines in the late parcel showed less exposed berries, corresponding to higher solar radiation intercepted by the canopy (data not shown), than those in the early parcel, which is consistent with the differences in vine growth. The data for total leaf area (TLA) were $3.4 \text{ m}^2 \cdot \text{vine}^{-1}$ in the early parcel, compared to $4.8 \text{ m}^2 \cdot \text{vine}^{-1}$ in the late parcel. Smart (1985), Downey *et al.*, (2004) and Cortell and Kennedy (2006) found that the clusters located within the canopy, which receive less radiation, synthesize smaller amounts of anthocyanins. Bergqvist *et al.*, (2001) showed that Cabernet Sauvignon grapes with more exposure to radiation presented more colour and a higher concentration of anthocyanins.

2. Bunch uniformity and kinetics of berry ripeness. Grenache

a. Pulp

Given that the differences found in the accumulation of sugars in the distal parts of the

bunch were less than 5 %, ripening can be deemed uniform. Depending on the treatment, the final yield of sugars in the early parcel was 10 % higher than in the late parcel in the driest year (2006); the same trend was observed in 2007 and 2008 although the difference did not exceed 5 %. In the 2006 and 2007 vintages, the acids decreased according to a linear kinetics, displaying very low concentration during ripening in vines growing in the early and late parcels. The temperate year presented a kinetic model divided into two periods. Regarding berry weight, no variability was evidenced in the distal parts of the bunch in all treatments. Berry growth stopped soon after veraison only in the driest year. Also evident was the influence of the terroir on the berry weight parameter, which was higher in the late parcel.

b. Phenolic maturity

In general, the results obtained in the different treatments - 2006 and 2008 - showed a heterogeneous accumulation of anthocyanins within the same bunch, which was very marked in 2008 during the maturity period. The concentration of anthocyanins at the end of ripening was higher in the top half of the bunch, with values ranging between 14-30 % (figures 6.a-f). This may be due to the shape of the bunch in Grenache: the top half

is bigger and consequently more exposed to solar radiation than the bottom half. In the early parcel, the speed of anthocyanin accumulation was faster than in the late parcel throughout the entire process. The kinetics of accumulation of sugars and anthocyanins was similar except in 2006, which presented a decline in anthocyanins in the last ripening control. It is well known that the synthesis of anthocyanins is directly related to the accumulation of sugars (Hardie and Considine, 1976 ; Pirie and Mullins, 1980). However, anthocyanin synthesis can be diminished by environmental factors, as evidenced in the warmest vintage (2006). Furthermore, biosynthesis can even be blocked due to thermal or physiological conditions in warm years (González-San José and Diez, 1992 ; Spayd *et al.*, 2002). This evident decline in E Ant at the end of ripening and the halt in the accumulation of anthocyanins two weeks before harvest (figures 6.a-b) could be explained by the dryness and high temperatures that occurred during that year, due to the sensibility of Grenache under these environmental conditions (Schultz, 2003). The GDD from fruit set through late August 2006 (seasonal^b 1273°C, table 1) was higher than the corresponding GDD in 2007 and 2008 (1158°C and 1122°C, respectively). Actually, the average temperature in July was quite high in 2006 (26.6°C) compared to 2007 (23.5°C) and 2008 (23.1°C), which could influence the veraison process. Furthermore, one week before harvest, the maximum temperatures reached an unusual 40°C on three consecutive days. Nadal *et al.*, (2004) found a relationship in Syrah (grown in Stellenbosch) between the dehydrated berries on overripe grapes and the halt in synthesis or degradation of phenolic compounds, and therefore the decline in the concentration of anthocyanins in the berry. Cacho *et al.*, (1992) in Somontano County (north of Spain) found that the concentration of anthocyanins in Grenache was highly variable and greatly dependent on vintage. When comparing terroirs, anthocyanin content was slightly higher in the early parcel.

Concerning seed maturity, the few differences found revealed a uniform ripening of the seeds on a single bunch. Whatever the climatology of the year, warm or temperate, Grenache did not reach the optimal seed ripeness because of the high % SM index (70-80 %) attained at harvest for both early and late treatments. In fact, the incomplete seed maturity could be due to a characteristic of this variety and may depend on a genetic factor rather than a climatic factor. Grenache seed composition should be further investigated in order to determine

whether this finding can be stated, since our possible hypotheses can even raise new considerations.

3. Berry composition at harvest. Carignan

Considering the average of the three years (table 3), sugar content and acidity were 12 % and 25 % higher in the early parcel, respectively. Carignan grapes in the late location evidenced a greater crop and larger berries, with less sugar and acid content, probably because of the dilution effect, compared to those from the early treatment (García-Escudero *et al.*, 1995 ; Nadal and Arola, 1995 ; Calò *et al.*, 1996). The berry weight was 50 % greater in the late parcel (2.4 g vs. 1.6 g in the early) and the yield reached 4.6 kg·vine⁻¹ compared to 2.3 kg·vine⁻¹ in the early parcel. The deeper soil in the late parcel is able to store more water than the shallow soil in the early parcel and this influences vine vigour and berry size. In fact, the pruning weight per vine in the late parcel was 722 g, while in the early parcel it was 351 g.

Taking each vintage separately, the results for berry weight in the late parcel exceeded those in the early parcel by over 100 % in 2006 and by only 10 % in 2008. It is apparent that the warmer and drier year resulted in the largest difference in berry weight between early and late locations. In terms of phenolic composition, the results revealed heterogeneity in the anthocyanin content of a bunch because the berries on the bottom remained less ripe at harvest. Bigger differences were shown when comparing treatments: total and extractable anthocyanins were higher in warm terroir. Grapes in the early parcel showed a 43 % higher concentration of T Ant in the top half and 59 % in the bottom half than those obtained in the late parcel. A similar trend was observed with E Ant: the values were higher in the early parcel and the differences more marked, being 65 % higher in the top half and 82 % in the bottom half bunch than those in the late parcel. Vines in warm parcel with less access to water achieve lower berry weights and higher anthocyanin content (Ojeda *et al.*, 2002). The differences found in anthocyanins (700 mg/L in early, 400 mg/L in late), seed maturity and total phenol index between early and late treatments enable us to apply different vinification techniques for each terroir. Regarding seed maturity, Ribéreau-Gayon *et al.*, (2000) established that up to 60 % of % SM cause failure to ripen and high levels of astringency. The high % SM values in the late parcel (60-70 %) suggest that Carignan in this parcel also failed to complete the

phenolic ripening of seeds. Moreover, the Brix values (21.6 degrees) did not attain the minimum established by the Terra Alta DO Wine Regulatory Council. In consequence, the thermal integral needed to obtain optimal maturity in Carignan grapes were insufficient for completing the maturity of the pulp and phenolic ripeness in temperate years and late terroir. The results of grape composition at harvest provide us with a perfect definition of the two styles of Carignan wine in the Terra Alta DO. In a late location, it is possible to produce young wines with a lower alcohol content (21.3 degree Brix equal to 12.3 % vol), lower acidity (6.15 g/L), low phenolic compounds, and in summary, a lighter and fresher style. A second type of wine can be produced from grapes in a early terroir with a higher alcohol content (24 degree Brix equal to 14.1 % vol), higher acidity (7.5 g/L), 700 mg/L of anthocyanins, and low % SM values (42-55 %), which compose the ideal conditions for producing a reserve wine.

4. Berry composition at harvest. Grenache

Grenache belongs to the medium-late group regarding maturity date, with optimal ripening usually achieved during the first fortnight of September in Terra Alta DO. Both the high level of sugars and the lack of differences in Brix between early and late treatments signified that the maturity of the pulp is completed in both locations. Considering the average for the three years (table 4) and unlike the Carignan results, the acidity of Grenache was 10-15 % lower in the early parcel. Late parcels maintained better levels of acidity, assuring wine quality compared to the warm terroirs. Gil and Yuste (2004) found a similar trend in Grenache and Tempranillo cultivated in two mesoclimatically different zones, with lower acidity in the warmer region. The higher berry weight in the late treatment resulted in higher percentages, 25 % in the top half bunch and 40 % in the bottom half bunch, compared to the early parcels. In our study, the higher berry weight in the late parcel could be attributed to the vine's vigour. Grapevines in the late treatment had much vigour, as shown by the greater pruning weight (702 g·vine⁻¹) compared to the early treatment (291 g·vine⁻¹), and they produced a larger crop (early = 2.5 kg·vine⁻¹, late = 5.9 kg·vine⁻¹) probably due to the soil depth. Actually, the deeper soil in the late location is able to hold more water, thereby reducing the effects of drought in this parcel.

The higher acidity achieved in the late terroir suggests that gentle temperatures favour the grape

composition for making Grenache premium wines in Terra Alta DO (warm Mediterranean climate). Despite the crop in the late parcel was higher no difference in sugar or anthocyanin content attained at harvest was found. The intra-vintage variability observed in Grenache (figures 5 and 6) is canceled out when the three-year-average is considered. The high % SM has confirmed the immaturity of seeds found in each vintage separately considered (figures 6.a-f).

CONCLUSIONS

The analyses performed during ripening on Carignan and Grenache varieties revealed that berry composition is more influenced by the terroir effect (early and late ripeness) than by bunch uniformity. The highest concentrations of anthocyanins and total phenols at harvest are found in the early parcel. In both cultivars, the yields per vine and berry weight were higher in the late locations. The higher vine vigour in late parcels is probably linked to both the milder temperatures and the higher water-holding capacity of these environments.

Berry composition in the top and bottom parts of Carignan bunches shows uniformity during ripening in both the pulp and the skin. In Grenache, the accumulation of sugars and acids is homogenous along the maturity process; however, anthocyanin synthesis is heterogeneous within the same bunch in 50 % of the treatments considered, regardless of the year and terroir (early/late). The top half of the bunch showed higher concentrations of anthocyanins.

The kinetics of sugar accumulation differs depending on the variety. The sugar accumulation in the berries is faster and is represented by a straight line in Grenache, whereas in Carignan this increase occurs in two phases. In general, the speed of sugar accumulation is more marked with higher slopes as found in early rather than in late treatment. The turning point in the increase of sugars is attributed to the high temperatures usually recorded on the third or fourth week of August, approximately three weeks before harvest. In both cultivars, the acids decreased according to a linear kinetics, displaying very low concentration at early stages of ripeness in warm vintages. Nevertheless, the kinetics in temperate vintages is characterized by a model involving two phases with different gradients and a turning point coinciding with the highest maximum temperatures. The acidity varies independently of location (early vs. late parcels),

which is not explained by berry size, and changes considerably depending on climatic conditions. Dry and warm years only affect the anthocyanins in Grenache close to the end of ripening, one or two weeks before harvest. The severe climate conditions at the end of maturity greatly affect anthocyanin synthesis, bringing sugar and anthocyanin accumulation to a halt. Meanwhile, the kinetics of accumulation of anthocyanins in Carignan follows a straight line model with different slopes depending on the climate, as in the late location where the gradient value is always too low. Moderate climate in late terroir led to a decrease of anthocyanins in the berries.

The final composition at harvest, assessed over the three years as a whole, shows that the Carignan grapes in the late treatment did not complete their ripening cycle and, consequently, their anthocyanin and sugar content was below the desirable level required for premium red wines. Concerning Grenache, the high seed maturity index reached at harvest denotes some risk of astringency in the potential wines obtained, regardless of the terroir and vintage. The lack of seed maturity suggests that winemaking practices, such as pomace management, should be carefully considered during all the fermentation period. Depending on the style of the wine, the extraction time during vinification must be shorter in order to prevent excessive astringency in the finished wine. According to this result, it would not be beneficial to postpone the date of harvest, as quality would not be improved once pulp ripeness is complete. Nevertheless, the seed composition should be investigated more thoroughly to confirm this hypothesis.

In Mediterranean climates with warm summers (tending towards continentality such as the Terra Alta DO), the synthesis of anthocyanins in the early ripeness locations is halted in Grenache in dry vintages. Global climate change in dry and warm regions could affect the kinetics of sugars and anthocyanins differently, depending on the variety. Irrigation and canopy management strategies to improve berry ripening in severe dry and warm terroirs should be implemented according to the weather conditions of the vintage and the needs of each variety.

Acknowledgments: This work was partially funded by the Spanish Ministry of Education (AGL2011-30408-C04-02) and by National project CDTI with “Unió Corporació Agrària” Company.

REFERENCES

- Adams D.O., 2006. Phenolics and ripening in grape berries. *Am. J. Enol. Vitic.*, **57**, 249-256.
- Amerine M.A. and Winkler A.J., 1944. Composition and quality of musts and wines of California grapes. *Hilgardia*, **15**, 493-675.
- Barbeau G., Bournand S., Champenois R., Bouvet M.H., Blin A. and Cosneau M., 2004. Comportement de quatre cépages rouges du Val de Loire en fonction des variables climatiques. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **38**, 35-40.
- Bavaresco L., Gatti M., Pezzutto S., Fregoni M. and Mattivi F., 2008. Effect of leaf removal on grape yield, berry composition, and stilbene concentration. *Am. J. Enol. Vitic.*, **59**, 292-298.
- Bergqvist J., Dokoozlian N. and Ebisuda N., 2001. Sunlight exposure and temperature effects on berry growth and composition of Cabernet Sauvignon and Grenache in the Central San Joaquin Valley of California. *Am. J. Enol. Vitic.*, **52**, 1-7.
- Bindi M., Fibbi L., Gozzini B., Orlandini S. and Miglietta F., 1996. Modelling the impact of future climate scenarios on yield and yield variability of grapevine. *Clim. Res.*, **7**, 213-224.
- Bodin F. and Morlat R., 2006. Characterization of viticultural terroirs using a simple field model based on soil depth I. Validation of the water supply regime, phenology and vine vigour, in the Anjou vineyard (France). *Plant Soil*, **281**, 37-54.
- Buttrose M.S., Hale C.R. and Kliever W.M., 1971. Effect of temperature on the composition of ‘Cabernet-Sauvignon’ berries. *Am. J. Enol. Vitic.*, **22**, 71-75.
- Cacho J., Fernández P., Ferreira V. and Castells J.E., 1992. Evolution of five anthocyanidin-3-glucosides in the skin of the Tempranillo, Moristel, and Garnacha grape varieties and influence of climatological variables. *Am. J. Enol. Vitic.*, **43**, 244-248.
- Calò A., Tomasi D., Crespan M. and Costacurta A., 1996. Relationship between environmental factors and the dynamics of growth and composition of the grapevine. *Acta Hort.*, **427**, 217-232.
- Carbonneau A., 1976. Principes et méthodes de mesure de la surface foliaire. Essai de caractérisation des types de feuilles dans le genre *Vitis*. *Ann. Amélior. Plantes*, **26**, 327-343.
- Choné X., Van Leeuwen C., Chéry P. and Ribéreau-Gayon P., 2001. Terroir influence on water status and nitrogen status of non-irrigated Cabernet sauvignon (*Vitis vinifera*). Vegetative development, must and wine composition (example of a Medoc top Estate vineyard, Saint-Julien Area, Bordeaux, 1997). *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, **22**, 8-15.

- Conde C., Silva P., Fontes N., Dias A.C.P., Tavares R.M., Sousa M.J., Agasse A., Delrot S. and Gerós, H., 2007. Biochemical changes throughout grape berry development and fruit and wine quality. *Food (Global Science Books)*, **1**, 1-22.
- Conradie W.J., Carey V.A., Bonnardot V., Saayman D. and Van Schoor L.H., 2002. Effect of different environmental factors on the performance of Sauvignon blanc grapevines in the Stellenbosch/Durbanville districts of South Africa. I. Geology, soil, climate, phenology and grape composition. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, **23**, 78-91.
- Coombe B.G., Bovio M. and Schneider A., 1987. Solute accumulation by grape pericarp cells: v. relationship to berry size and the effects of defoliation. *J. Exp. Bot.*, **38**, 1789-1798.
- Coombe B.G., 1992. Research on development and ripening of the grape berry. *Am. J. Enol. Vitic.*, **43**, 101-110.
- Coombe B.G. and McCarthy M.G., 2000. Dynamics of grape berry growth and physiology of ripening. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **6**, 131-135.
- Cortell J.M. and Kennedy J.A., 2006. Effect of shading on accumulation of flavonoid compounds in (*Vitis vinifera* L.) Pinot noir fruit and extraction in a model system. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 8510-8520.
- Cortell J.M., Halbleib M., Gallagher A.V., Righetti T.L. and Kennedy J.A., 2007. Influence of vine vigor on grape (*Vitis vinifera* L. cv. Pinot Noir) anthocyanins. I. Anthocyanin concentration and composition in fruit. *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 6575-6584.
- Cuevas E., 2001. Estudio de mecanismos de adaptación ecofisiológica de la vid (*Vitis vinifera* L. cv. Tempranillo) al déficit hídrico. Evaluación del consumo de agua y de las respuestas agronómicas en diferentes regímenes hídricos. Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Madrid.
- Dai Z.W., Vivin P., Barrieu F., Ollat N. and Delrot S., 2010. Physiological and modelling approaches to understand water and carbon fluxes during grape berry growth and quality development: a review. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **16**, S70-85.
- De Andrés-de-Prado R., Yuste-Rojas M., Sort X., Andrés-Lacueva C., Torres M. and Lamuela-Raventós R.M., 2007. Effect of soil type on wines produced from *Vitis vinifera* L. cv. Grenache in commercial vineyards. *J. Agric. Food Chem.*, **55**, 779-786.
- Deloire A. and Hunter J.J., 2005. Bunches microclimate and berry maturation. *Prog. Agric. Vitic.*, **122**, 151-157.
- Diago M.P., Vilanova M., Blanco J.A. and Tardaguila J., 2010. Effects of mechanical thinning on fruit and wine composition and sensory attributes of Grenache and Tempranillo varieties (*Vitis vinifera* L.). *Aust. J. Grape Wine Res.*, **16**, 314-326.
- Dokoozlian N.K. and Kliever W.M., 1996. Influence of light on grape berry growth and composition varies during fruit development. *J. Am. Soc. Hortic. Sci.*, **121**, 869-874.
- Downey M.O., Harvey J.S. and Robinson S.P., 2003. Analysis of tannins in seeds and skins of Shiraz grapes throughout berry development. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **9**, 15-27.
- Downey M.O., Harvey J.S. and Robinson S.P., 2004. The effect of bunch shading on berry development and flavonoid accumulation in Shiraz grapes. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **10**, 55-73.
- Downey M.O., Dokoozlian N.K. and Krstic M.P., 2006. Cultural practice and environmental impacts on the flavonoid composition of grapes and wine: a review of recent research. *Am. J. Enol. Vitic.*, **57**, 257-268.
- Escalona J.M., Flexas J., Bota J. and Medrano H., 2003. Distribution of leaf photosynthesis and transpiration within grapevine canopies under different drought conditions. *Vitis*, **42**, 57-64.
- Esteban M.A., Villanueva M.J. and Lissarrague J.R., 2001. Effect of irrigation on changes in the anthocyanin composition of the skin of cv Tempranillo (*Vitis vinifera* L) grape berries during ripening. *J. Sci. Food Agric.*, **81**, 409-420.
- Flexas J., Bota J., Escalona J.M., Sampol B. and Medrano H., 2002. Effects of drought on photosynthesis in grapevines under field conditions: an evaluation of stomatal and mesophyll limitations. *Funct. Plant Biol.*, **29**, 461-471.
- Freeman B.M. and Kliever W.M., 1983. Effect of irrigation, crop level and potassium fertilization on Carignane vines. II. Grape and wine quality. *Am. J. Enol. Vitic.*, **34**, 197-207.
- García-Escudero E., Baigorri J., Lissarrague J.R. and Sotés Ruiz V., 1995. Influencia del riego sobre la acidez de mostos en cv. Tempranillo (*V. vinifera* L.). *ITEA*, **91**, 175-185.
- Gil M. and Yuste J., 2004. Maturation phénologique des raisins rouges du cépage Tempranillo conduit en gobelet dans différentes conditions édapho-climatiques de la Vallée du Douro. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **38**, 81-88.
- González-San José M.L. and Diez C., 1992. Relationship between anthocyanins and sugars during the ripening of grape berries. *Food Chem.*, **43**, 193-197.
- Gray J.D. and Coombe B.G., 2009. Variation in Shiraz berry size originates before fruitset but harvest is a point of resynchronisation for berry development

- after flowering. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **15**, 156-165.
- Hardie W.J. and Considine J.A., 1976. Response of grapes to water-deficit stress in particular stages of development. *Am. J. Enol. Vitic.*, **27**, 55-61.
- Haselgrove L., Botting D., Van Heeswijck R., Hoj P.B., Dry P.R., Ford C. and Iland P.G., 2000. Canopy microclimate and berry composition: the effect of bunch exposure on the phenolic composition of *Vitis vinifera* L cv. Shiraz grape berries. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **6**, 141-149.
- Herrero C., Alcoverro T., Boixadera J., Danés R., Porta J., Rius X. and Teixidor N., 1993. Denominació d'horitzons genètics (i capes). Grup de Treball Nomenclatura d'Horitzons de Sòls. Institució Catalana d'Estudis Agraris. *Quaderns agraris*, **16**, 111-126.
- Holt H.E., Francis I.L., Field J., Herderich M.J. and Iland P.G., 2008. Relationships between berry size, berry phenolic composition and wine quality scores for Cabernet-Sauvignon (*Vitis vinifera* L.) from different pruning treatments and different vintages. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **14**, 191-202.
- Howell G.S., 2001. Sustainable grape productivity and the growth-yield relationship: a review. *Am. J. Enol. Vitic.*, **52**, 165-174.
- Hrazdina G., Parsons G.F. and Mattick L.R., 1984. Physiological and biochemical events during development and maturation of grape berries. *Am. J. Enol. Vitic.*, **35**, 220-227.
- Hunter J.J., 2000. Implications of seasonal canopy management and growth compensation in grapevine. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, **21**, 81-91.
- Intrieri C., Poni S., Rebucci B. and Magnanini E., 1997. Effects of canopy manipulations on whole-vine photosynthesis: results from pot and field experiments. *Vitis*, **36**, 167-173.
- Jackson D.I. and Lombard P.B., 1993. Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality – A review. *Am. J. Enol. Vitic.*, **44**, 409-429.
- Jensen J.S., Demiray S., Egebo M. and Meyer A.S., 2008. Prediction of wine color attributes from the phenolic profiles of red grapes (*Vitis vinifera*). *J. Agric. Food Chem.*, **56**, 1105-1115.
- Jones G.V. and Davis R.E., 2000. Climate influences on grapevine phenology, grape composition, and wine production and quality for Bordeaux, France. *Am. J. Enol. Vitic.*, **51**, 249-261.
- Jones G.V., White M.A., Cooper O.R. and Storchmann K., 2005. Climate change and global wine quality. *Climatic Change*, **73**, 319-343.
- Jordao A.M., Ricardo da Silva J.M. and Laureano O., 1998. Evolution of anthocyanins during grape maturation of two varieties (*Vitis vinifera* L.), Castelao Francês and Touriga Francesa. *Vitis*, **37**, 93-94.
- Kasimatis A.N., Vilas E.P. Jr., Swanson F.H. and Baranek P.P., 1975. A study of the variability of 'Thompson Seedless' berries for soluble solids and weight. *Am. J. Enol. Vitic.*, **26**, 37-42.
- Keller M., Smithyman R.P. and Mills L.J., 2008. Interactive effects of deficit irrigation and crop load on Cabernet Sauvignon in an arid climate. *Am. J. Enol. Vitic.*, **59**, 221-234.
- Kennedy J.A., Hayasaka Y., Vidal S., Waters E.J. and Jones G.P., 2001. Composition of grape skin proanthocyanidins at different stages of berry development. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 5348-5355.
- Kennedy J.A., Matthews M.A. and Waterhouse A.L., 2002. Effect of maturity and vine water status on grape skin and wine flavonoids. *Am. J. Enol. Vitic.*, **53**, 268-274.
- Kliewer W.M., 1965. Changes in the concentration of malates, tartrates, and total free acids in flowers and berries of *Vitis vinifera*. *Am. J. Enol. Vitic.*, **16**, 92-100.
- Kliewer W.M., 1970. Effect of day temperature and light intensity on coloration of *Vitis vinifera* L. grapes. *J. Am. Soc. Hortic. Sci.*, **95**, 693-697.
- Kliewer W.M., 1977. Influence of temperature, solar radiation and nitrogen on coloration and composition of Emperor grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, **28**, 96-103.
- Kliewer W.M. and Dokoozlian N.K., 2005. Leaf area/crop weight ratios of grapevines: influence on fruit composition and wine quality. *Am. J. Enol. Vitic.*, **56**, 170-181.
- Koundouras S., Marinos V., Gkoulioti A., Kotseridis Y. and Van Leeuwen C., 2006. Influence of vineyard location and vine water status on fruit maturation of nonirrigated cv. Agiorgitiko (*Vitis vinifera* L.). Effects on wine phenolic and aroma components. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 5077-5086.
- Main G., Morris J. and Striegler K., 2002. Rootstock effects on Chardonnay productivity, fruit, and wine composition. *Am. J. Enol. Vitic.*, **53**, 37-40.
- Mato I., Suárez-Luque S. and Huidobro J.F., 2005. A review of the analytical methods to determine organic acids in grape juices and wines. *Food Res. Int.*, **38**, 1175-1188.
- Matthews M.A. and Anderson M.M., 1988. Fruit ripening in *Vitis vinifera* L.: responses to seasonal water deficits. *Am. J. Enol. Vitic.*, **39**, 313-320.
- Matthews M.A. and Nuzzo V., 2007. Berry size and yield paradigms on grapes and wines quality. *Acta Hortic.*, **754**, 423-435.

- May P., 2000. From bud to berry, with special reference to inflorescence and bunch morphology in *Vitis vinifera* L. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **6**, 82-98.
- Mori K., Sugaya S. and Gemma H., 2004. Regulatory mechanism of anthocyanin biosynthesis in 'Kyoho' grape berries grown under different temperature conditions. *Environ. Control Biol.*, **42**, 21-30.
- Mori K., Goto-Yamamoto N., Kitayama M. and Hashizume K., 2007. Loss of anthocyanins in red wine grape under high temperature. *J. Exp. Bot.*, **58**, 1935-1945.
- Nadal M. and Arola L., 1995. Effects of limited irrigation on the composition of must and wine of Cabernet-Sauvignon under semi-arid conditions. *Vitis*, **34**, 151-154.
- Nadal M., Volschenk N. and Hunter J.J., 2004. Phenolic extraction during fermentation as affected by ripeness level of Syrah/R99 grapes. In : *Proceedings of the Joint International Conference on Viticultural Zoning*. Cape Town, South Africa, pp. 469-487.
- Nadal M. and Hunter J.J., 2007. Different wine styles as related to ripeness level of Syrah/R99 grapes. In : *Acta Intervitis-Interfructa, 8th International Symposium « Technology in Viticulture »*, Stuttgart, Germany.
- Nadal M., Mateos S. and Lampreave M., 2008. Influence de la topographie et du mésoclimat sur la composition des raisins et rendement dans le terroir de l'AOC Priorat. In : *VII Congrès International des Terroirs Viticoles*. Nyon, Switzerland, 2, pp. 590-595.
- Nadal M., 2010. Phenolic maturity in red grapes. In : *Methodologies and Results in Grapevine Research*, Delrot S., Medrano H., Or E., Bavaresco L. and Grando S. (eds.), pp. 389-411. Springer Science, Heidelberg, Germany.
- O.I.V., 1990. *Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins et des Moûts*. Office International de la Vigne et du Vin, Paris.
- Ojeda H., Deloire A., Carbonneau A., Ageorges A. and Romieu C., 1999. Berry development of grapevines : relations between the growth of berries and their DNA content indicate cell multiplication and enlargement. *Vitis*, **38**, 145-150.
- Ojeda H., Andary C., Kraeva E., Carbonneau A. and Deloire A., 2002. Influence of pre- and postveraison water deficit on synthesis and concentration of skin phenolic compounds during berry growth of *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz. *Am. J. Enol. Vitic.*, **53**, 261-267.
- Pagay V. and Cheng L., 2010. Variability in berry maturation of Concord and Cabernet franc in a cool climate. *Am. J. Enol. Vitic.*, **61**, 61-67.
- Pereira G.E., Gaudillere J.P., Van Leeuwen C., Hilbert G., Maucourt M., Deborde C., Moing A. and Rolin D., 2006. ¹H NMR metabolite fingerprints of grape berry : comparison of vintage and soil effects in Bordeaux grapevine growing areas. *Anal. Chim. Acta*, **563**, 346-352.
- Pérez-Magariño S. and González-San José M.L., 2004. Evolution of flavanols, anthocyanins, and their derivatives during the aging of red wines elaborated from grapes harvested at different stages of ripening. *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 1181-1189.
- Pirie A.J.G. and Mullins M.G., 1980. Concentration of phenolics in the skin of grape berries during fruit development and ripening. *Am. J. Enol. Vitic.*, **31**, 34-36.
- Poni S., Bernizzoni F., Civardi S. and Libelli N., 2009. Effects of pre-bloom leaf removal on growth of berry tissues and must composition in two red *Vitis vinifera* L. cultivars. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **15**, 185-193.
- Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A. and Dubourdieu D., 2000. *Handbook of Enology Volume 2. The chemistry of Wine : Stabilization and Treatments*. John Wiley & Sons Ltd.
- Ristic R. and Iland P.G., 2005. Relationships between seed and berry development of *Vitis vinifera* L. cv Shiraz : developmental changes in seed morphology and phenolic composition. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **11**, 43-58.
- Robinson S.P. and Davies C., 2000. Molecular biology of grape berry ripening. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **6**, 175-188.
- Roby G., Harbertson J.F., Adams D.A. and Matthews M.A., 2004. Berry size and vine water deficits as factors in winegrape composition : anthocyanins and tannins. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **10**, 100-107.
- Schultz H.R., 2000. Climate change and viticulture : a European perspective on climatology, carbon dioxide and UV-B effects. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **6**, 2-12.
- Schultz H.R., 2003. Differences in hydraulic architecture account for near-isohydric and anisohydric behaviour of two field-grown *Vitis vinifera* L. cultivars during drought. *Plant Cell Environ.*, **26**, 1393-1405.
- Smart R.E., 1985. Principles of grapevine canopy microclimate manipulation with implications for yield and quality. A review. *Am. J. Enol. Vitic.*, **36**, 230-239.
- Smart R. and Robinson M., 1991. *Sunlight into Wine : A Handbook for Winegrape Canopy Management*. Winetitles, Adelaide.
- Soil Survey Staff, 1990. *Keys to Soil Taxonomy*. Virginia : SMSS Technical Monograph No. 6, Blacksburg.

Maite EDO-ROCA *et al.*

- Soil Survey Staff, 1998. *Keys to Soil Taxonomy*, 6th edition. US Department of Agriculture, Soil Conservation Service: Washington, DC.
- Spayd S.E., Tarara J.M., Mee D.L. and Ferguson J.-C., 2002. Separation of sunlight and temperature effects on the composition of *Vitis vinifera* cv. Merlot berries. *Am. J. Enol. Vitic.*, **53**, 171-182.
- Tarter M.E. and Keuter S.E., 2005. Effect of rachis position on size and maturity of Cabernet Sauvignon berries. *Am. J. Enol. Vitic.*, **56**, 86-89.
- Tonietto J. and Carbonneau A., 2004. A multicriteria climatic classification system for grape-growing regions worldwide. *Agric. Forest Meteorol.*, **124**, 81-97.
- Van Leeuwen C., Friant P., Choné X., Tregoat O., Koundouras S. and Dubourdieu D., 2004. Influence of climate, soil, and cultivar on terroir. *Am. J. Enol. Vitic.*, **55**, 207-217.
- Van Leeuwen C. and Seguin G., 2006. The concept of terroir in viticulture. *J. Wine Res.*, **17**, 1-10.
- Vaudour E., 2002. The quality of grapes and wine in relation to geography: notions of terroir at various scales. *J. Wine Res.*, **13**, 117-142.
- Vivas de Gaujelac N., Nonier M.F., Guerra C. and Vivas N., 2001. Anthocyanin in grape skins during maturation of *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet sauvignon and Merlot noir from different Bordeaux terroirs. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **35**, 149-156.
- Webb L.B., Whetton P.H. and Barlow E.W.R., 2007. Modelled impact of future climate change on the phenology of winegrapes in Australia. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **13**, 165-175.
- Yamane T., Jeong S.T., Goto-Yamamoto N., Koshita Y. and Kobayashi S., 2006. Effects of temperature on anthocyanin biosynthesis in grape berry skins. *Am. J. Enol. Vitic.*, **57**, 54-59.

CAPÍTOL III. COMPOSICIÓ ANTOCIÀNICA DE BAIA I VI

“Anthocyanin composition in Carignan and Grenache grapes and wines as affected by plant vigor and bunch uniformity.”

Maite Edo-Roca, Montserrat Nadal, Antoni Sánchez-Ortiz i Míriam Lampreave.

Departament de Bioquímica i Biotecnologia, Facultat d'Enologia, Universitat Rovira i Virgili. Marcel·lí Domingo s/n 43007,
Tarragona, Catalonia, Spain

Acceptat a *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, (en premsa).

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

III.1. INTRODUCCIÓ

Els compostos fenòlics estan implicats en les propietats organolèptiques del vi, com ara l'astringència, l'estructura i el color (Gawell, 1998; Vidal *et al.* 2004; Cheynier *et al.* 2006). A més, hi ha diversos estudis que demostren l'interès biològic de les seves propietats antioxidants i efectes potencialment beneficiosos per a la salut humana (Rice-Evans *et al.* 1996; Shirkande, 2000; Mullen *et al.* 2002). Els raïms de varietats negres contenen grans quantitats de compostos antociànics a la pell, i algunes vegades a la polpa. Aquests antociànics són parcialment extrets durant la vinificació. L'espècie europea *Vitis vinifera* té cinc antociànics monoglucòsids i els seus corresponents derivats acilats (acetilats i p-cumarilats). La malvidina-3-*O*-glucòsid, és l'antocià més abundant en totes les varietats (Pomar *et al.* 2005), encara que en algunes hi predomina la peonidina-3-*O*-glucòsid (Mattivi *et al.* 2006, Ferrandino *et al.* 2012). L'evolució dels antociànics al llarg del verol i la maduració es correspon amb diferents activitats enzimàtiques a nivell cel·lular (Castellarín *et al.* 2011).

He *et al.* (2010) descriuen dues vies de síntesi antociànica a partir de la flavanona naringenina (Fig III.1):

- Una que genera l'antocianidina cianidina, a partir de l'acció de F3'H (flavonoid 3'-hidroxilasa), DFR (dihidroflavonol 4-reductasa) i ANS (antocianidina sintasa). A més, l'acció d'UFGT (UDP-glucosa:flavonoid-3-*O*-glucosiltransferasa) genera per la via de la cianidina, la cianidina-3-*O*-glucòsid i, finalment, la peonidina-3-*O*-glucòsid per acció de l'OMT (*O*-metiltransferasa).
- I una altra que genera l'antocianidina delfinidina a partir de l'acció de F3'5'H (flavonoid 3',5'-hidroxilasa), DFR i ANS. A partir de l'antocinidina delfinidina, l'UFGT sintetitza la delfinidina-3-*O*-glucòsid i l'acció de l'OMT genera la petunidina-3-*O*-glucòsid i la malvidina-3-*O*-glucòsid.

Al final de la maduració, hi poden haver aturades o fins i tot declivis de la concentració antociànica de no-acilats i increments dels derivats acilats (p-cumarilats i/o acetilats) (González-San José i Diez, 1992; Jordao *et al.* 1998, Ryan i Revilla, 2003).

L'acilació dels antociànics per l'acció de les aciltransferases (fet que implica l'esterificació del sucre amb un àcid, principalment l'àcid acètic o àcids fenòlics com el cumàric, el cafèic o el ferúlic), és un fenomen indispensable per al transport a través de la membrana del vacúol, lloc on els antociànics acilats s'emmagatzemen de manera eficient i on tenen preferència respecte als no-acilats (Mueller *et al.* 2000; Conn *et al.* 2003; Zhang *et al.* 2004).

El metabolisme dels antociànics en les baies pot ser modificat pel clima, el sòl, les pràctiques vitícoles i la seva interacció amb el genotip de la varietat (Jackson and Lombard, 1993; Downey *et al.* 2006), que implica variacions en l'expressió dels gens que codifiquen els diferents enzims implicats en la seva biosíntesi (Yamane *et al.* 2006). En relació a la maduració i composició fenòlica, un dels principals factors a tenir en compte és una correcta gestió de la canòpia (Kliwer *et al.* 1983; Ojeda *et al.* 2002; Colapietra i Alexander, 2006).

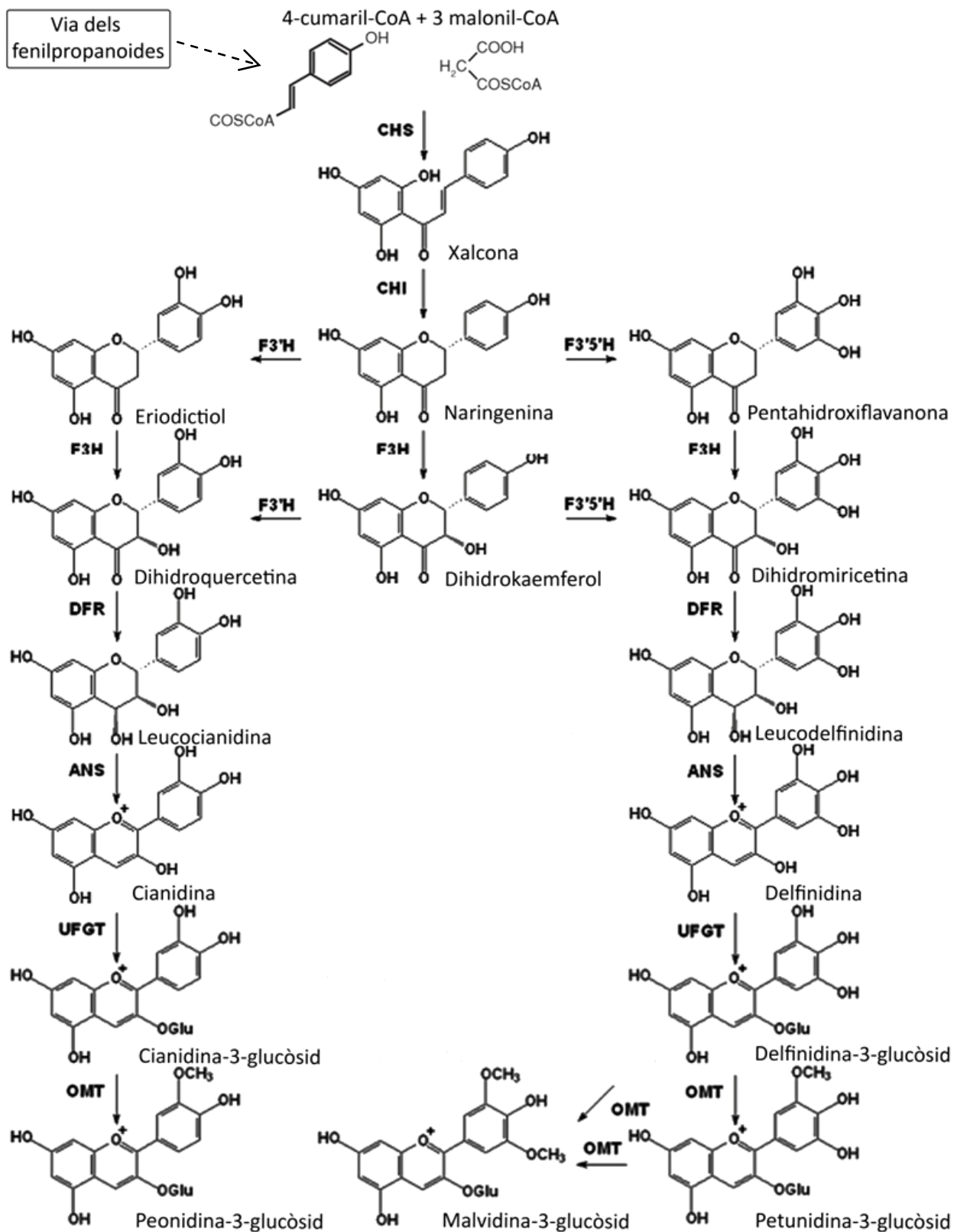


Figura III.1. Via de flavonoides que condueix a la biosíntesi d'antocians. (Adaptació de He *et al.* 2010).

El maneig de la canòpia modifica el creixement de la vinya i l'estructura de la vegetació, causant canvis d'exposició a la radiació solar i temperatura a la zona productiva del cep (Smart, 1985; Smart, 1987; Bergqvist *et al.* 2001):

- L'augment d'ombreig a nivell del raïm en canòpies denses provoca una reducció de l'activitat de l'enzim F3'5'H o, alternativament, incrementa l'activitat de F3'H, causant un augment de la concentració d'antocians dioxigenats: peonidina-3-O-glucòsid i cianidina-3-O-glucòsid (Downey *et al.* 2004; Ristic *et al.* 2007). Malgrat alguns autors, en condicions de clima més fred, com al nord d'Itàlia (Chorti *et al.* 2010) i al nord-est dels Estats Units (Tarara *et al.* 2008), trobin resultats contraris.
- La temperatura també és un factor implicat en l'alteració de la ruta biosintètica de formació de dioxigenats o trioxigenats (delfinidina-3-O-glucòsid, petunidina-3-O-glucòsid i malvidina-3-O-glucòsid). Segons Cohen *et al.* (2008), sota condicions de temperatures diürnes baixes, la proporció d'antocians dioxigenats augmentaria. Contràriament, Guidoni *et al.* (2008) feien referència a la sensibilitat de l'enzim F3'H a la temperatura per justificar l'elevada concentració de dioxigenats que assolía la varietat Nebbiolo els anys càlids front als frescals.

La combinació de la temperatura i de la radiació solar que arriba a la zona dels raïms d'un cep també altera la distribució d'antocians acilats i no-acilats, ja que les aciltransferases augmenten l'activitat amb la temperatura (Haselgrove *et al.* 2000; Spayd *et al.* 2002). Aquesta combinació és complexa perquè pot ser sinèrgica, si la temperatura és moderada, o bé antagònica, si la temperatura és extrema (Tarara *et al.* 2008). Downey *et al.* 2004 observaren que en condicions de temperatura moderada i d'ombreig, la proporció de p-cumarilats augmentava respecte als no-acilats i als acetilats. En canvi, si la temperatura era massa elevada la concentració total d'antocians disminuïa, degut a la degradació dels antocians no-acilats i acetilats que són menys estables que els p-cumarilats (Rodríguez-Sanoa *et al.* 1999). Aquesta disminució era més pronunciada a les baies ombrejades, fet que suggeria que com a resposta a la degradació d'antocians a altes temperatures, la biosíntesi dels antocians podia ser induïda per la radiació. És a dir, que hi hauria dos sistemes de regulació d'acumulació d'antocians:

- 1) Un sistema inicial i constitutiu, que generaria progressivament antocians durant el període de maduració.
- 2) Un sistema induït per la radiació rebuda.

Tanmateix, a les regions càlides, l'exposició perllongada dels raïms a la llum solar directa s'ha d'evitar per tal d'obtenir el màxim color de la baia. Les temperatures extremes són la principal causa de manca de color del raïm ja que provoquen un alentiment o una aturada de la síntesi antociànica (Spayd *et al.* 2002; Nadal i Lampreave, 2007; Chorti *et al.* 2010). Com és ben sabut, la temperatura òptima per a la síntesi d'antocians ronda els 30°C però per sobre dels 35°C s'inhibeix. Per tant, la modificació del microclima de la planta mitjançant el maneig de la canòpia, pot atenuar l'excessiva insolació i les altes temperatures que arriben al raïm i millorar el contingut d'antocians (Downey *et al.* 2003).

Per altra banda, canòpies denses poden provocar una maduració desigual de les baies de la part superior i inferior d'un mateix raïm. Aquesta heterogeneïtat pot originar variacions en la composició final de sucres, àcids, color i aromes del raïm (Kasimatis *et al.* 1975; Tarter i Keuter, 2005; Pagay i Cheng, 2010).

Determinar la data ideal de verema, quan la composició del raïm és l'òptima per a la producció d'un determinat estil de vi, no és una tasca senzilla ni pel viticultor ni per l'enòleg. De fet, és necessari avaluar la maduració de la polpa i de la pell per conèixer el potencial genètic propi de cada varietat de raïm. A les varietats negres, la qualitat del vi depèn de la correcta maduració de la pell i de les llavors de la baia i de la concentració i la natura dels seus compostos fenòlics. Autors com Amrani Joutei i Glories (1994) i Ribéreau-

Gayon *et al.* (2000), van proposar utilitzar com a eina per determinar la data de verema la concentració d'antocians, a més de l'índex de maduració de la polpa (quocient sucres/acidesa).

L'extracció dels antocians en el vi depèn, principalment, de la temperatura de fermentació, de la durada de la maceració de les pells (Sun *et al.* 2001; Pérez-Magariño and González-San José, 2004; Busse-Valverde *et al.* 2011) i de diverses tècniques enològiques, com per exemple l'addició d'enzims pectolítics (Amrani Joutei and Glories, 1995; Maier *et al.* 2008). Però, també depèn del tipus de molècula antocianica: els antocians no-acilats s'extreuen més fàcilment, en canvi, els acilats p-cumarilats s'extreuen en menor quantitat en el vi (Roggero *et al.* 1984; Mateus *et al.* 2001).

En relació a la cria, els compostos acilats milloren l'estabilitat del color del vi front als no-acilats. Al llarg del temps, el fenomen de la copigmentació (associació molecular entre antocians i altres molècules com flavonoides, alcaloides, aminoàcids, àcids orgànics, nucleòtids, polisacàrids o altres antocians en solució), contribueix al manteniment del color vermell i afavoreix la percepció dels tanins en boca, suavitzant l'astringència dels vins (Boulton, 2001; Brouillard *et al.* 2003; Wrolstad *et al.* 2005).

Aquest capítol III correspon a una ampliació de l'article titulat "Anthocyanin composition in Carignan and Grenache grapes and wines as affected by plant vigor and bunch uniformity", acceptat per a la seva publicació a la revista *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin* (pàg. 139-161). El principal objectiu fou avaluar cromatogràficament la composició i perfil dels antocians del raïm i del vi de les varietats Carinyena i Garnatxa, cultivades en un clima mediterrani i sota la influència del vigor del cep. Un segon objectiu, fou estudiar si la maduració de les parts distals d'un mateix raïm era homogènia. Les varietats Carinyena (Car) i Garnatxa (Gre) estaven cultivades en quatre terrers, dos de primerencs o de vigor feble (L-Car i L-Gre) i dos de tardans o de vigor alt (H-Car i H-Gre), situats tots a la DO Terra Alta. L'estudi es dugué a terme durant les anyades 2007 i 2008.

La metodologia emprada per dur a terme aquest treball s'especifica a l'apartat titulat Materials i mètodes experimentals i analítics d'aquesta tesi (pàg. 39-52).

III.2. RESULTATS I DISCUSSIÓ

III.2.1. Composició de la baia

Pel conjunt del raïm, les concentracions de sucres (Brix), acidesa (TA) i índex de fenols totals (IPT) presentaren diferències significatives entre els tractaments de vigor feble i alt, excepte l'IPT dels raïms de Car/2008 i Gre/2007 (Taula III.1). Les baies més petites, característiques dels ceps de vigor feble (L-Car i L-Gre), concentraren més Brix i més IPT, ambdues anyades. De fet, l'elevada concentració de sucres i el baix pes de les baies del tractament de vigor feble (L-Car i L-Gre) podrien ser atribuïts a la major exposició solar dels raïms en aquest tractament que en el de vigor alt.

Diversos autors han indicat la relació entre el menor volum de les baies i l'elevada concentració de sucres (Koundouras *et al.* 2006; Conde *et al.* 2007). D'altres, en canvi, associen l'augment de sucres de les baies més pesades a una major activitat fotosintètica d'aquestes (Matthews i Anderson, 1988; Santesteban i Royo, 2006). Reynolds *et al.* (1986) també trobaren concentracions més elevades de sòlids solubles en raïms ben exposats a la radiació solar.

La discrepància entre aquests estudis és deguda als múltiples factors (clima, sòl i tècniques culturals) que influeixen en la composició de la baia de cada regió vitícola.

Taula III.1. Característiques químiques del raïm sencer, i de la part superior (sup) i inferior (inf) del raïm, procedents de ceps de vigor feble (L) i alt (H) en verema

	Vigor del cep			Uniformitat del raïm		
	Brix	TA (g·L ⁻¹ tartàric)	IPT	Brix	TA (g·L ⁻¹ tartàric)	IPT
2007						
L-Car	21,8 (0,2)	7,2 (0,1)	50,2 (1,1)			
sup				21,9 (0,2) a	7,3 (0,1)	50,0 (2,1)
inf				21,5 (0,1) b	7,2 (0,1)	50,7 (0,8)
H-Car	21,3 (0,1)	5,8 (0,1)	44,3 (1,8)			
sup				20,3 (0,1) b	5,6 (0,1) b	44,0 (1,6)
inf				21,5 (0,0) a	5,8 (0,1) a	44,8 (2,3)
	*	*	*			
2008						
L-Car	23,8 (0,9)	7,7 (0,1)	49,9 (3,1)			
sup				23,4 (1,0)	7,7 (0,2)	48,9 (2,0)
inf				24,4 (0,7)	7,7 (0,2)	51,4 (4,7)
H-Car	22,5 (0,4)	6,8 (0,3)	44,6 (2,0)			
sup				22,3 (0,2)	7,0 (0,5)	45,0 (1,0)
inf				22,8 (1,0)	6,7 (0,3)	44,1 (4,1)
	*	*	NS			
2007						
L-Gre	26,0 (0,1)	4,9 (0,1)	53,4 (0,9)			
sup				26,2 (0,2) a	4,7 (0,1) b	54,4 (1,1)
inf				25,4 (0,4) b	5,3 (0,2) a	51,8 (0,5)
H-Gre	25,7 (0,1)	5,7 (0,1)	51,3 (0,8)			
sup				25,9 (0,1) a	5,7 (0,1)	52,2 (0,7)
inf				25,5 (0,1) b	5,8 (0,1)	49,1 (1,1)
	*	*	NS			
2008						
L-Gre	23,2 (0,1)	4,3 (0,4)	50,2 (1,9)			
sup				23,6 (0,2) a	4,1 (0,7)	50,8 (2,2)
inf				22,1 (0,1) b	4,7 (0,2)	49,1 (1,1)
H-Gre	22,0 (0,5)	5,7 (0,3)	44,2 (0,7)			
sup				22,6 (0,9)	5,6 (0,4)	44,9 (0,5)
inf				21,3 (1,4)	6,0 (0,2)	43,2 (1,2)
	*	*	*			

Mitjana i desviació estàndar. Anàlisi ANOVA i diferències significants entre parts distals d'acord amb el test de *Tukey* ($p \leq 0,05$) indicades amb diferents lletres (a, b). Diferències significants entre vigors d'acord amb el test de *Tukey* ($p \leq 0,05$) indicades amb (*). NS: no significant.

Pel que fa a les diferències entre la part superior i inferior del raïm (Taula III.1), els valors de Brix diferien en un rang de 0,4 (L-Car/2007) i 1,5 (L-Gre/2008) unitats entre les baies superiors i inferiors del raïm. En general, les baies superiors, maduraven millor en L-Car, mentre que les baies inferiors acumulaven més sucres en H-Car, encara que depenia de l'anyada. La Garnatxa acumulava més sucres a les baies superiors, independentment del vigor i l'anyada.

L'acidesa tendia a ser més elevada a les baies inferiors, significant en L-Gre/2007 i H-Car/2007. I l'IPT no presentà diferències significatives entre ambdues parts. Com a resultat, l'heterogeneïtat revelà ser més notable en el contingut de sucre que d'acidesa.

Entre els pocs treballs que tracten l'heterogeneïtat en la maduració de les baies d'un mateix raïm, destaca el de Kasimatis *et al.* (1975). Estudiant la varietat Thompson Seedless cultivada a Califòrnia, constataren una gradació decreixent del contingut de sucres des de la part superior del raïm fins a la inferior. Contràriament, als resultats del present estudi, Tarter i Keuter (2005), en una investigació també a Califòrnia amb Cabernet Sauvignon, trobaren que les baies de la part inferior del raïm assolien majors concentracions de sòlids solubles que les baies de la part superior. A més, l'heterogeneïtat en les baies de la part inferior era més elevada que en les de la superior. En vinyes cultivades en clima fred (New York), Pagay i Cheng (2010) observaren, en general, una major acumulació de sòlids solubles a la part inferior dels raïms de Concord i Cabernet Franc.

Per tant, l'estudi de la varietat i dels factors climàtics mereixen una atenció especial, ja que tenen un efecte notable sobre l'heterogeneïtat de la maduració de la baia.

III.2.2. Composició antociànica de la baia

Els resultats de la determinació d'antocians per cromatografia mostraren concentracions més elevades l'anyada més càlida i seca (2007), tant a Carinyena com a Garnatxa (Taules III.2a i III.2b). Normalment, situacions en què la vinya pateix estrès, afavoreixen la síntesi de compostos fenòlics (Sivilotti *et al.* 2005), tot i que, en climes càlids també poden observar-se respostes inverses. Ryan i Revilla (2003) en una regió càlida del centre d'Espanya, trobaren concentracions més elevades d'antocians l'anyada plujosa.

Taula III.2a. Concentració d'antocians no-acilats i acilats en baies de Carinyena i Garnatxa en verema, i composició antociànica percentual. Diferències estadístiques entre els tractaments de vigor feble (L) i alt (H)

	no-acilats (mg·kg ⁻¹)	acilats (mg·kg ⁻¹)	no-acilats (mg·baia ⁻¹)	acilats (mg·baia ⁻¹)
2007				
L-Car	529,4 (6,4) a	154,2 (2,3) a	0,83 (0,01) a	0,24 (0,01) b
H-Car	346,1 (13,6) b	139,1 (8,2) b	0,79 (0,04) b	0,32 (0,01) a
2008				
L-Car	410,7 (31,3) a	93,7 (3,7) b	0,82 (0,08) a	0,19 (0,01) b
H-Car	237,8 (3,7) b	102,3 (2,9) a	0,52 (0,01) b	0,22 (0,01) a
2007				
L-Gre	137,5 (39,8) b	23,9 (6,4)	0,24 (0,02) b	0,04 (0,01)
H-Gre	209,8 (13,3) a	26,7 (1,0)	0,41 (0,03) a	0,05 (3·10 ⁻³)
2008				
L-Gre	84,0 (1,8) b	9,1 (0,5) b	0,12 (0,01) b	0,01 (1·10 ⁻¹) b
H-Gre	145,3 (11,4) a	12,9 (2,2) a	0,28 (0,04) a	0,03 (0,01) a

Mitjana (mg·kg⁻¹; mg·baia⁻¹) i desviació estàndar. Anàlisi ANOVA i diferències significants d'acord amb el test de Tukey (p ≤0,05) indicades amb diferents lletres (a, b).

III.2.2.1. Vigor

Cada varietat acumulava antocians totals (sumatori de no-acilats i acilats) en funció del vigor. Les baies dels ceps febles de Carinyena (L-Car) acumularen més antocians que les dels vigorosos (H-Car), ambdues anyades. Contràriament, a Garnatxa, els raïms dels ceps vigorosos (H-Gre) assoliren concentracions més elevades d'antocians totals.

Taula III.2b. Concentració d'antocians no-acilats individuals en baies de Carinyena i Garnatxa en verema. Diferències estadístiques entre els tractaments de vigor feble (L) i alt (H)

	dp-glc	mv-glc	cy-glc	pt-glc	pn-glc
2007					
L-Car	85,5 (2,0) a	339,9 (2,3) a	5,8 (0,6) a	77,8 (2,1) a	20,4 (1,3) a
H-Car	55,7 (0,9) b	227,7 (9,9) b	3,2 (0,2) b	50,9 (2,8) b	8,6 (0,6) b
2008					
L-Car	6,7 (0,2) a	350,4 (30,9) a	4,8 (0,1) a	26,6 (0,7) a	22,3 (0,7) a
H-Car	5,0 (0,1) b	210,3 (3,5) b	1,7 (0,1) b	11,1 (0,1) b	9,8 (0,1) b
2007					
L-Gre	8,0 (3,1)	106,7 (30,0) b	1,6 (0,4) b	10,3 (4,3) b	10,9 (3,7) b
H-Gre	12,5 (0,9)	157,9 (10,2) a	2,8 (0,4) a	18,1 (1,3) a	18,2 (1,0) a
2008					
L-Gre	0,7 (0,1)	67,7 (1,6) b	0,3 (0,0) a	4,6 (0,2) b	10,8 (0,1) b
H-Gre	0,7 (0,1)	122,1 (10,7) a	0,2 (0,1) b	5,7 (0,4) a	16,5 (0,3) a

Mitjana ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) i desviació estàndar. Abreviacions: dp-glc: delfinidina-3-O-monoglucòsid; mv-glc: malvidina-3-O-monoglucòsid; cy-glc: cianidina-3-O-monoglucòsid; pt-glc: petunidina-3-O-monoglucòsid; pn-glc: peonidina-3-O-monoglucòsid. Anàlisi ANOVA i diferències significants d'acord amb el test de Tukey ($p \leq 0,05$) indicades amb diferents lletres (a, b).

Examinant els resultats de cada varietat per separat:

Carinyena

Els raïms de Carinyena de vigor feble (L-Car) acumulen més antocians que els de vigor alt (H-Car) ambdues anyades, considerant $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i també $\text{mg}\cdot\text{baia}^{-1}$ (Taula III.2a i III.2b). El quocient pell/polpa corroborà que la síntesi antociànica estava beneficiada en baies de tractament de vigor feble (L-Car), les quals eren més petites que les de vigor alt (H-Car).

A més, la llum i la temperatura que rebien els ceps de vegetació menys densa de Carinyena tenien un efecte favorable sobre la síntesi i l'acumulació d'antocians, doncs com s'ha mencionat en el capítol I, la major densitat de vegetació dels ceps de vigor alt es reflectí en la major quantitat de radiació interceptada per la canòpia, que mostrà una diferència de l'11% en la radiació rebuda en el pla damunt dels raïms (70% a L-Car vs. 59% a H-Car), i una diferència del 13% en la radiació rebuda en el pla sota dels raïms (39% a L-Car vs. 26% a H-Car) (Taula I.9). De fet, autors com Smart (1985), Bergqvist *et al.* (2001) i Spayd *et al.* (2002) afirmaren que les baies exposades a la radiació solar contenien nivells més elevats de sòlids solubles i d'antocians. Referent al portaempelt, encara que el 110R és conegut per afavorir el vigor del cep (Williams, 2010), els ceps H-Car/41B cultivats en sòls més profunds mostraven un major desenvolupament de la canòpia que els ceps L-Car/110R. Aquest fet, juntament amb la baixa capacitat de retenció d'aigua del sòl, suggerien un possible efecte del portaempelt sobre el contingut antociànic.

Referent als antocians acilats, la Carinyena responia en funció de l'anyada i el vigor (Taula III.2a). Les més elevades concentracions ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) s'assolien en L-Car/2007 i també en H-Car/2008, mentre que la concentració d'acilats per baia ($\text{mg}\cdot\text{baia}^{-1}$) fou significativament alt en H-Car ambdues anyades. La separació dels resultats d'antocians acilats en acetilats i p-cumarilats en l'anàlisi del 2008, mostrà una concentració més gran de p-cumarilats que, a més, era més elevada en ceps de vigor alt ($85,1\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en H-Car/2008 vs $71,9\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ en L-Car/2008) (dades no mostrades).

Examinant els antocians no-acilats individuals a Carinyena; el vigor feble afavoria més la síntesi dels glucòsids trioxigenats (mv-glc, pt-glc i dp-glc) i dioxigenats (cy-glc i pn-glc) que el vigor alt, tant l'any càlid (2007) com el temperat (2008) (Taula III.2b). Tanmateix, la síntesi de trioxigenats estava clarament

afavorida respecte la dels dioxigenats l'any càlid, doncs s'assoleixen concentracions més elevades de mv-glc, pt-glc i dp-glc que de cy-glc i pn-glc. Mentre que a l'any temperat, les més afavorides foren la mv-glc, la pt-glc i la pn-glc.

Els treballs que tracten la influència dels factors temperatura i ombreig de la canòpia sobre l'alteració de la síntesi dels antocians trioxigenats i dioxigenats, donen resultats diferents segons la varietat i la zona vitícola estudiades. Per exemple Downey *et al.* (2004) i Ristic *et al.* (2007) constataren un efecte positiu vers la síntesi de dioxigenats (cy-glc i pn-glc) en raïms de Shiraz situats a l'ombra de la canòpia, mentre que l'acumulació dels no-acilats trioxigenats disminuïa.

Garnatxa

La Garnatxa mostrà una concentració d'antocians ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) més elevada en raïms de ceps de vigor alt (H-Gre) respecte als de vigor feble (L-Gre) (Taula III.2a i III.2b). Els resultats d'antocians per baia ($\text{mg}\cdot\text{baia}^{-1}$) revelaren la mateixa importància entre tractaments (Taula III.2.a). És a dir que la mida de la baia en Garnatxa no mostrava cap influència sobre el contingut d'antocians.

Pel que fa al portaempelt, H-Gre/41B creix millor en sòls franc llimosos que L-Gre/110R en sòls franc sorrencs amb menys subministrament d'aigua. No obstant, Ezzahouani i Williams (1995) no van trobar diferències significatives entre els portaempelts 41B i 110R quan creixen a la mateixa vinya, comparant els rendiments i la composició del most. Això vol dir que les característiques del portaempelt i del sòl podrien tenir un efecte conjunt en el contingut d'antocians. Per tant, el vigor equilibrat de les vinyes H-Gre té un efecte positiu sobre la qualitat de la Garnatxa. A més, com ja s'ha comentat al capítol I, malgrat l'àrea foliar era major en ceps de vigor alt que feble (Taula I.7 i I.8), l'obertura de la part central dels ceps formats en vas implicava que la radiació que arribava al nivell superior dels raïms fos similar en ambdós tractaments de vigor (Taula I.9, Fig I.10). No obstant, al nivell de sota dels raïms, els ceps de vigor feble (L-Gre) rebien un 11% més de radiació que els de vigor alt (H-Gre).

La menor síntesi d'antocians a les baies de vigor feble, podria estar causada per una depressió general de la planta que inhibiria el metabolisme secundari. La Garnatxa és una varietat isohídrica força resistent a la sequera (Schultz, 2003). El menor pes de les baies del tractament de vigor feble (25% menys que en vigor alt) podria ser conseqüència del reequilibri hídric realitzat per la planta i repercutir negativament a la síntesi d'antocians. Aquests resultats indicarien la major sensibilitat de la Garnatxa a temperatures elevades en ceps de vigor feble (L-Gre).

Pel que fa a la concentració dels compostos acilats de la Garnatxa, no s'observaren diferències significatives entre els tractaments de vigor l'any càlid (Taula III.2a). L'anyada temperada, la concentració d'acilats ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; $\text{mg}\cdot\text{baia}^{-1}$) fou significativament més elevada en raïms de ceps de vigor alt (H-Gre/2008).

L'efecte positiu de l'ombreig en la síntesi de glucòsids acilats és generalitzat (Haselgrove *et al.* 2000; Downey *et al.* 2006; Tarara *et al.* 2008). En el present estudi, realitzat en vinyets de la regió mediterrània càlida, també s'evidencia l'efecte conjunt del vigor i de les temperatures com a factor favorable a la síntesi d'acilats. És a dir, tant a Carinyena com a Garnatxa, les elevades concentracions de glucòsids acilats estan associades als tractaments de vigor alt (H-Car i H-Gre), malgrat en el perfil antociànic de la Garnatxa no sigui tan evident com en el de la Carinyena (Taula III.3).

Tocant a la síntesi d'antocians no-acilats individuals, la mv-glc i la pn-glc foren acumulades principalment en baies del tractament de vigor alt (H-Gre) l'anyada càlida i la temperada (Taula III.2b). Tanmateix, l'any temperat, independentment del vigor, l'acumulació de glucòsids no-acilats a la verema va disminuir, malgrat la mv-glc i la pn-glc continuaven sent les més abundants. Altrament, Cortell i Kenedy (2006) i Cortell *et al.* (2007) amb Pinot noir (similar a la Garnatxa en termes de poc color) revelaven que les canòpies amb més exposició a la radiació solar afavorien la síntesi d'antocians a les baies, i que la

composició antociànica a les baies ombrejades estava desplaçada cap als glucòsids dioxigenats. Per altra banda, Chorti *et al.* (2010) observaren una disminució de dioxigenats i un augment de trioxigenats en raïms de Nebbiolo localitzats a l'ombra. Altres estudis com el de Guidoni *et al.* (2008) amb Nebbiolo, fan referència a la sensibilitat de l'enzim F3'H a la temperatura per justificar les altes concentracions de glucòsids dioxigenats l'anyada càlida comparat amb l'anyada fresca.

III.2.2.1.1. Perfil antociànic de la baia

Comparant les quantitats relatives dels diferents antocians, el perfil antociànic fou diferent en funció de la varietat, l'anyada, el vigor i la natura del compost. (Taula III.3).

En ambdues varietats i considerant la relació entre els glucòsids no-acilats, la mv-glc presentà la més alta contribució, especialment l'anyada temperada.

Taula III.3. Composició antociànica percentual en baia de Carinyena i Garnatxa en els tractaments de vigor feble (L) i alt (H)

	% no-acilats	% acilats	% respecte no-acilats				
			dp-glc	mv-glc	cy-glc	pt-glc	pn-glc
2007							
L-Car	77	23	16	64	1	14	4
H-Car	71	29	16	66	<1	15	2
2008							
L-Car	81	19	2	85	1	6	5
H-Car	70	30	2	88	<1	5	4
2007							
L-Gre	85	15	6	78	<1	7	8
H-Gre	89	11	6	75	1	9	9
2008							
L-Gre	90	10	<1	80	<1	5	13
H-Gre	92	8	<1	84	<1	4	11

Les dades ibèriques existents obtingudes en vinyets de clima mediterrani càlid, indiquen que l'efecte anyada influencia poc el perfil antociànic (Arozarena *et al.* 2002). En canvi, les quantitats relatives dels antocians no-acilats i acilats de les varietats Carinyena i Garnatxa cultivades a la Terra Alta, presentaren variacions de fins a l'11% sota l'efecte del vigor i del 5% sota el de l'anyada (Taula III.3). Variacions que són més àmplies si es tenen en compte els antocians no-acilats individuals entre anyades. Fet que fa de l'ús del perfil antociànic una eina dubtosa per diferenciar varietats (com un *fingerprint*).

Per tant, es confirma que la composició antociànica és funció de la varietat, l'àrea de cultiu i les condicions ambientals.

III.2.2.2. Uniformitat de la maduració del raïm

Com s'observava en els diferents tractaments de vigor i anyades, els resultats sobre l'acumulació dels antocians de les parts distals d'un mateix raïm de Carinyena també mostraren certa heterogeneïtat (baies superiors vs.inferiors) (Taules III.4a i III.4b). La concentració d'antocians no-acilats fou més elevada a les baies superiors l'anyada càlida (2007), contràriament a l'anyada temperada (2008). Quant als antocians no-acilats acumulats per baia, es trobaren diferències significatives en el mateix sentit, però només a H-Car. En ambdues anyades, les baies inferiors tendien a assolir més concentració de compostos acilats ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),

encara que l'anàlisi estadística revelava un menor nombre de diferències entre les baies superiors i inferiors quan es considerava l'acumulació per baia ($\text{mg}\cdot\text{baia}^{-1}$). Contrari a la Carinyena, la síntesi d'antocians dels raïms de la Garnatxa va ser bastant uniforme. Només es trobaren diferències significatives en el tractament de vigor feble (L-Gre), les dues anyades. L'acumulació de no-acilats fou més elevada a les baies superiors el 2007 i a les baies inferiors el 2008. El mateix patró fou observat als antocians acilats, malgrat no diferien estadísticament.

Pel que fa als antocians no-acilats individuals, hi havia poques diferències estadísticament significatives entre les parts distals d'un mateix raïm en ambdues varietats. (Taula III.4a.). De fet, només H-Car mostrava una heterogeneïtat notable l'any temperat. Tanmateix, la mv-glc tendia a assolir concentracions més elevades a les baies superiors l'any càlid i a les baies inferiors l'any temperat, independentment del vigor.

A partir d'aquests resultats s'extreu que la uniformitat en l'acumulació d'antocians d'un mateix raïm depèn de la varietat, així com també que cada varietat mostra un comportament diferent en funció del vigor i de l'anyada.

Taula III.4a. Concentració d'antocians no-acilats i acilats en baies de Carinyena i Garnatxa en verema. Diferències estadístiques entre les parts superior (sup) i inferior (inf)

	no-acilats ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	acilats ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	no-acilats ($\text{mg}\cdot\text{baia}^{-1}$)	acilats ($\text{mg}\cdot\text{baia}^{-1}$)
2007				
L-Car				
sup	547,5 (8,9) a	146,6 (5,1) b	0,84 (0,02)	0,23 (0,01) b
inf	501,0 (12,0) b	167,1 (11,6) a	0,80 (0,06)	0,27 (0,03) a
H-Car				
sup	350,8 (12,9) a	133,1 (2,6)	0,85 (0,09) a	0,32 (0,04)
inf	317,9 (16,2) b	140,5 (18,2)	0,68 (0,05) b	0,30 (0,04)
2008				
L-Car				
sup	381,6 (16,9) b	88,3 (4,1) b	0,78 (0,02)	0,18 (0,01)
inf	452,7 (52,1) a	101,5 (3,1) a	0,89 (0,16)	0,20 (0,02)
H-Car				
sup	215,7 (1,9) b	95,5 (3,7) b	0,48 (0,01) b	0,21 (0,01) b
inf	273,0 (12,4) a	113,2 (1,7) a	0,59 (0,03) a	0,24 ($3\cdot 10^{-3}$) a
2007				
L-Gre				
sup	164,6 (26,4) a	29,3 (10,4)	0,26 (0,03) a	0,05 (0,01)
inf	128,2 (10,5) b	26,0 (2,1)	0,19 (0,02) b	0,04 ($3\cdot 10^{-3}$)
H-Gre				
sup	214,6 (19,2)	26,5 (1,5)	0,42 (0,04)	0,05 ($5\cdot 10^{-3}$)
inf	192,5 (6,7)	26,1 (1,5)	0,41 (0,03)	0,06 ($1\cdot 10^{-3}$)
2008				
L-Gre				
sup	73,1 (5,7) b	8,2 (0,9) b	0,11 (0,02) b	0,01 ($2\cdot 10^{-3}$)
inf	106,8 (6,2) a	10,9 (0,4) a	0,15 (0,01) a	0,02 ($1\cdot 10^{-3}$)
H-Gre				
sup	138,3 (26,9)	11,6 (3,6)	0,26 (0,06)	0,02 (0,01)
inf	154,5 (9,1)	14,6 (0,3)	0,31 (0,01)	0,03 ($3\cdot 10^{-3}$)

Mitjana ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; $\text{mg}\cdot\text{baia}^{-1}$) i desviació estàndar. Anàlisi ANOVA i diferències significants d'acord amb el test de Tukey ($p \leq 0,05$) indicades amb diferents lletres (a, b).

Taula III.4b. Concentració d'antocians no-acilats individuals en baies de Carinyena i Garnatxa en verema. Diferències estadístiques entre les parts superior (sup) i inferior (inf)

	dp-glc	mv-glc	cy-glc	pt-glc	pn-glc
2007					
L-Car					
sup	90,0 (3,0) a	349,3 (5,0) a	6,3 (0,6)	80,7 (2,2) a	21,4 (1,0)
inf	78,3 (1,7) b	325,3 (4,6) b	5,1 (0,5)	73,4 (2,8) b	18,9 (2,5)
H-Car					
sup	56,7 (0,9) a	229,8 (9,3)	3,3 (0,3)	52,4 (2,2)	8,6 (0,6)
inf	50,7 (1,6) b	210,7 (11,1)	2,9 (0,4)	45,4 (4,1)	8,1 (0,6)
2008					
L-Car					
sup	6,7 (0,30)	321,2 (16,2)	4,8 (0,1)	26,2 (0,8)	22,7 (0,9)
inf	6,6 (0,1)	392,7 (52,1)	4,8 (4·10 ⁻²)	27,0 (0,6)	21,6 (0,7)
H-Car					
sup	4,9 (0,0)	189,6 (1,9) b	1,8 (2·10 ⁻²) a	10,5 (2·10 ⁻²) b	8,9 (0,0) b
inf	5,1 (0,2)	243,2 (12,0) a	1,4 (3·10 ⁻²) b	12,1 (0,3) a	11,2 (0,1) a
2007					
L-Gre					
sup	10,3 (3,6)	126,7 (18,6)	2,0 (0,3)	12,7 (4,8)	12,8 (2,8)
inf	5,2 (0,3)	102,5 (10,3)	1,3 (0,4)	8,5 (0,7)	10,7 (0,4)
H-Gre					
sup	13,3 (1,4) a	160,4 (14,5)	3,2 (0,7)	18,9 (2,0) a	18,8 (1,4)
inf	10,8 (0,4) b	147,3 (5,0)	2,1 (0,1)	15,8 (0,6) b	16,4 (1,0)
2008					
L-Gre					
sup	0,7 (0,1)	56,4 (5,1) b	0,4 (1·10 ⁻²)	4,7 (0,4)	10,9 (0,1)
inf	0,7 (1·10 ⁻²)	91,2 (5,8) a	ND	4,4 (0,1)	10,5 (0,4)
H-Gre					
sup	0,7 (0,2)	113,5 (24,3)	0,2 (0,1)	5,9 (1,0)	18,0 (1,4) a
inf	0,7 (0,1)	133,5 (7,2)	0,1 (1·10 ⁻²)	5,6 (0,5)	14,5 (1,3) b

Mitjana (mg·kg⁻¹) i desviació estàndar. Abreviacions: dp-glc: delfinidina-3-O-monoglucòsid; mv-glc: malvidina-3-O-monoglucòsid; cy-glc: cianidina-3-O-monoglucòsid; pt-glc: petunidina-3-O-monoglucòsid; pn-glc: peonidina-3-O-monoglucòsid. Anàlisi ANOVA i diferències significants d'acord amb el test de Tukey (p ≤ 0,05) indicades amb diferents lletres (a, b). ND: no detectat.

III.2.3. Composició del vi

L'anàlisi estadística dels resultats de composició química dels vins revelà lleugeres diferències entre els tractaments de vigor feble i alt (Taula III.5).

De manera general, l'anyada temperada (2008) s'observaren diferències entre els vins procedents de les parcel·les de vigor feble i alt, mostrant una disminució significativa de compostos fenòlics (IPT) en els tractaments de vigor alt (H-Car/2008 i H-Gre/2008). A més, H-Gre/2008 donà lloc a vins amb menys grau alcohòlic que L-Gre/2008, i el nivell d'acidesa es va reduir als vins de L-Gre/2007 comparat amb els vins de H-Gre/2007.

Si es comparen ambdues anyades, el grau alcohòlic dels vins de Garnatxa només fou menor a H-Gre/2008, evidenciant una manca de maduració dels raïms l'any temperat (2008). Cal remarcar, que el mateix any la data de verema de Carinyena es retardà dues setmanes respecte a l'any càlid (2007) i, en perllongar-se la

maduració dels raïms (en absència de pluges durant les darreres setmanes de la maduració), s'assolí un grau alcohòlic més elevat que l'any càlid i sec (2007).

Taula III.5. Característiques químiques dels vins de Carinyena i Garnatxa segons els tractaments de vigor feble (L) i alt (H)

	vol alc (%)	TA(g·L ⁻¹ tartàric)	pH	IPT
2007				
L-Car	11,8 (1,0)	5,7 (0,2)	3,3 (0,1)	24,1 (3,6)
H-Car	11,9 (0,4)	5,4 (0,3)	3,3 (0,1)	23,5 (3,8)
2008				
L-Car	14,3 (0,6)	5,6 (0,3)	3,1 (0,1) b	48,0 (2,7) a
H-Car	14,1 (0,1)	5,2 (0,2)	3,4 (0,1) a	41,4 (1,1) b
2007				
L-Gre	15,1 (0,9)	4,4 (0,4) b	3,6 (0,1)	29,8 (10,8)
H-Gre	14,0 (1,4)	5,4 (0,3) a	3,4 (0,1)	28,0 (6,2)
2008				
L-Gre	15,1 (0,3) a	5,4 (0,3)	3,6 (0,1)	35,7 (1,3) a
H-Gre	13,0 (0,4) b	5,9 (0,4)	3,4 (0,1)	28,9 (2,4) b

Mitjana i desviació estàndar. Anàlisi ANOVA i diferències significants d'acord amb el test de Tukey ($p \leq 0,05$) indicades amb (*). NS: no significat.

III.2.4. Composició antociànica dels vins

Els vins de Carinyena i Garnatxa mostraren les concentracions més elevades d'antocians l'anyada seca i càlida/2007 (Taula III.6), de la mateixa manera que passava amb els raïms (Taula III.2a).

La natura de l'antocià i la procedència del raïm condueixen a la variabilitat en les ràtios d'extracció (dades no mostrades) i, conseqüentment, el perfil antociànic dels vins (Taula III.9) varia respecte al dels raïms (Taula III.3). De Villiers *et al.* (2004) trobaren que els glucòsids no-acilats eren els més fàcilment extraïbles, seguits dels acilats i, finalment, dels derivats p-cumarilats, que són els antocians més difícils d'extreure del raïm cap al vi. En aquest estudi, els compostos no-acilats també s'extragueren més que els acilats.

III.2.4.1. Vigor

D'acord amb el vigor del cep, els vins també mostraven un menor nombre de diferències estadísticament significatives de concentració antociànica que els raïms (Taula III.6).

Taula III.6. Concentració antociànica dels vins de Carinyena i Garnatxa en els tractaments de vigor feble (L) i alt (H)

	no-acilats	acilats		no-acilats	acilats
2007			2007		
L-Car	177,3 (47,7)	46,3 (8,5)	L-Gre	102,2 (18,9)	12,5 (1,3)
H-Car	197,4 (24,8)	50,3 (10,1)	H-Gre	91,8 (3,6)	10,1 (1,8)
2008			2008		
L-Car	238,2 (12,1) a	9,5 (0,2) a	L-Gre	73,7 (24,7)	2,4 (0,4) b
H-Car	175,5 (17,6) b	4,1 (0,6) b	H-Gre	84,8 (2,1)	3,8 (0,4) a

Mitjana (mg·L⁻¹) i desviació estàndar. Anàlisi ANOVA i diferències significants d'acord amb el test de Tukey ($p \leq 0,05$) indicades amb diferents lletres (a, b).

Els vins de Carinyena només presentaren diferències significatives entre tractaments de vigor l'anyada 2008, amb les concentracions més elevades d'antocians no-acilats i acilats als vins de vigor feble (L-Car/2008).

Els vins de Garnatxa, no mostraren diferències en la concentració de no-acilats. Els glucòsids acilats, malgrat presentaren concentracions més elevades l'anyada càlida, només diferiren estadísticament entre vigors l'any temperat (2008), mostrant continguts lleugerament més elevats en el tractament de vigor alt (H-Gre/2008).

III.2.4.1.2 Perfil antociànic del vi

Mentre el vigor no originà grans variacions percentuals d'antocians en el vi, l'anyada sí que provocà diferències notables (Taula III.7). L'any temperat la quantitat relativa d'antocians acilats disminuï respecte l'any càlid, especialment a Carinyena.

Dades sobre la composició antociànica de les mateixes varietats analitzades per altres autors, mostren un perfil amb percentatges d'acilats sensiblement menors dels obtinguts a la zona mediterrània del present estudi l'any càlid. En vins de Carinyena procedents de Madrid, les proporcions antociàniques relatives eren d'un 92% de no-acilats i d'un 8% d'acilats (García-Beneytez *et al.* 2002); i en vins procedents del nord-est d'Espanya, d'un 89% de no-acilats i d'un 11% d'acilats (Arozarena *et al.* 2000).

De manera similar, els resultats del perfil antociànic de vins de Garnatxa procedents de Madrid (Revilla *et al.* 2001) i del nord-est d'Espanya (Arozarena *et al.* 2000) també mostraren percentatges d'acilats menors (93% no-acilats i 7% acilats; i 95% no-acilats i 5% acilats, respectivament).

Taula III.7. Composició antociànica percentual en vins de Carinyena i Garnatxa en els tractaments de vigor feble (L) i alt (H)

			% respecte no-acilats				
	% no-acilats	% acilats	dp-glc	mv-glc	cy-glc	pt-glc	pn-glc
2007							
L-Car	79	21	5	80	<1	13	2
H-Car	82	18	6	80	<1	12	1
2008							
L-Car	96	4	1	87	<1	6	5
H-Car	98	2	<1	90	<1	5	4
2007							
L-Gre	89	11	3	85	2	6	4
H-Gre	90	10	2	86	1	7	3
2008							
L-Gre	97	3	<1	90	nd	4	5
H-Gre	96	4	<1	90	nd	4	5

Segons diversos autors (Boulton, 2001; Pérez-Magariño i González-San José, 2004; Darías-Martín *et al.* 2007), la presència d'antocians acilats, per la seva participació en processos de copigmentació, contribueix positivament a l'estabilitat del color del vi.

III.2.4.2. Uniformitat

La composició dels vins, tant de Carinyena com de Garnatxa, procedents de les parts superior i inferior del raïms, no presentaren diferències significatives (dades no mostrades). Només s'observà certa heterogeneïtat en la concentració antociànica (Taula III.8).

A Carinyena, la concentració de glucòsids acilats de la part inferior fou més elevada però només en el tractament de vigor feble i les dues anyades (L-Car/2007 i L-Car/2008). La part superior tenia concentracions significativament més elevades d'antocians acilats i no-acilats en el tractament de vigor alt i l'anyada temperada (H-Car/2008).

A Garnatxa, la concentració de glucòsids acilats de la part inferior fou significativament més elevada, tant en el tractament feble com el vigorós i només l'anyada temperada (L-Gre/2008 i H-Gre/2008). La part superior mostrà concentracions d'antocians no-acilats més elevades només en el tractament de vigor alt i ambdues anyades (H-Gre/2007 i H-Gre/2008).

Resumint, la composició antociànica del vi mostra certa heterogeneïtat, més evident l'any temperat que el càlid i més en condicions de vigor alt que feble. Tanmateix, aquesta variabilitat és menor en els vins que en els raïms.

Taula III.8. Concentració antociànica en vins de les parts superior (sup) i inferior (inf) dels raïms de Carinyena i Garnatxa

	no-acilats	acilats		no-acilats	acilats
2007			2007		
L-Car			L-Gre		
sup	184,7 (48,2)	35,9 (5,9) b	sup	108,0 (16,1)	12,7 (1,3)
inf	165,7 (52,6)	63,6 (14,3) a	inf	90,9 (32,9)	12,2 (1,6)
H-Car			H-Gre		
sup	206,2 (18,0)	52,4 (12,1)	sup	99,2 (7,0) a	10,1 (3,7)
inf	171,2 (40,7)	43,8 (8,3)	inf	76,4 (3,6) b	9,8 (2,3)
2008			2008		
L-Car			L-Gre		
sup	254,0 (24,0)	6,7 (2,1) b	sup	69,1 (24,1)	1,5 (0,3) b
inf	215,4 (64,1)	13,6 (2,6) a	inf	83,3 (25,9)	4,3 (0,4) a
H-Car			H-Gre		
sup	221,1 (0,8) a	5,0 (0,3) a	sup	104,8 (6,6) a	3,4 (0,3) b
inf	102,9 (46,8) b	2,7 (1,2) b	inf	58,2 (3,8) b	4,2 (0,5) a

Mitjana ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) i desviació estàndar. Anàlisi ANOVA i diferències significants entre les parts distals d'acord amb el test de Tukey ($p \leq 0,05$) indicades amb diferents lletres (a, b).

III.3. CONCLUSIONS

L'anyada i el vigor afecten de manera notable la composició antociànica dels raïms i els vins de Carinyena i Garnatxa. La síntesi i acumulació d'antocians està afavorida l'anyada càlida. No obstant, la resposta és diferent per ambdues varietats depenent del vigor de la planta. La Carinyena acumula més antocians en els ceps de vigor feble, mentre que la Garnatxa ho fa en els de vigor alt. El vigor feble dels ceps de Garnatxa, conjuntament amb les altes temperatures dels anys càlids i secs (com acostuma a passar en clima Mediterrani) provoca, probablement, un alentiment del metabolisme secundari del raïm.

Per altra banda, la Carinyena està més afectada pel portaempelt i la mida de la baia que la Garnatxa. S'observa una interacció entre el portaempelt i la capacitat de retenció hídrica del sòl: el portaempelt 110R en sòls poc profunds afavoreix la síntesi d'antocians a les baies de Carinyena, mentre que el 41B afavoreix la Garnatxa. Tanmateix, les diferències observades gairebé desapareixen al vi; només els vins de L-Car assolien més contingut antociànic que els vins de H-Car el 2008.

Les quantitats relatives dels antocians no-acilats i acilats de Carinyena i Garnatxa varien sota l'efecte de l'anyada i del vigor. No obstant, els antocians no-acilats individuals mostren un perfil antociànic més variable amb l'anyada que amb el vigor. Per tant, s'ha d'anar en compte amb l'ús del perfil antociànic com a eina per a la diferenciació varietal.

L'heterogeneïtat del raïm revela una tendència a acumular antocians acilats a les baies inferiors, més pronunciat a la Carinyena que a la Garnatxa. El contingut de sucres i d'antocians dins un mateix raïm depèn de la varietat així com també del vigor i l'anyada. La Garnatxa madura més uniformement que la Carinyena, mostrant diferències només en ceps de vigor feble. A més, les baies superiors assoleixen més concentració antociànica que les inferiors el 2007, oposadament al 2008. És a dir que la maduració de la Carinyena és menys predictable; les condicions càlides i/o una maduració més prolongada poden millorar la concentració de sucres i d'antocians. En els vins obtinguts de les parts superiors i els de les parts inferiors, aquesta variabilitat pràcticament desapareix l'any càlid. Tanmateix, l'any temperat encara es revela una certa heterogeneïtat, que afecta més al tractament de vigor alt que al feble.

El present estudi proporciona diferents actuacions per a cada varietat: la Garnatxa està molt més influïda pel vigor, estant l'acumulació antociànica afavorida als ceps equilibrats de vigor alt, mentre que el contingut antociànic de la Carinyena varia sota l'efecte combinat del vigor, el portaempelt, la mida de la baia i l'anyada. En climes mediterranis càlids i secs, crear un microclima idoni del cep ajudarà a augmentar la síntesi d'antocians. És a dir, el maneig de la canòpia a Carinyena ha d'adreçar-se a exposar els raïms a la radiació solar. En Garnatxa, en canvi, convé fer una operació contrària i protegir amb suficient vegetació la radiació directe que arriba als raïms. A més, la data de verema de Carinyena les anyades temperades i sota condicions de vigor alt, s'hauria de perllongar amb la finalitat de millorar la uniformitat del raïm i d'assolir concentracions més elevades de sucres i antocians.

En qualsevol cas, la maduració fenòlica hauria de ser supervisada per evitar sobremaduracions indesitjades, les quals anirien en detriment de la qualitat del raïm.

III.4. Referències bibliogràfiques (no citades a l'article corresponent)

1. Arozarena I., Casp A., Marín R. and Navarro M., 2000. Differentiation of some Spanish wines according to variety and region based on their anthocyanin composition. *Eur. Food Res. Technol.*, **212**, 108-112.
2. Arozarena I., Ayestarán B., Cantalejo M.J., Navarro M., Vera M., Abril I. and Casp A., 2002. Anthocyanin composition of Tempranillo, Garnacha and Cabernet Sauvignon grapes from high- and low-quality vineyards over two years. *Eur. Food Res. Technol.*, **214**, 303-309.
3. Brouillard R., Chassaing S. and Fougerousse A., 2003. Why are grape/fresh wine anthocyanins so simple and why is it that red wine color lasts so long? *Phytochem.*, **64**, 1179-1186.
4. Busse-Valverde N., Gómez-Plaza E., López-Roca J.M., Gil-Muñoz R. and Bautista-Ortín A.B., 2011. The extraction of anthocyanins and proanthocyanidins from grapes to wine during fermentative maceration is affected by the enological technique. *J. Agric. Food Chem.*, **59**, 5450-5455.
5. Cheynier V., Dueñas-Paton M., Salas E., Maury C., Souquet J.M., Sarni-Manchado P. and Fulcrand H., 2006. Structure and properties of wine pigments and tannins. *Am. J. Enol. Vitic.*, **57**, 298-305.
6. Colapietra M. and Alexander A., 2006. Effect of foliar fertilization on yield and quality of table grapes. *Acta Hort. (ISHS)*, **721**, 213-218.
7. Conn S., Zhang W. and Franco C., 2003. Anthocyanic vacuolar inclusions (AVIs) selectively bind acylated anthocyanins in *Vitis vinifera* L. (grapevine) suspension culture. *Biotechnol. Lett.*, **25**, 835-839.
8. Darías-Martín J., Carrillo-López M., Echavarri-Granado J.F. and Díaz-Romero C., 2007. The magnitude of copigmentation in the colour of aged red wines made in the Canary Islands. *Eur. Food Res. Technol.*, **224**, 643-648.
9. Ferrandino A., Carra A., Rolle L., Schneider A. and Schubert A., 2012. Profiling of hydroxycinnamoyl tartrates and acylated anthocyanins in the skin of 34 *Vitis vinifera* genotypes. *J. Agric. Food Chem.*, **60**, 4931-4945.
10. García-Beneytez E., Revilla E. and Cabello F., 2002. Anthocyanin pattern of several red grape cultivars and wines made from them. *Eur. Food Res. Technol.*, **215**, 32-37.
11. Gawell R., 1998. Red wine astringency: a review. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **4**, 74-95.
12. Kliewer W.M., Freeman B.M. and Hossom C., 1983. Effect of irrigation, crop level and potassium fertilization on Carignane vines. I. Degree of water stress and effect on growth and yield. *Am. J. Enol. Vitic.*, **34**, 186-196.
13. Maier T., Göppert A., Kammerer D.R., Schieber A. and Carle R., 2008. Optimization of a process for enzyme-assisted pigment extraction from grape (*Vitis vinifera* L.) pomace. *Eur. Food Res. Technol.*, **227**, 267-275.
14. Mueller L.A., Goodman C.D., Silady R.A. and Walbot V., 2000. AN9, a petunia glutathione S-transferase required for anthocyanin sequestration, is a flavonoid-binding protein. *Plant Physiol.*, **123**, 1561-2000.

15. Mullen W., McGinn J., Lean M.E.J., McLean M.R., Gardner P., Duthie G.G., Yokota T. and Crozier A., 2002. Ellagitannins, flavonoids, and other phenolics in red raspberries and their contribution to antioxidant capacity and vasorelaxation properties. *J. Agric. Food Chem.*, **50**, 5191-5196.
16. Ojeda H., Andary C., Kraeva E., Carbonneau A. and Deloire A., 2002. Influence of pre- and postveraison water deficit on synthesis and concentration of skin phenolic compounds during berry growth of *Vitis vinifera* L. cv Shiraz. *Am. J. Enol. Vitic.*, **53**, 261-267.
17. Rice-Evans C.A., Miller N.J. and Paganga G., 1996. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Bio Med.*, **20**, 933-956.
18. Revilla E., García-Beneytez E., Cabello F., Martín-Ortega G. and Ryan J., 2001. Value of high-performance liquid chromatographic analysis in the differentiation of red grape cultivars and red wines made from them. *J. Chromatogr. A*, **915**, 53-60.
19. Shirkande A.J., 2000. Wine byproducts with health benefits. *Food Res. Int.*, **33**, 469-474.
20. Sun B., Spranger I., Roque-do-Vale F., Leandro C. and Belchior P., 2001. Effect of different winemaking technologies on phenolic composition in Tinta Miúda red wines. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 5809-5816.
21. Vidal S., Francis L., Noble A., Kwiatkowski M., Cheynier V. and Waters E., 2004. Taste and mouth-feel properties of different types of tannin-like polyphenolic compounds and anthocyanins in wine. *Anal. Chim. Acta*, **513**, 57-65.
22. Wrolstad R.E., Durst R.W. and Lee J., 2005. Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *Trends Food Sci. Tech.*, **16**, 423-428.
23. Zhang W., Franco C., Curtin C. and Conn S., 2004. To stretch the boundary of secondary metabolite production in plant cell-based bioprocessing: anthocyanin as a case study. *J. Biomed. Biotechnol.*, **5**, 264-271.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

ANTHOCYANIN COMPOSITION IN CARIGNAN AND GRENACHE GRAPES AND WINES AS AFFECTED BY PLANT VIGOR AND BUNCH UNIFORMITY

Maite EDO-ROCA*, Montse NADAL, Antoni SÁNCHEZ-ORTIZ and Míriam LAMPREAVE

Departament de Bioquímica i Biotecnologia, Facultat d'Enologia, Universitat Rovira i Virgili, Marcel·lí Domingo s/n, 43007, Tarragona, Catalonia, Spain

*Corresponding author: maite.edo@gmail.com

Abstract

Aims: To determine the anthocyanin composition in Carignan and Grenache grapes and wines as affected by vintage, plant vigor and bunch uniformity.

Methods and results: Anthocyanin composition of Carignan and Grenache grapes and wines were analysed by chromatographic techniques considering the influence of two different vigor levels over two vintages. The heterogeneity in the distal parts of the bunch was also taken into account. Warm vintage was better for the accumulation of anthocyanins. However, each variety responded differently according to vine vigor. Grenache anthocyanin synthesis decreased in low vigor (weak) vines, whereas Carignan anthocyanin content depended on vigor, berry size, rootstock and vintage. In both varieties, but more significantly in Carignan, there was a tendency to accumulate acylated anthocyanins in bottom berries.

Conclusion: Carignan anthocyanin concentration was increased in low vigor plants, where clusters received greater sun exposure, unlike Grenache, where better canopy management in the fruit zone is necessary. Avoiding the poor growing conditions for Grenache in the region and improving the canopy/fruit ratio deserves careful consideration in order to reach optimal anthocyanin content.

Significance and impact of the study: Knowledge of anthocyanin accumulation according to both plant vigor and bunch ripeness is of major importance to determine the optimal harvest date for each cultivar and thus improve the quality of wine.

Key words: ripeness variability, vigor, vintage, anthocyanins, Carignan, Grenache

Résumé

Objectifs : Déterminer les teneurs en anthocyanes des raisins et des vins de Carignan et de Grenache sous l'influence de la climatologie du millésime, de la vigueur des plantes et de la variabilité dans les grappes.

Méthodes et résultats : Les raisins et les vins de Carignan et de Grenache ont été étudiés par des techniques chromatographiques à deux niveaux différents de vigueur pendant deux années. La variabilité dans les parties distales de la grappe a également été prise en compte. Le millésime chaud était favorable à l'accumulation des anthocyanes. Par contre, chaque variété a réagi différemment en fonction de la vigueur de la vigne. La concentration des anthocyanes en Grenache a diminué dans les conditions de faible vigueur,

alors que l'accumulation des anthocyanes en Carignan était fonction de la vigueur, du poids de la baie, du porte-greffe et du millésime. Pour les deux cépages, mais de façon plus significative pour le Carignan, les composés acylés s'accumulaient préférentiellement dans les baies inférieures.

Conclusion : La synthèse d'anthocyanes dans le Carignan est favorisée en conditions de faible vigueur, favorables à une bonne exposition des grappes, tandis que la faible vigueur affecte négativement le Grenache. Chez ce dernier, la gestion de la surface foliaire dans la zone fructifère est nécessaire pour maintenir une couverture végétale optimale (surface foliaire/récolte) et protéger les grappes.

Importance et impact de l'étude : Connaître la composition en anthocyanes des grappes de Carignan et de Grenache en fonction de la vigueur et de la variabilité de la maturité dans les grappes peut aider à gérer la couverture végétale des plantes afin d'obtenir une concentration d'anthocyanes plus élevée dans les raisins et les vins produits.

Mots clés : variabilité de la maturité, vigueur, vintage, anthocyanes, Carignan, Grenache

INTRODUCTION

Grapes of red varieties contain large amounts of anthocyanin compounds in the skins, and sometimes in the pulp too. These anthocyanins are partially extracted during winemaking. For the European *Vitis vinifera* species, there are five monoglucoside anthocyanins and their corresponding acylate derivatives (acetyl and p-coumaryl); malvidin-3-*O*-glucoside is the most abundant anthocyanin (Pomar et al. 2005), although in some varieties peonidin-3-*O*-glucoside predominates (Mattivi et al. 2006). The evolution of anthocyanins during veraison and ripening corresponds to different enzymatic activities at the cellular level (Castellarín et al. 2011). In He et al. (2010)'s review, two synthetic pathways were described from naringenin flavanone: one that generates anthocyanidin cyanidin from the action of F3'H (flavonoid 3'-hydroxylase), DFR (dihydroflavonol 4-reductase) and ANS (anthocyanidin syntase) and another that generates anthocyanidin delphinidin from the action of F3'5'H (flavonoid 3', 5'-hydroxylase), DFR and ANS. The action of UFGT (UDP glucose:flavonoid-3-*O*-glucosyltransferase) generates cyanidin-3-*O*-glucoside from cyanidin and, finally, peonidin-3-*O*-glucoside by the action of OMT (*O*-methyltransferase). UFGT also synthesizes delphinidin-3-*O*-glucoside from delphinidin and the action of OMT generates petunidin-3-*O*-glucoside and malvidin-3-*O*-glucoside. At the end of the ripening process, the synthesis and accumulation of the non-acylated anthocyanins is slowed down or even stopped whereas there is some increase with the acylated derivatives (p-coumarylated and/or acetylated) (González-San José and Díez 1992, Jordao et al. 1998, Ryan and Revilla 2003).

Anthocyanin composition depends on the interaction between climate, soil, viticultural practices and genotype (Jackson and Lombard 1993, Downey et al. 2006), which involves variations in the expression of genes coding for different enzymes (Yamane et al. 2006). Canopy management modifies the growth and structure of the vine, causing changes in exposure to solar radiation and temperature in the fruit zone (Smart 1985, Smart 1987, Bergqvist et al. 2001). Dense canopies increase the level of shading in the fruit zone,

causing a reduction in the activity of F3'5'H or an increase in the activity of F3'H and hence an increase in the concentration of dioxygenated anthocyanins: peonidin-3-*O*-glucoside and cyanidin-3-*O*-glucoside (Downey et al. 2004). Some authors, however, found quite the opposite result in colder weather conditions, such as in northern Italy (Chorti et al. 2010) and north-eastern United States (Tarara et al. 2008). Temperature is also a factor that alters the biosynthetic pathway of dioxygenated or trioxxygenated (malvidin-3-*O*-glucoside, petunidin-3-*O*-glucoside, and delphinidin-3-*O*-glucoside) anthocyanins. According to Cohen et al. (2008), the proportion of dioxygenated anthocyanins should increase under conditions of low daytime temperatures. Conversely, Guidoni et al. (2008) referred to the sensitivity of the enzyme F3'H to temperature in order to justify the high concentrations of dioxygenated anthocyanins found in Nebbiolo grapes during a warm year as opposed to a cool year.

The distribution of anthocyanins between the acylated and non-acylated forms is altered by the combination of temperature and solar radiation. This is because acyltransferase activity increases with temperature (Haselgrove et al. 2000, Spayd et al. 2002). This combination is complex because it can be synergistic if the temperature is moderate or antagonistic if the temperature is extreme (Tarara et al. 2008). Downey et al. (2004) observed that under conditions of moderate temperature and shading, the proportion of p-coumarylated anthocyanins was increased with respect to non-acylated and acetylated anthocyanins. However, if the temperatures were too high, the concentration of total anthocyanins would decrease due to the degradation of non-acylated and acetylated anthocyanins, which are less stable than p-coumarylated anthocyanins (Rodriguez-Saona et al. 1999). This decrease was more pronounced in shaded berries. This suggests that while high temperatures can induce anthocyanin degradation, solar radiation can induce anthocyanin biosynthesis. It also means that there are probably two systems of regulation and accumulation of anthocyanins: on one hand, a system that generates anthocyanins progressively during the ripening period and, on the other hand, a system induced by radiation exposure. However, in warm regions, the prolonged exposure of bunch to direct sunlight and, consequently, to high temperatures, should be avoided in order to prevent the slowdown or shutdown of anthocyanin synthesis and maximize berry color (Spayd et al. 2002, Nadal and Lampreave 2007, Chorti et al. 2010). It is well known that the optimum temperature for anthocyanin synthesis is around 30°C, and that higher values up to 35°C inhibit it. Therefore, modification of the vine microclimate through canopy management can prevent excessive sunlight and high temperatures from reaching the bunch and improve anthocyanin content (Downey et al. 2003). Moreover, dense canopies can cause uneven berry ripening within the bunch. This heterogeneity can lead to variations in the final composition of the grape in terms of sugar, acidity, aroma and color (Kasimatis et al. 1975, Tarter and Keuter 2005, Pagay and Cheng 2010). It is not an easy task to determine the ideal harvest date, when grapes have reached their optimum composition for a particular style of wine. In this context, it is necessary to evaluate the ripeness of the pulp and skin to improve the knowledge of the genetic potential of each variety. In red varieties, wine quality depends on the proper ripening of the skin and seeds and the nature of their phenolic compounds. Authors such as Amrani Joutei and Glories (1994) and Ribéreau-Gayon et al. (2000) have also suggested using the anthocyanin concentration as a tool for the determination of harvest dates. The extraction of anthocyanins in wine depends mainly on fermentation temperature, skin maceration time (Pérez-Magariño and González-San José 2004) and winemaking techniques such as the addition of pectolytic

enzymes (Amrani Joutei and Glories 1995). It also depends on the type of molecule: non-acylated anthocyanins are more easily extracted, whereas p-coumarylated anthocyanins are extracted in small amounts in wine (Roggero et al. 1984, Mateus et al. 2001). As for aging, the acylated compounds improve the stability of wine color over the non-acylated compounds (Boulton 2001). The main goal of this study is to evaluate the anthocyanin composition in grapes and wines made from *Vitis vinifera* L. cv Carignan and Grenache grown in a Mediterranean climate, as influenced by vine vigor and vintage. As a secondary goal, the ripeness heterogeneity of the distal parts of the bunch is considered.

MATERIALS AND METHODS

1. Site description, plant material and experimental design

The study was carried out in 2007 and 2008 in the Terra Alta Designation of Origin or wine appellation (DO), in the Tarragona area (Spain). Climate, soils and plant material were described in Edo-Roca et al. (2013). Ten-year-old Grenache (Gre) and Carignan (Car) vines were grown in non-irrigated trials. The study was conducted with two different levels of vigor, low (L) and high (H), resulting in four parcels: L-Car; H-Car; L-Gre; and H-Gre. Plants were trained as bush vines and pruned to 5-7 buds in low vigor plants and 9-11 buds in high vigor plants. Soils of low vigor parcels were shallow and had moderate stoniness and good drainage capacity; soils of high vigor parcels were deeper and had higher water holding capacity.

Three plot replications of each vigor/variety combination were randomly distributed in the vineyards, with each elementary plot consisting of 30 vines.

2. Fruit sampling and analysis

In order to analyse grape maturity, samples of whole bunch were collected from the four treatments as described in Edo-Roca et al. (2013). Sugars, acids and phenolics were determined in each top and bottom half of the bunch. Carignan clusters are inverted-cone-shaped and their top parts represented up to 60% of the total weight of the bunch. However, in Grenache, this percentage was increased up to 65% because the shoulders are located at the top position of the cluster. For each distal part of the bunch, a sample of 100 berries was picked up to determine the sugar level (°Brix), acidity ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ tartaric acid) and pH. Another sample of 300 berries was used to analyse phenolics (Nadal 2010).

3. Vine measurements

3.1 Vigor. Two vines per replicate were used for vigor measurements, with a total of six vines per treatment. Number of shoots per vine, diameter and length of shoots, number of clusters per vine, berry weight, bunch weight, yield, pruning weight and total leaf area (TLA) were measured in each replicate. Furthermore, the Ravaz index (yield/pruning weight) and the TLA/yield ratio were calculated. TLA was calculated as described in Edo-Roca et al. (2013).

3.2 Canopy microclimate. Photosynthetically active radiation (PAR) was measured with an AccuPar PAR/LAI ceptometer model LP 80. PAR readings were taken above (rad_{abv}) and below (rad_{blw}) grapes to evaluate the percentage of non-intercepted radiation on each vine canopy treatment. An additional radiation reading (rad_{ref}) was collected to update the above canopy PAR reference in order to reflect spatial changes. In

each level (above and below), PAR was measured at every 45°-angle interval in each plane, placing the probe radially, above and below the clusters in a horizontal plane (parallel to the soil surface) centered at the trunk. The average of eight measurements above and eight measurements below was calculated. All measurements were taken at 10 am, on clear, sunny days. The percentage (%) of above canopy radiation collected for each vine (I_{abv}) was calculated with both reference radiation (rad_{ref}) and radiation above the vine (rad_{abv}) using the following equation: $I_{abv} (\%) = [(rad_{abv})/(rad_{ref})]$. A similar equation was used when sampling below canopy radiation: $I_{blw} (\%) = [(rad_{blw})/(rad_{ref})]$.

4. Winemaking and wine analysis

Three replicated wines were made for each treatment, separating the top and bottom half of the bunch, according to red traditional procedures. For each replicate, 10 kg of fruit was harvested, hand-crushed, and then inoculated with Vitilevure Grenache yeast (Martin Vialatte Oenologie) according to the manufacturer's guidelines. The pomace (must and crushed skins) was punched down two times per day to extract color. Alcoholic fermentation took place at 24°C over 10 days to completely consume the sugars in the medium. After that, 20 g·hL⁻¹ of sulphur dioxide was added to avoid oxidation, before bottling. The wine did not undergo malolactic fermentation; hence, the wine obtained was young, without any oak or aging process. Chemical wine analyses of alcohol degree (Alc % vol), total acidity (TA), and pH were determined according to OIV methods (OIV 1990). Total phenol index (TPI) was measured as described by Ribéreau-Gayon et al. (2000). Anthocyanin extraction (%) was calculated using the wine anthocyanins/grape anthocyanins ratio.

5. Determination and identification of anthocyanins by RRLC-DAD-TOF/MS

5.1 Chemicals

All solvents were of HPLC grade. Water, methanol and trifluoroacetic acid were purchased from J.T. Baker (Phillipsburg, NJ, USA). Standard of malvidin-3-*O*-glucoside was purchased from Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA).

5.2 Grape and wine preparation

The phenolic maturity of grapes was analysed according to the modified Glories method (Nadal 2010). The extract (at pH=1; total anthocyanins) was filtered through a 0.22-µm PVDF filter before carrying out the analysis of anthocyanins by RRLC-DAD-TOF/MS (rapid resolution liquid chromatography coupled with diode array detection and electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry). The same procedure was followed for the wine samples.

5.3 Instrumentation

The analysis of grape and wine anthocyanins was performed on a Rapid Resolution Liquid Chromatography RRLC 1200 (Agilent Technologies, USA) comprising a degasser G1379B, a binary pump G1312B, an autosampler G1367C, a thermostatted column compartment G1316B and a diode array detector (DAD) G1316B. The RRLC was coupled to a TOF mass spectrometer G6220A (Agilent Technologies, USA) equipped with an electrospray interface.

5.4 Chromatographic conditions

A volume of 5 µL of each sample was injected onto a Zorbax Eclipse Plus C18 column (150 x 2.1 mm, 3.5 µm; Agilent Technologies) at 50°C. A gradient consisting of solvent A (water/trifluoroacetic acid, 99.8/0.2)

and solvent B (methanol/trifluoroacetic acid, 99.8/0.2) was applied at a flow rate of 0.4 mL/min as follows: 10-30% B from 0 to 7 min, 30-50% B from 7 to 15 min, 50-100% B from 15 to 20 min, 100% B isocratic for 2 min. Malvidin-3-*O*-glucoside was used as a standard at 535 nm to identify and quantify eluting anthocyanins.

5.5 Mass spectrometry

Anthocyanin ionization was carried out by electrospray in positive mode. Nitrogen was used as drying gas at 12 L/min and also as nebulizing gas at an inlet pressure of 50 psi and a temperature of 350°C. Quantification was carried out in scan mode from *m/z* 100 to 1000.

6. Statistical analysis

Statistical analysis of data was performed using analysis of variance (ANOVA) to determine statistically significant differences at a significance level of $p \leq 0.05$. The *Tukey* test was applied to compare the four established treatments. All statistical analyses were performed using SPSS 17.0 program for Windows.

RESULTS AND DISCUSSION

1. Climate

Terra Alta is a grape growing area with a Mediterranean climate characterized by warm summers and very low rainfall. Based on a 10-year data set (2000-2009), this area can be classified as Region IV of the Winkler scale (Amerine and Winkler 1944). If the Winkler scale is calculated separately for each year, the area can be classified as Region V in 2007 and as Region IV in 2008. Monthly *T_m* (mean temperature) and *T_{max}* (maximum temperature) in the spring and summer months (May, June and July) were 1.3°C and 2.0°C higher in 2007 than in 2008, respectively (Table 1).

Table 1. Climatic conditions during 2007 and 2008

	<i>T_m</i> (°C)		<i>T_{max}</i> (°C)		<i>T_{min}</i> (°C)		Rainfall (mm)		<i>ET₀</i> (mm)	
	2007	2008	2007	2008	2007	2008	2007	2008	2007	2008
Jan	6.4	7.2	11.3	11.5	2.2	3.2	15.6	20.8	25.2	28.3
Feb	9.5	9.3	14.7	13.8	5.3	5.4	14.0	17.8	37.0	37.9
Mar	10.2	10.5	16.2	16.1	5.4	5.9	32.5	7.6	72.9	76.3
Apr	13.3	13.9	18.8	20.5	8.6	8.3	120.8	27.0	81.0	106.2
May	17.5	15.6	23.7	20.7	12.2	11.6	38.8	216.7	131.6	101.9
Jun	21.3	19.9	28.3	25.9	15.3	14.9	7.1	52.5	149.3	144.6
Jul	23.5	23.1	30.4	29.8	17.6	17.5	5.1	21.6	172.4	166.0
Aug	22.9	23.5	30.1	30.3	16.9	17.8	7.1	17.4	149.7	149.4
Sep	19.7	19.1	26.4	25.1	14.3	14.3	14.4	41.8	108.0	98.1
Oct	15.0	14.7	20.2	19.8	11.0	10.4	53.6	59.3	64.4	58.8
Nov	9.2	8.4	14.3	12.5	5.0	4.9	6.2	55.3	42.0	33.7
Dec	6.2	5.3	10.1	8.4	2.8	2.5	69.1	50.0	24.9	18.6
Annual	14.6	14.2	20.4	19.5	9.7	9.7	384.3	587.8	1058.0	1020.0

Data of temperatures and *ET₀* corresponds to the monthly average.

Regarding total annual rainfall and taking the 10-year average as reference (470 mm), the year 2007 was significantly drier (384 mm) than 2008 (588 mm). In addition, total rainfall from April to September was 180 mm greater in 2008 compared to 2007 and accumulated growing degree days (GDD) were higher in 2007 (2040°C) than in 2008 (1921°C) (data not shown). These data allow us to clearly differentiate the 2007 and 2008 vintages: 2007 was warm and dry, while 2008 was characterized by a temperate climate with higher rainfall and lower temperatures.

2. Vine vigor

The vigor treatments tested in this study, low (L) and high (H), were defined by the vegetative measurements and the yield components of each parcel (Tables 2 and 4). The high vigor vines (H-Car and H-Gre) generally had three or four shoots more than the weak or low vigor plants (L-Car and L-Gre) and a higher vegetative growth, which was reflected in greater length and diameter of shoots (Table 2). The H vines grew 30-40 cm longer than the L vines, and shoot thickness was between 1.6 and 1.9 mm greater in the H vines except for H-Car/2008. Fertility and TLA were statistically higher in the H vines than in the L vines.

Table 2. Growth measurements for vine vigor classification

	# of shoots	Length of shoots (cm)	Diameter of shoots (mm)	# of clusters·vine ⁻¹	Total leaf area (m ² ·vine ⁻¹)
2007					
L-Car	6.3 (0.6) b	73.7 (9.4) b	9.8 (1.3) b	9.3 (1.2) b	3.0 (0.4) b
H-Car	9.3 (1.2) a	115.3 (19.5) a	11.7 (1.0) a	12.0 (1.7) a	4.0 (0.7) a
2008					
L-Car	5.3 (0.6) b	102.9 (23.2) b	10.5 (1.5)	12.0 (2.7)	3.9 (0.6) b
H-Car	10.7 (1.5) a	131.1 (24.2) a	9.8 (0.9)	13.7 (3.5)	5.7 (1.0) a
2007					
L-Gre	5.3 (1.5) b	102.3 (19.5) b	11.6 (2.3) b	6.5 (1.5) b	2.6 (0.9) b
H-Gre	9.3 (1.5) a	133.7 (12.3) a	13.4 (1.0) a	13.3 (1.2) a	5.9 (0.9) a
2008					
L-Gre	7.0 (1.7) b	68.4 (19.6) b	10.0 (1.8) b	10.7 (3.8) b	3.4 (0.8) b
H-Gre	10.0 (2.7) a	114.3 (28.9) a	11.6 (1.3) a	16.0 (1.0) a	5.3 (1.1) a

Mean value and standard deviation. ANOVA analysis and significant differences by Tukey test ($p \leq 0.05$) indicated by different letters (a, b). #: number.

Regarding the "bush vine" canopies, it is worth mentioning the specific type of geometrical shape for each individual treatment (Fig. 1). The trunk of the weak L-Car (Fig. 1a) and L-Gre vines (Fig. 1c) was 30- to 32-cm long, and the short, upright shoots took on a tetrahedral shape. The grapes were exposed to high levels of solar radiation, as corroborated by measurements of PAR (70% in L-Car and 68% in L-Gre; Table 3). On the other hand, the H-Car vines (Fig. 1b) had 40- to 44-cm long trunks and longer shoots than the L-Car vines. They also took on a tetrahedral shape, although more voluminous than the L-Car vines, with more numerous lateral shoots and a denser canopy. The higher density of leaves in the area above the grapes (fruit zone) resulted in lower sun exposure (59% radiation) when compared with the L-Car vines (70% radiation) (Table 3). As for Grenache, the H-Gre vines (Fig. 1d) had smaller trunks (25- to 30-cm long), with very long shoots

that drooped towards the ground, giving the vine an umbrella-like shape. Radiation received above the fruit zone was 67% (center of the umbrella). However, on the sides of the umbrella, there were several layers of densely packed leaves, increasing the level of shade inside the canopy and thus decreasing the percentage of radiation received below the cluster area (28%) (Table 3).

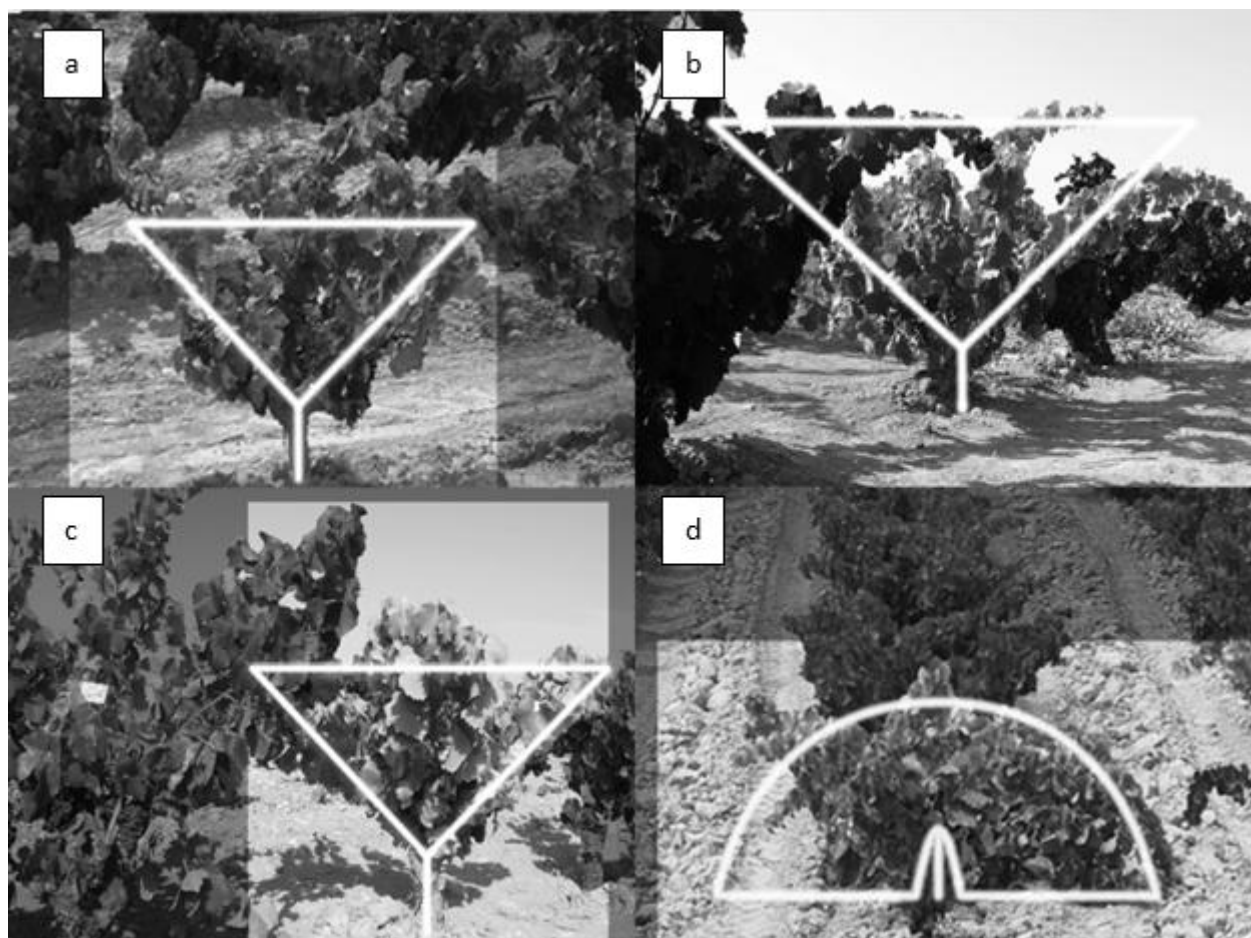


Figure 1. Specific geometrical shapes of **a:** Low vigor Carignan vine (L-Car), **b:** High vigor Carignan vine (H-Car), **c:** Low vigor Grenache vine (L-Gre), and **d:** High vigor Grenache vine (H-Gre).

Table 3. Percentage of non-intercepted solar radiation into the vine canopy

	I_{abv} (%)		I_{blw} (%)	
L-Car	70	(17) a	39	(18) a
H-Car	59	(11) b	26	(16) b
L-Gre	68	(11)	39	(17) a
H-Gre	67	(15)	28	(15) b

Mean value and standard deviation. ANOVA analysis and significant differences by Tukey test ($p \leq 0.05$) indicated by different letters (a, b).

Regarding the yield components, high vigor plants had grape yields ($\text{kg fruit} \cdot \text{vine}^{-1}$) two times higher than low vigor plants and statistically greater berry weights (Table 4). In Carignan, bunches tended to be heavier in H-Car in both vintages, while in Grenache differences were only perceived in 2008. The greatest growth rates of H-Car and H-Gre were linked to a higher yield and pruning weight. The Ravaz index and TLA/yield parameters were taken into account to provide information about the balance between vegetative and reproductive growth. Significant differences between treatments in Ravaz index values were observed during

the dry vintage (i.e., 2007) in both varieties; the L vines gave a higher index than the H vines. The TLA/yield ratio varied depending on the vintage and vigor in Carignan, showing the highest value ($1.8 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) in low vigor vines and in temperate year (L-Car/2008). The Grenache treatments showed ratios between 0.9 and 1.4.

Table 4. Yield components of low (L) and high (H) vigor vines

	Berry weight (g)	Bunch weight (g)	Crop ($\text{Kg} \cdot \text{vine}^{-1}$)	Pruning weight (g)	Ravaz index	TLA/yield ($\text{m}^2 \cdot \text{Kg}^{-1}$)
2007						
L-Car	1.6 (0.1) b	317 (91) b	2.9 (0.4) b	282 (61) b	10.7 (1.5) a	1.0 (0.2) a
H-Car	2.3 (0.3) a	425 (84) a	5.1 (1.0) a	710 (16) a	7.3 (1.2) b	0.8 (0.1) b
2008						
L-Car	2.0 (0.1) b	188 (35) b	2.3 (0.5) b	420 (124) b	5.4 (1.2)	1.8 (0.6) a
H-Car	2.2 (0.1) a	359 (128) a	4.9 (1.0) a	734 (107) a	6.7 (2.7)	1.3 (0.6) b
2007						
L-Gre	1.6 (0.1) b	397 (119)	2.6 (0.6) b	264 (111) b	10.6 (3.7) a	1.0 (0.4)
H-Gre	2.0 (0.2) a	327 (102)	4.4 (0.4) a	659 (55) a	6.6 (0.5) b	1.4 (0.3)
2008						
L-Gre	1.5 (0.1) b	269 (59) b	2.9 (1.0) b	318 (65) b	9.0 (3.2)	1.2 (0.1) a
H-Gre	1.9 (0.1) a	380 (134) a	6.1 (0.4) a	744 (77) a	8.2 (0.5)	0.9 (0.2) b

Mean value and standard deviation. ANOVA analysis and significant differences by Tukey test ($p \leq 0.05$) indicated by different letters (a, b).

3. Berry composition

Referring to the whole bunch, the values of sugar content ($^{\circ}\text{Brix}$), total acidity (TA) and total phenol index (TPI) showed significant differences between L and H treatments, except for TPI in Car/2008 and Gre/2007 (Table 5). The smaller berries, which were typically found in L-Car and L-Gre, tended to have higher $^{\circ}\text{Brix}$ and TPI values. Actually, the grapes in low vigor treatments were well exposed to sunlight compared with high vigor treatments. Several authors have noted the relationship between lower berry volume and higher sugar concentration (Koundouras et al. 2006, Conde et al. 2007), although others have associated the increase of sugar content in heavier berries with increased photosynthetic activity (Matthews and Anderson 1988, Santesteban and Royo 2006). Reynolds et al. (1986) found higher concentrations of soluble solids in grapes that were well exposed to sunlight. This discrepancy between different studies is due to multiple factors (e.g., climate, soil and cultural techniques) that influence the berry composition in each wine region.

Concerning the heterogeneity in bunch ripeness, the differences in $^{\circ}\text{Brix}$ values ranged from 0.4 (L-Car/2007) to 1.5 units (L-Gre/2008) between berries from the top and bottom half of the bunch (Table 5). In Carigan, top berries were usually well ripe in L-Car, while bottom berries accumulated more sugars in H-Car, depending on vintage. Grenache berries accumulated more sugars on the top half of the bunch, regardless of vigor and vintage. TA tended to reach higher concentration in the bottom half of the bunch, with significant differences in H-Car/2007 and L-Gre/2007 treatments. TPI values did not differ between top and bottom berries. As a result, heterogeneity was more pronounced in terms of sugar content than acidity.

Table 5. Chemical characteristics of cluster, and top and bottom berries, from low (L) and high (H) vigor vines at harvest

	Cluster heterogeneity			Vigor vine		
	Brix	TA (g·L ⁻¹ tartaric)	TPI	Brix	TA (g·L ⁻¹ tartaric)	TPI
2007						
L-Car				21.8 (0.2)	7.2 (0.1)	50.2 (1.1)
top	21.9 (0.2) a	7.3 (0.1)	50.0 (2.1)			
bottom	21.5 (0.1) b	7.2 (0.1)	50.7 (0.8)			
H-Car				21.3 (0.1)	5.8 (0.1)	44.3 (1.8)
top	20.3 (0.1) b	5.6 (0.1) b	44.0 (1.6)			
bottom	21.5 (0.0) a	5.8 (0.1) a	44.8 (2.3)			
				*	*	*
2008						
L-Car				23.8 (0.9)	7.7 (0.1)	49.9 (3.1)
top	23.4 (1.0)	7.7 (0.2)	48.9 (2.0)			
bottom	24.4 (0.7)	7.7 (0.2)	51.4 (4.7)			
H-Car				22.5 (0.4)	6.8 (0.3)	44.6 (2.0)
top	22.3 (0.2)	7.0 (0.5)	45.0 (1.0)			
bottom	22.8 (1.0)	6.7 (0.3)	44.1 (4.1)			
				*	*	NS
2007						
L-Gre				26.0 (0.1)	4.9 (0.1)	53.4 (0.9)
top	26.2 (0.2) a	4.7 (0.1) b	54.4 (1.1)			
bottom	25.4 (0.4) b	5.3 (0.2) a	51.8 (0.5)			
H-Gre				25.7 (0.1)	5.7 (0.1)	51.3 (0.8)
top	25.9 (0.1) a	5.7 (0.1)	52.2 (0.7)			
bottom	25.5 (0.1) b	5.8 (0.1)	49.1 (1.1)			
				*	*	NS
2008						
L-Gre				23.2 (0.1)	4.3 (0.4)	50.2 (1.7)
top	23.6 (0.2) a	4.1 (0.7)	50.8 (2.2)			
bottom	22.1 (0.1) b	4.7 (0.2)	49.1 (1.1)			
H-Gre				22.0 (0.5)	5.7 (0.3)	44.2 (0.7)
top	22.6 (0.9)	5.6 (0.4)	44.9 (0.5)			
bottom	21.3 (1.4)	6.0 (0.2)	43.2 (1.2)			
				*	*	*

Mean value and standard deviation. ANOVA analysis and significant differences between top and bottom half of the bunch by Tukey test ($p \leq 0.05$) indicated by different letters (a, b). Significant differences between low (L) and high (H) vigor treatments by Tukey test ($p \leq 0.05$) indicated by (*). NS: not significant.

There are relatively few studies on the heterogeneity of berry ripeness within a bunch. In this respect, the work of Kasimatis et al. (1975) on the Thompson Seedless variety grown in California stands out. They also observed a decrease in sugar content from the top to the bottom of the bunch. By contrast, Tarter and Keuter (2005) found that Cabernet Sauvignon berries at the bottom of the bunch achieved higher soluble solid concentrations than those at the top. When grown in cool climate vineyards (New York), Pagay and Cheng (2010) observed a higher accumulation of soluble solids at the bottom of Concord and Cabernet Franc grape bunch. So, variety and climate factors deserve special attention because they have a noteworthy effect on the heterogeneity of berry ripening.

4. Anthocyanin composition in grapes

The chromatographic determination of anthocyanins showed higher concentrations of these compounds in the warm and dry vintage, in both Carignan and Grenache (Table 6). Vineyards whose vines are stressed usually favor phenol synthesis (Sivilotti et al. 2005), although in hot climates the opposite can be observed (Ryan and Revilla 2003).

Table 6.a. Non-acylated and acylated anthocyanin concentration in Carignan and Grenache berries according to statistical differences between low (L) and high (H) vigor vines at harvest

	non-ac (mg·kg ⁻¹)	ac (mg·kg ⁻¹)	non-ac (mg·berry ⁻¹)	ac (mg·berry ⁻¹)
2007				
L-Car	529.4 (6.4) a	154.2 (2.3) a	0.83 (0.01) a	0.24 (0.01) b
H-Car	346.1 (13.6) b	139.1 (8.2) b	0.79 (0.04) b	0.32 (0.01) a
2008				
L-Car	410.7 (31.3) a	93.7 (3.7) b	0.82 (0.08) a	0.19 (0.01) b
H-Car	237.8 (3.7) b	102.3 (2.9) a	0.52 (0.01) b	0.22 (0.01) a
2007				
L-Gre	137.5 (39.8) b	23.9 (6.4)	0.24 (0.02) b	0.04 (0.01)
H-Gre	209.8 (13.3) a	26.7 (1.0)	0.41 (0.03) a	0.05 (3·10 ⁻³)
2008				
L-Gre	84.0 (1.8) b	9.1 (0.5) b	0.12 (0.01) b	0.01 (1·10 ⁻¹) b
H-Gre	145.3 (11.4) a	12.9 (2.2) a	0.28 (0.04) a	0.03 (0.01) a

Mean value (mg·kg⁻¹; mg·berry⁻¹) and standard deviation. ANOVA analysis and significant differences by Tukey test (p≤0.05) indicated by different letters (a, b). Abbreviations: non-ac: non-acylated anthocyanins; ac: acylated anthocyanins.

Table 6.b. Individual non-acylated anthocyanin concentration in Carignan and Grenache berries according to statistical differences between low (L) and high (H) vigor vines at harvest

	dp-glc (mg·kg ⁻¹)	mv-glc (mg·kg ⁻¹)	cy-glc (mg·kg ⁻¹)	pt-glc (mg·kg ⁻¹)	pn-glc (mg·kg ⁻¹)
2007					
L-Car	85.5 (2.0) a	339.9 (2.3) a	5.8 (0.6) a	77.8 (2.1) a	20.4 (1.3) a
H-Car	55.7 (0.9) b	227.7 (9.9) b	3.2 (0.2) b	50.9 (2.8) b	8.6 (0.6) b
2008					
L-Car	6.7 (0.2) a	350.4 (30.9) a	4.8 (0.1) a	26.6 (0.7) a	22.3 (0.7) a
H-Car	5.0 (0.1) b	210.3 (3.5) b	1.7 (0.1) b	11.1 (0.1) b	9.8 (0.1) b
2007					
L-Gre	8.0 (3.1)	106.7 (30.0) b	1.6 (0.4) b	10.3 (4.3) b	10.9 (3.7) b
H-Gre	12.5 (0.9)	157.9 (10.2) a	2.8 (0.4) a	18.1 (1.3) a	18.2 (1.0) a
2008					
L-Gre	0.7 (0.1)	67.7 (1.6) b	0.3 (0.0) a	4.6 (0.2) b	10.8 (0.1) b
H-Gre	0.7 (0.1)	122.1 (10.7) a	0.2 (0.1) b	5.7 (0.4) a	16.5 (0.3) a

Mean value (mg·kg⁻¹) and standard deviation. ANOVA analysis and significant differences by Tukey test (p≤0.05) indicated by different letters (a, b). Abbreviations: dp-glc: delphinidin-3-*O*-monoglucoside; mv-glc: malvidin-3-*O*-monoglucoside; cy-glc: cyanidin-3-*O*-monoglucoside; pt-glc: petunidin-3-*O*-monoglucoside; pn-glc: peonidin-3-*O*-monoglucoside.

4.1. Vigor

a. Carignan

In general, the L-Car berries accumulated more anthocyanins ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ fruit; $\text{mg}\cdot\text{berry}^{-1}$) than their vigorous counterparts, in both vintages (Table 6). The skin/pulp ratio corroborates that anthocyanin biosynthesis was favored in the berries of weak vines (L-Car), which were smaller than the berries of high vigor vines (H-Car). Furthermore, light and temperature in the lowest vegetative density may have had a favorable effect on the synthesis and accumulation of anthocyanins. As mentioned, the radiation intercepted by the canopy showed a difference of 11% in the fruit zone (70% in L-Car vs. 59% in H-Car) and 13% below the fruit zone (39% in L-Car vs. 26% in H-Car) (Table 3). In fact, authors such as Smart (1985), Bergqvist et al. (2001) and Spayd et al. (2002) claimed that sun-exposed berries contained higher levels of soluble solids and anthocyanins. Regarding the rootstock, although 110R is known to favor vine vigor (Williams 2010), the H-Car/41B vines growing in deeper soils showed greater canopy development than the L-Car/110R vines. This fact, together with the low water holding capacity of the soil, suggested a possible effect of the rootstock on anthocyanin content.

Concerning the synthesis of acylated glucosides, Carignan gave a different response depending on vintage and vigor (Table 6a). It reached higher concentrations ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ fruit) in L-Car/2007 and H-Car/2008, while the concentration of acylated anthocyanins per berry ($\text{mg}\cdot\text{berry}^{-1}$) was significantly higher in H-Car in both vintages. The 2008 data for p-coumarylated anthocyanins showed a greater concentration in the vigorous treatment ($85.1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in H-Car/2008 vs. $71.9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ in L-Car/2008) (data not shown).

Concerning the individual non-acylated glucosides, low vigor favored the synthesis of trioxxygenated (dp-glc, mv-glc and pt-glc) and dioxygenated (cy-glc and pn-glc) glucosides in both warm (2007) and temperate (2008) vintages compared to high vigor (Table 6b). However, the synthesis of trioxxygenated was favored over that of dioxygenated anthocyanins in the warm vintage, while in the temperate vintage, mv-glc, pt-glc and pn-glc were the most favored. This result contradicts previous studies. For instance, Downey et al. (2004) and Ristic et al. (2007) noted an increase in the synthesis of dioxygenated glucosides (pn-glc and cy-glc) in shaded Shiraz grapes, while the accumulation of trioxxygenated glucosides decreased.

b. Grenache

Grapes from H-Gre had greater anthocyanin content ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; $\text{mg}\cdot\text{berry}^{-1}$) than those from L-Gre (Table 6). As a consequence, berry size did not display any influence on berry anthocyanin content. Regarding the rootstock, H-Gre/41B grew much better in silty loam soils than L-Gre/110R in sandy loam soils with lower water supply. Nevertheless, Ezzahouani and Williams (1995) did not find significant differences in yield and must composition between 41B and 110R growing in the same vineyard. Thus, rootstock and soil characteristics might have a joint effect on the anthocyanin content in berries. So, the balanced vigor of the H-Gre vines has a positive effect on Grenache quality. As mentioned above, even though leaf area was greater in H-Gre than L-Gre vines (Table 2), the fruit zone showed similar radiation in both vigor treatments (Table 3). However, in the zone below, L-Gre vines received 11% more radiation than H-Gre. Therefore, the lower anthocyanin synthesis in L-Gre berries could be due to a general depression in plant growth that inhibited secondary metabolism. Grenache is an isohydric variety that is very resistant to drought (Schultz 2003). The lower berry weight produced by the L-Gre vines (25% lower than the H-Gre vines) might be due

to changes in plant water balance and could adversely affect the synthesis of anthocyanins. These results suggest a greater sensitivity to high temperatures in weak Grenache vines (L-Gre).

Regarding the acylated compounds, there were no significant differences between vigor treatments during the warm vintage (Table 6a). In the temperate vintage, the concentration of acylated anthocyanins ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; $\text{mg}\cdot\text{berry}^{-1}$) was statistically higher in H-Gre vines. The positive effect of shading on the synthesis of acylated glucosides is well known (Haselgrove et al. 2000, Downey et al. 2006, Tarara et al. 2008) and was again observed here with both varieties.

Regarding the individual non-acylated anthocyanins, mv-glc and pn-glc were mainly accumulated in H-Gre treatments, in both warm and temperate vintages (Table 6b). However, in the temperate vintage, the accumulation of non-acylated glucosides at harvest decreased, irrespective of vigor, with mv-glc and pn-glc remaining the most abundant.

By contrast, studies such as those by Cortell and Kennedy (2006) and Cortell et al. (2007) with Pinot noir (similar to Grenache in terms of low color content) revealed that high sun exposure had a positive influence on berry total anthocyanin accumulation and that anthocyanin composition in shaded berries was shifted towards dioxygenated anthocyanins. However, Chorti et al. (2010) observed a decrease of dioxygenated and an increase of trioxxygenated anthocyanins in shaded Nebbiolo grapes. Other works such as that by Guidoni et al. (2008) with Nebbiolo referred to the sensitivity of the enzyme F3'H to temperature to explain the high concentrations of dioxygenated glucosides in a warm vintage compared to a cool vintage. Together, this confirms that anthocyanin composition is different depending on the variety, the growing area and the environmental conditions.

4.2. Bunch ripeness uniformity

As observed with different vigor treatments and vintages, noticeable heterogeneity in anthocyanin accumulation was observed in Carignan bunch (top vs. bottom berries) (Table 7). The concentration of non-acylated anthocyanins was higher in top berries (Car) in the warm vintage, while the opposite was found in the temperate vintage (Table 7a). In terms of non-acylated anthocyanins accumulated per berry, the same pattern was observed, although the differences were significant only in H-Car vines. In both vintages, bottom Car berries tended to have a higher concentration of acylated compounds ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) than top berries, although the statistical analyses revealed fewer differences between top and bottom berries when the accumulation per berry ($\text{mg}\cdot\text{berry}^{-1}$) was considered.

Conversely, the synthesis of anthocyanins in Grenache bunch was quite uniform. Significant differences were only found in the L-Gre treatment, in both vintages. The accumulation of non-acylated anthocyanins was higher in the top berries in 2007 and in the bottom berries in 2008. The same pattern was observed for acylated anthocyanins, although not statistically significant.

Regarding the individual non-acylated anthocyanins, there were few statistically significant differences within a bunch in both varieties (Table 7b). In fact, only H-Car showed a larger heterogeneity in temperate year. However, mv-glc tended to reach higher concentration in the top berries in the warm vintage and in bottom berries in the temperate vintage, irrespective of vigor.

Table 7.a. Non-acylated and acylated anthocyanin concentration in Carignan and Grenache berries according to statistical differences between top and bottom half of the bunch

	non-ac (mg·kg ⁻¹)	ac (mg·kg ⁻¹)	non-ac (mg·berry ⁻¹)	ac (mg·berry ⁻¹)
2007				
L-Car				
top	547.5 (8.9) a	146.6 (5.1) b	0.84 (0.02)	0.23 (0.01) b
bottom	501.0 (12.0) b	167.1 (11.6) a	0.80 (0.06)	0.27 (0.03) a
H-Car				
top	350.8 (12.9) a	133.1 (2.6)	0.85 (0.09) a	0.32 (0.04)
bottom	317.9 (16.2) b	140.5 (18.2)	0.68 (0.05) b	0.30 (0.04)
2008				
L-Car				
top	381.6 (16.9) b	88.3 (4.1) b	0.78 (0.02)	0.18 (0.01)
bottom	452.7 (52.1) a	101.5 (3.1) a	0.89 (0.16)	0.20 (0.02)
H-Car				
top	215.7 (1.9) b	95.5 (3.7) b	0.48 (0.01) b	0.21 (0.01) b
bottom	273.0 (12.4) a	113.2 (1.7) a	0.59 (0.03) a	0.24 (3·10 ⁻³) a
2007				
L-Gre				
top	164.6 (26.4) a	29.3 (10.4)	0.26 (0.03) a	0.05 (0.01)
bottom	128.2 (10.5) b	26.0 (2.1)	0.19 (0.02) b	0.04 (3·10 ⁻³)
H-Gre				
top	214.6 (19.2)	26.5 (1.5)	0.42 (0.04)	0.05 (5·10 ⁻³)
bottom	192.5 (6.7)	26.1 (1.5)	0.41 (0.03)	0.06 (1·10 ⁻³)
2008				
L-Gre				
top	73.1 (5.7) b	8.2 (0.9) b	0.11 (0.02) b	0.01 (2·10 ⁻³)
bottom	106.8 (6.2) a	10.9 (0.4) a	0.15 (0.01) a	0.02 (1·10 ⁻³)
H-Gre				
top	138.3 (26.9)	11.6 (3.6)	0.26 (0.06)	0.02 (0.01)
bottom	154.5 (9.1)	14.6 (0.3)	0.31 (0.01)	0.03 (3·10 ⁻³)

Mean value (mg·kg⁻¹; mg·berry⁻¹) and standard deviation. ANOVA analysis and significant differences by Tukey test ($p \leq 0.05$) indicated by different letters (a, b). Abbreviations: non-ac: non-acylated anthocyanins; ac: acylated anthocyanins.

From these results, it can be noted that the uniformity of anthocyanin accumulation within bunches depends on the variety, as each variety responded differently to the vigor and vintage effects.

Table 7.b. Individual non-acylated anthocyanin concentration in Carignan and Grenache berries according to statistical differences between top and bottom half of the bunch

	dp-glc (mg·kg ⁻¹)	mv-glc (mg·kg ⁻¹)	cy-glc (mg·kg ⁻¹)	pt-glc (mg·kg ⁻¹)	pn-glc (mg·kg ⁻¹)
2007					
L-Car					
top	90.0 (3.0) a	349.3 (5.0) a	6.3 (0.6)	80.7 (2.2) a	21.4 (1.0)
bottom	78.3 (1.7) b	325.3 (4.6) b	5.1 (0.5)	73.4 (2.8) b	18.9 (2.5)
H-Car					
top	56.7 (0.9) a	229.8 (9.3)	3.3 (0.3)	52.4 (2.2)	8.6 (0.6)
bottom	50.7 (1.6) b	210.7 (11.1)	2.9 (0.4)	45.4 (4.1)	8.1 (0.6)
2008					
L-Car					
top	6.7 (0.30)	321.2 (16.2)	4.8 (0.1)	26.2 (0.8)	22.7 (0.9)
bottom	6.6 (0.1)	392.7 (52.1)	4.8 (4·10 ⁻²)	27.0 (0.6)	21.6 (0.7)
H-Car					
top	4.9 (0.0)	189.6 (1.9) b	1.8 (2·10 ⁻²) a	10.5 (2·10 ⁻²) b	8.9 (0.0) b
bottom	5.1 (0.2)	243.2 (12.0) a	1.4 (3·10 ⁻²) b	12.1 (0.3) a	11.2 (0.1) a
2007					
L-Gre					
top	10.3 (3.6)	126.7 (18.6)	2.0 (0.3)	12.7 (4.8)	12.8 (2.8)
bottom	5.2 (0.3)	102.5 (10.3)	1.3 (0.4)	8.5 (0.7)	10.7 (0.4)
H-Gre					
top	13.3 (1.4) a	160.4 (14.5)	3.2 (0.7)	18.9 (2.0) a	18.8 (1.4)
bottom	10.8 (0.4) b	147.3 (5.0)	2.1 (0.1)	15.8 (0.6) b	16.4 (1.0)
2008					
L-Gre					
top	0.7 (0.1)	56.4 (5.1) b	0.4 (1·10 ⁻²)	4.7 (0.4)	10.9 (0.1)
bottom	0.7 (1·10 ⁻²)	91.2 (5.8) a	ND	4.4 (0.1)	10.5 (0.4)
H-Gre					
top	0.7 (0.2)	113.5 (24.3)	0.2 (0.1)	5.9 (1.0)	18.0 (1.4) a
bottom	0.7 (0.1)	133.5 (7.2)	0.1 (1·10 ⁻²)	5.6 (0.5)	14.5 (1.3) b

Mean value (mg·kg⁻¹) and standard deviation. ANOVA analysis and significant differences by Tukey test ($p \leq 0.05$) indicated by different letters (a, b).

5. Wine composition

Slight differences in wine composition were found between vigor treatments (Table 8). Specifically, significant differences were observed in total phenols in the temperate vintage, leading to a significant decrease in total phenol index in the H-Car/2008 and H-Gre/2008 treatments. Furthermore, the H-Gre/2008 treatment led to wines with a lower level of alcohol than L-Gre/2008, and the acidity level was reduced in L-Gre/2007 wines compared to H-Gre/2007 wines.

Comparing both vintages, the alcoholic degree was only lower in H-Gre/2008, showing a lack of bunch ripeness in this treatment. In the same year, the Carignan harvest date was delayed by two weeks due to the slow ripening process, thus achieving higher berry sugar content than in 2007 (because of the absence of rainfall during the last weeks of the maturation process).

Table 8. Chemical characteristics of Carignan and Grenache wines according to statistical differences between low (L) and high (H) vigor treatments

	Alc % vol	TA (g·L ⁻¹ tartaric)	pH	TPI
2007				
L-Car	11.8 (1.0)	5.7 (0.2)	3.3 (0.1)	24.1 (3.6)
H-Car	11.9 (0.4)	5.4 (0.3)	3.3 (0.1)	23.5 (3.8)
2008				
L-Car	14.3 (0.6)	5.6 (0.3)	3.1 (0.1) b	48.0 (2.7) a
H-Car	14.1 (0.1)	5.2 (0.2)	3.4 (0.1) a	41.4 (1.1) b
2007				
L-Gre	15.1 (0.9)	4.4 (0.4) b	3.6 (0.1)	29.8 (10.8)
H-Gre	14.0 (1.4)	5.4 (0.3) a	3.4 (0.1)	28.0 (6.2)
2008				
L-Gre	15.1 (0.3) a	5.4 (0.3)	3.6 (0.1)	35.7 (1.3) a
H-Gre	13.0 (0.4) b	5.9 (0.4)	3.4 (0.1)	28.9 (2.4) b

Mean value and standard deviation. ANOVA analysis and significant differences by Tukey test ($p \leq 0.05$) indicated by (*).

6. Anthocyanin composition in wine

Carignan and Grenache wines showed the highest concentrations of total anthocyanins in the dry and warm vintage, as observed in the grapes (Table 9). However, the nature of the anthocyanins led to variability in the extraction ratios (data not shown) and, as a consequence, the anthocyanin composition of the wines varied with respect to the grapes. In that respect, De Villiers et al. (2004) found that non-acylated glucosides were more easily extracted, followed by acetylglucosides and, finally, p-coumarylated glucosides, which are the most difficult to extract from grapes to wine. In this study, the non-acylated compounds were also found at higher concentrations than their acylated counterparts.

6.1. Vigor

The wine results showed few significant differences between treatments (Table 9) when compared with those found in grapes (Table 6a). The Carignan wines only showed significant differences between vigor treatments in 2008, with higher total anthocyanin concentration in L-Car. In Grenache wines, there were no differences in non-acylated anthocyanin concentration between treatments in both vintages. However, the acylated glucosides, despite showing higher concentrations in the warm vintage, only differed statistically between vigor treatments in 2008, showing slightly higher contents in H-Gre.

Table 9. Anthocyanin concentration in Carignan and Grenache wines according to statistical differences between low (L) and high (H) vigor treatments

	non-acylated	acylated		non-acylated	acylated
2007			2007		
L-Car	177.3 (47.7)	46.3 (8.5)	L-Gre	102.2 (18.9)	12.5 (1.3)
H-Car	197.4 (24.8)	50.3 (10.1)	H-Gre	91.8 (3.6)	10.1 (1.8)
2008			2008		
L-Car	238.2 (12.1) a	9.5 (0.2) a	L-Gre	73.7 (24.7)	2.4 (0.4) b
H-Car	175.5 (17.6) b	4.1 (0.6) b	H-Gre	84.8 (2.1)	3.8 (0.4) a

Mean value (mg·L⁻¹) and standard deviation. ANOVA analysis and significant differences by Tukey test ($p \leq 0.05$) indicated by letters (a, b).

6.2. Bunch ripeness uniformity

The composition of Carignan and Grenache wines made from the top and bottom half of clusters separately are not shown because there was practically no significant difference between these wines. Only a certain heterogeneity in the anthocyanin composition was observed (Table 10). In Carignan, the concentration of acylated glucosides was higher in wines made from the bottom half of the bunch but only in the L treatment for both vintages (L-Car/2007 and L-Car/2008). The significant differences in H-Car/2008 showed a higher concentration of non-acylated and acylated anthocyanins in wines made from the top half of clusters. In Grenache, the concentration of non-acylated anthocyanins in H-Gre/2007 and H-Gre/2008 was higher in wines made from the top half of clusters. However, the acylated glucosides accumulated better in the wines made from the bottom half of clusters in the temperate vintage (L-Gre/2008 and H-Gre/2008). Taken together, anthocyanin composition in wine showed a certain heterogeneity for both Carignan and Grenache, which was more evident in the temperate than in the warm vintage, and in high vigor than in weak vigor conditions. However, this variability was lower in wines than in grapes.

Table 10. Anthocyanin concentration in Carignan and Grenache wines according to statistical differences between top and bottom half of the cluster

	non-acylated	acylated		non-acylated	acylated
2007			2007		
L-Car			L-Gre		
top	184.7 (48.2)	35.9 (5.9) b	top	108.0 (16.1)	12.7 (1.3)
bottom	165.7 (52.6)	63.6 (14.3) a	bottom	90.9 (32.9)	12.2 (1.6)
H-Car			H-Gre		
top	206.2 (18.0)	52.4 (12.1)	top	99.2 (7.0) a	10.1 (3.7)
bottom	171.2 (40.7)	43.8 (8.3)	bottom	76.4 (3.6) b	9.8 (2.3)
2008			2008		
L-Car			L-Gre		
top	254.0 (24.0)	6.7 (2.1) b	top	69.1 (24.1)	1.5 (0.3) b
bottom	215.4 (64.1)	13.6 (2.6) a	bottom	83.3 (25.9)	4.3 (0.4) a
H-Car			H-Gre		
top	221.1 (0.8) a	5.0 (0.3) a	top	104.8 (6.6) a	3.4 (0.3) b
bottom	102.9 (46.8) b	2.7 (1.2) b	bottom	58.2 (3.8) b	4.2 (0.5) a

Mean value (mg·L⁻¹) and standard deviation. ANOVA analysis and significant differences by Tukey test (p≤0.05) indicated by different letters (a, b).

CONCLUSIONS

Vigor and vintage significantly affect the anthocyanin composition of the grapes and wines from both varieties. The synthesis and accumulation of anthocyanins is more favorable in a warm vintage, although the response in Carignan and Grenache is different according to plant vigor. Carignan grapes accumulate more anthocyanins in low vigor vines. Conversely, anthocyanin accumulation in Grenache increases in high vigor vines. The low vigor of Grenache together with the high temperatures of warm and dry years (common in a

Mediterranean climate) probably leads to a slowing down of the secondary metabolism of berry ripening. On the other hand, Carignan is more affected by rootstock and berry size than Grenache. An interaction between rootstock and the soil water holding capacity is observed: 110R in shallow soils favors the synthesis of anthocyanins in Carignan berries, while 41B favors Grenache. However, the differences observed in grapes almost vanished in wines; only L-Car wines showed statistically higher anthocyanin content than H-Car wines in 2008.

The cluster heterogeneity reveals a tendency to accumulate acylated anthocyanins in berries positioned at the bottom of the bunch, which is more pronounced in Carignan than in Grenache. Sugar and anthocyanin content within bunches depends on the variety as well as on the vigor and vintage effects. Grenache ripened more uniformly than Carignan, showing only differences in weak vines. In addition, the top berries had higher anthocyanin content than the bottom berries in 2007, contrary to 2008. Carignan ripeness is less predictable; warm conditions and extended maturation can improve the sugar and anthocyanin content. In the wines obtained from top and bottom berries, this variability practically disappears in warm vintage. However, a larger heterogeneity still remains in temperate year, more likely affecting high vigor than low vigor treatment.

The current study highlights different performances for each variety: Grenache is very much influenced by vigor, as anthocyanin accumulation was favored in balanced high vigor vines, while Carignan anthocyanin content varies under the combined effect of vigor, rootstock, berry size and vintage. In warm and dry Mediterranean climates, creating an ideal microclimate for vines helps increase anthocyanin synthesis. Specifically, this means that canopy management in Carignan must be aimed at maximizing grape exposure to sunlight, whereas the opposite must be achieved with Grenache, where the grapes should be protected from sunlight. Moreover, the Carignan harvest date may be delayed in more temperate vintages and under high vigor conditions in order to improve bunch uniformity and achieve higher sugar and anthocyanin levels. In any case, phenolic maturity must be supervised to avoid undesirable overripeness, which counts against grape quality.

ACKNOWLEDGEMENTS

Funded national project CICYT (Ref. AGL 2008-04525-CO2-O2); national project CICYT Ref: AGL2011-30408-03) and CDTI funds from “Unió Corporació Alimentària” (2005- 2008)

REFERENCES

Amerine M.A. and Winkler A.J., 1944. Composition and quality of musts and wines of California grapes. *Hilgardia*, **15**, 493-675.

- Amrani Joutei K. and Glories Y., 1994. Étude en conditions modèles de l'extractabilité des composés phénoliques des pellicules et des pépins de raisins rouges. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **28**, 303-317.
- Amrani Joutei K. and Glories Y., 1995. Tanins et anthocyanes: localisation dans la baie de raisin et mode d'extraction. *Rev. Franç. Oenol.*, **153**, 28-31.
- Bergqvist J., Dokoozlian N. and Ebisuda N., 2001. Sunlight exposure and temperature effects on berry growth and composition of Cabernet Sauvignon and Grenache in the Central San Joaquin Valley of California. *Am. J. Enol. Vitic.*, **52**, 1-7.
- Boulton R.B., 2001. The copigmentation of anthocyanins and its role in the colour of red wine. A critical review. *Am. J. Enol. Vitic.*, **52**, 67-87.
- Castellarín S.D., Gambetta G.A., Wada H., Shackel K.A. and Matthews M.A., 2011. Fruit ripening in *Vitis vinifera*: spatiotemporal relationships among turgor, sugar accumulation, and anthocyanin biosynthesis. *J. Exp. Bot.*, **62**, 4345-4354.
- Chorti E., Guidoni S., Ferrandino A. and Novello V., 2010. Effect of different cluster sunlight exposure levels on ripening and anthocyanin accumulation in Nebbiolo grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, **61**, 23-30.
- Conde C., Silva P., Fontes N., Dias A.C.P., Tavares R.M., Sousa M.J., Agasse A., Delrot S. and Gerós H., 2007. Biochemical changes throughout grape berry development and fruit and wine quality. *Food (Global Science Books)*, **1**, 1-22.
- Cohen S.D., Tarara J.M. and Kennedy J.A., 2008. Assessing the impact of temperature on grape phenolic metabolism. *Anal. Chim. Acta*, **621**, 57-67.
- Cortell J.M. and Kennedy J.A., 2006. Effect of shading on accumulation of flavonoid compounds in (*Vitis vinifera* L.) Pinot noir fruit and extraction in a model system. *J. Agr. Food Chem.*, **54**, 8510-8520.
- Cortell J.M., Halbleib M., Gallagher A.V., Righetti T.L. and Kennedy J.A., 2007. Influence of vine vigor on grape (*Vitis vinifera* L. cv. Pinot Noir) anthocyanins. 1. Anthocyanin concentration and composition in fruit. *J. Agr. Food Chem.*, **55**, 6575-6584.
- De Villiers A., Vanhoenacker G., Majekc P. and Sandra P., 2004. Determination of anthocyanins in wine by direct injection liquid chromatography-diode array detection-mass spectrometry and classification of wines using discriminant analysis. *J. Chromatography A*, **1054**, 195-204.

- Downey M.O., Harvey J.S. and Robinson S.P., 2003. Synthesis of flavonols and expression of flavonol synthase genes in the developing grape berries of Shiraz and Chardonnay (*Vitis vinifera* L.). *Aust. J. Grape Wine Res.*, **9**, 110-121.
- Downey M.O., Harvey J.S. and Robinson S.P., 2004. The effect of bunch shading on berry development and flavonoid accumulation in Shiraz grapes. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **10**, 55-73.
- Downey M.O., Dokoozlian N.K. and Krstic M.P., 2006. Cultural practice and environmental impacts on the flavonoid composition of grapes and wine. A review of recent research. *Am. J. Enol. Vitic.*, **57**, 257-268.
- Edo-Roca M., Nadal M. and Lampreave M., 2013. How terroirs affects bunch uniformity, ripening and berry composition in *Vitis vinifera* cvs. Carignan and Grenache. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **47**, 1-20.
- Ezzahouani A. and Williams L.E., 1995. The influence of rootstock on leaf water potential, yield and berry composition of Ruby Seedless grapevines. *Am. J. Enol. Vitic.*, **46**, 559-563.
- González-San José M.L. and Diez C., 1992. Compuestos fenólicos en el hollejo de uva tinta durante la maduración. *Agrochimica*, **36**, 63-70.
- Guidoni S., Ferrandino A. and Novello V., 2008. Effects of seasonal and agronomical practices on skin anthocyanin profile of Nebbiolo grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, **59**, 22-29.
- Haselgrove L., Botting D., Van Heeswijck R., Hoj P.B., Dry P.R., Ford C. and Iland P.G., 2000. Canopy microclimate and berry composition: The effect of bunch exposure on the phenolic composition of *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz grape berries. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **6**, 141-149.
- He F., Mu L., Yan G.L., Liang N.N., Pan Q.H., Wang J., Reeves M.J. and Duan C.Q., 2010. Biosynthesis of anthocyanins and their regulation in coloured grapes. *Molecules*, **15**, 9057-9091.
- Jackson D.I. and Lombard P.B., 1993. Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality – A review. *Am. J. Enol. Vitic.*, **44**, 409-429.
- Jordao A.M., Ricardo da Silva J.M. and Laureano O., 1998. Evolution of anthocyanins during grape maturation of two varieties (*Vitis vinifera* L.), Castelao Francês and Touriga Francesa. *Vitis*, **37**, 93-94.
- Kasimatis A.N., Vilas E.P., Swanson F.H. and Baranek P.P., 1975. A study of the variability of Thompson Seedless berries for soluble solids and weight. *Am. J. Enol. Vitic.*, **26**, 37-42.

- Koundouras S., Marinos V., Gkouloti A., Kotseridis Y. and Van Leeuwen C., 2006. Influence of vineyard location and vine water status on fruit maturation of nonirrigated cv. Agiorgitiko (*Vitis vinifera* L.). Effects on wine phenolic and aroma components. *J. Agr. Food Chem.*, **54**, 5077-5086.
- Mateus N., Silva A.M.S., Vercauteren J. and de Freitas V., 2001. Occurrence of anthocyanin-derived pigments in red wines. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 4836-4840.
- Matthews M.A. and Anderson M.M., 1988. Fruit ripening in *Vitis vinifera* L.: responses to seasonal water deficits. *Am. J. Enol. Vitic.*, **39**, 313-320.
- Mattivi F., Guzzon R., Vrhovsek U., Stefanini M. and Velasco R., 2006. Metabolite profiling of grape: flavonols and anthocyanins. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 7692-7702.
- Nadal M. and Lampreave M., 2007. Influencia del riego en la maduración polifenólica de las bayas. *In: Fundamentos aplicación y consecuencias del riego en la vid*, ed. by Montsant DO. Experiencia del riego en la comarca del Priorat, Agrícola Española, pp.231-256.
- Nadal M., 2010. Phenolic maturity in red grapes. *In: Methodologies and Results in Grapevine Research*, Delrot S., Medrano H., Or E., Bavaresco L. and Grando S. (eds.), pp. 389-411. Springer Science, Heidelberg, Germany.
- O.I.V., 1990. *Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins et des Moûts*. Office International de la Vigne et du Vin, Paris.
- Pagay V. and Cheng L., 2010. Variability in berry maturation of Concord and Cabernet franc in a cool climate. *Am. J. Enol. Vitic.*, **61**, 61-67.
- Pérez-Magariño S. and González-San José M.L., 2004. Evolution of flavanols, anthocyanins, and their derivatives during the aging of red wines elaborated from grapes harvested at different stages of ripening. *J. Agr. Food Chem.*, **52**, 1181-1189.
- Pomar F., Novo M. and Masa A., 2005. Varietal differences among the anthocyanin profiles of 50 red table grape cultivars studied by high performance liquid chromatography. *J. Chromatography A*, **1094**, 34-41.
- Reynolds A.G., Pool R.M. and Mattick L.R., 1986. Influence of cluster exposure on fruit composition and wine quality of Seyval blanc grapes. *Vitis*, **25**, 85-95.
- Ribéreau-Gayon P., Glories Y., Maujean A. and Dubourdieu D., 2000. *Handbook of Enology—Volume 2. The chemistry of Wine: Stabilization and Treatments*. John Wiley & Sons Ltd.

- Ristic R., Downey M.O., Iland P.G., Bindon K., Francis I.L., Herderich M. and Robinson S.P., 2007. Exclusion of sunlight from Shiraz grapes alters wine colour, tannin and sensory properties. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **13**, 53-65.
- Rodríguez-Saona L.E., Giusti M.M. and Wrolstad R.E., 1999. Colour and pigment stability of red radish and red-fleshed potato anthocyanins in juice model systems. *J. Food Sci.*, **64**, 451-456.
- Roggero J.P., Ragonnet B. and Coen S., 1984. Analyse fine des anthocyanes des vins et des pellicules de raisin par la technique HPLC. *Vignes et Vins*, **327**, 38-42.
- Ryan J.M. and Revilla E., 2003. Anthocyanin composition of Cabernet Sauvignon and Tempranillo grapes at different stages of ripening. *J. Agr. Food Chem.*, **51**, 3372-3378.
- Santesteban L.G. and Royo J.B., 2006. Water status, leaf area and fruit load influence on berry weight and sugar accumulation of cv. 'Tempranillo' under semiarid conditions. *Sci. Hort.*, **109**, 60-65.
- Schultz H.R., 2003. Differences in hydraulic architecture account for near-isohydric and anisohydric behaviour of two field-grown *Vitis vinifera* L. cultivars during drought. *Plant Cell Environ.*, **26**, 1393-1405.
- Sivilotti P., Bonetto C., Paladin M. and Peterlunger E., 2005. Effect of soil moisture availability on Merlot: from leaf water potential to grape composition. *Am. J. Enol. Vitic.*, **56**, 9-18.
- Smart R.E., 1985. Principles of grapevine canopy microclimate manipulation with implications for yield and quality. A review. *Am. J. Enol. Vitic.*, **36**, 230-239.
- Smart R., 1987. Influence of light on composition and quality of grapes. *Acta Hort.*, **206**, 37-43.
- Spayd S.E., Tarara J.M., Mee D.L. and Ferguson J.C., 2002. Separation of sunlight and temperature effects on the composition of *Vitis vinifera* cv. Merlot berries. *Am. J. Enol. Vitic.*, **53**, 171-182.
- Tarara J.M., Lee J., Spayd S.E. and Scagel C.F., 2008. Berry temperature and solar radiation alter acylation, proportion, and concentration of anthocyanin in Merlot grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, **59**, 235-246.
- Tarter M.E. and Keuter S.E., 2005. Effect of rachis position on size and maturity of Cabernet Sauvignon berries. *Am. J. Enol. Vitic.*, **56**, 86-89.

Williams L.E., 2010. Interaction of rootstock and applied water amounts at various fractions of estimated evapotranspiration (ET_c) on productivity of Cabernet Sauvignon. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **16**, 434-444.

Yamane T., Jeong S.T., Goto-Yamamoto N., Koshita Y. and Kobayashi S., 2006. Effects of temperature on anthocyanin biosynthesis in grape berry skins. *Am. J. Enol. Vitic.*, **57**, 54-59.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

CAPÍTOL IV. COMPOSICIÓ DE PROCIANIDINES DE LES LLAVORS

“Vigour vine and cluster uniformity on seed composition in a warm Mediterranean climate.”

Maite Edo-Roca, Antoni Sánchez-Ortiz, Montserrat Nadal, Míriam Lampreave i Josep Valls.

Departament de Bioquímica i Biotecnologia, Facultat d’Enologia, Universitat Rovira i Virgili. Marcel·lí Domingo s/n 43007,
Tarragona, Catalonia, Spain

Enviat a *Spanish Journal of Agricultural Research* (2013).

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

IV.1. INTRODUCCIÓ

Els flavan-3-ols [catequines monomèriques i proantocianidines oligo-polimèriques o tanins (PAs)] són una família de compostos fenòlics i es localitzen a la pell i a les llavors de la baia del raïm (Prieur *et al.* 1994; Thorngate i Singleton, 1994).

Aquests compostos són principalment responsables de l'impacte gustatiu i l'estabilitat del color del vi. D'altra banda, els flavan-3-ols i PAs són cada vegada més reconeguts pel fet de tenir efectes beneficiosos per a la salut dels éssers humans (Bagchi *et al.* 2000, Santos-Buelga i Scalbert, 2000; Nakamura *et al.* 2003).

La concentració de les PAs en el raïm depèn de la varietat de vinya i l'anyada, i està influenciada per factors vitícoles i ambientals com ara l'ombreig o la temperatura (Cohen i Kennedy, 2010; Chira *et al.* 2011).

La més alta concentració de la majoria dels flavan-3-ols té lloc durant la primera fase de creixement de la baia (Kennedy *et al.* 2001; Koyama i Goto-Yamamoto, 2008), amb una disminució aproximadament a partir del verol fins a la verema (Romeyer *et al.* 1986; de Freitas i Glories, 1999).

La síntesi i acumulació dels flavan-3-ols comença molt aviat en el desenvolupament de la baia, al voltant de la floració, continua fins al verol i durant 1-2 setmanes després del verol en llavors (Kennedy *et al.* 2002). Aquest període de biosíntesi dels flavan-3-ols coincideix amb la formació de les catequines monomèriques: catequina i epicatequina, respectivament (Bogs *et al.* 2005), les quals es combinen durant la maduració per donar lloc a les proantocianidines o tanins (Fig IV.1).

Les proantocianidines oligo-polimèriques o tanins es generen a partir de la unió de monòmers de flavan-3-ol per formar des de dímers fins a polímers. Els dímers presents a les llavors del raïm uneixen els monòmers entre les posicions C4-C8 (dímers B1, B2, B3, B4) i C4-C6 (dímers B5, B6, B7, B8) (de Freitas *et al.* 1998). En els oligòmers i polímers es distingeixen les unitats terminals i les unitats d'extensió de la cadena (Fig IV.1).

Les llavors són més riques en flavan-3-ols que les pells. Tanmateix, existeixen diferències entre les PAs de la llavor i les PAs de la pell. Les PAs de la llavor són procianidines i estan formades per subunitats (+)-catequina (C), (-)-epicatequina (EC) i (-)-epicatequina-3-O-gal·lat (ECG) (Fig IV.2). Les PAs de la pell, que difereixen de les de les llavors principalment per la presència de prodelfinidines, també contenen (-)-epigal·locatequina (EGC) i petites quantitats de gal·locatequina (Souquet *et al.* 1996) (Fig IV.2). A més, les PAs de la pell tenen un major grau mitjà de polimerització (mDP) i una menor proporció de subunitats gal·loilades que les PAs de les llavors (Di Stefano, 1995; Moutonet *et al.* 1996). Com és ben sabut, un més alt índex mDP i un més alt percentatge de gal·loilació causarà una major sensació d'astringència (Vivas i Glories, 1996; Vidal *et al.* 2003).

Durant les darreres etapes de la maduració, els nivells de PAs extraïbles disminueixen (Downey *et al.* 2003). Fisiològicament, l'extractabilitat decreixent de les PAs, en particular en les pells de raïm, representa una disminució en l'amargor i l'astringència de la baia i, probablement, forma part de l'estratègia de dispersió de les llavors que inclou l'acumulació de sucres i la biosíntesi d'antocians a les baies (Koes *et al.* 1994 revisat per Downey *et al.* 2006). La disminució de les procianidines extraïbles durant la maduració és degut a la polimerització de les PAs (Coombe i McCarthy, 2000; Fournand *et al.*, 2006). Tanmateix, el mecanisme real de la causa d'aquesta disminució de les procianidines extraïbles encara no s'ha dilucidat (Dixon *et al.* 2005, Lepiniec *et al.* 2006).

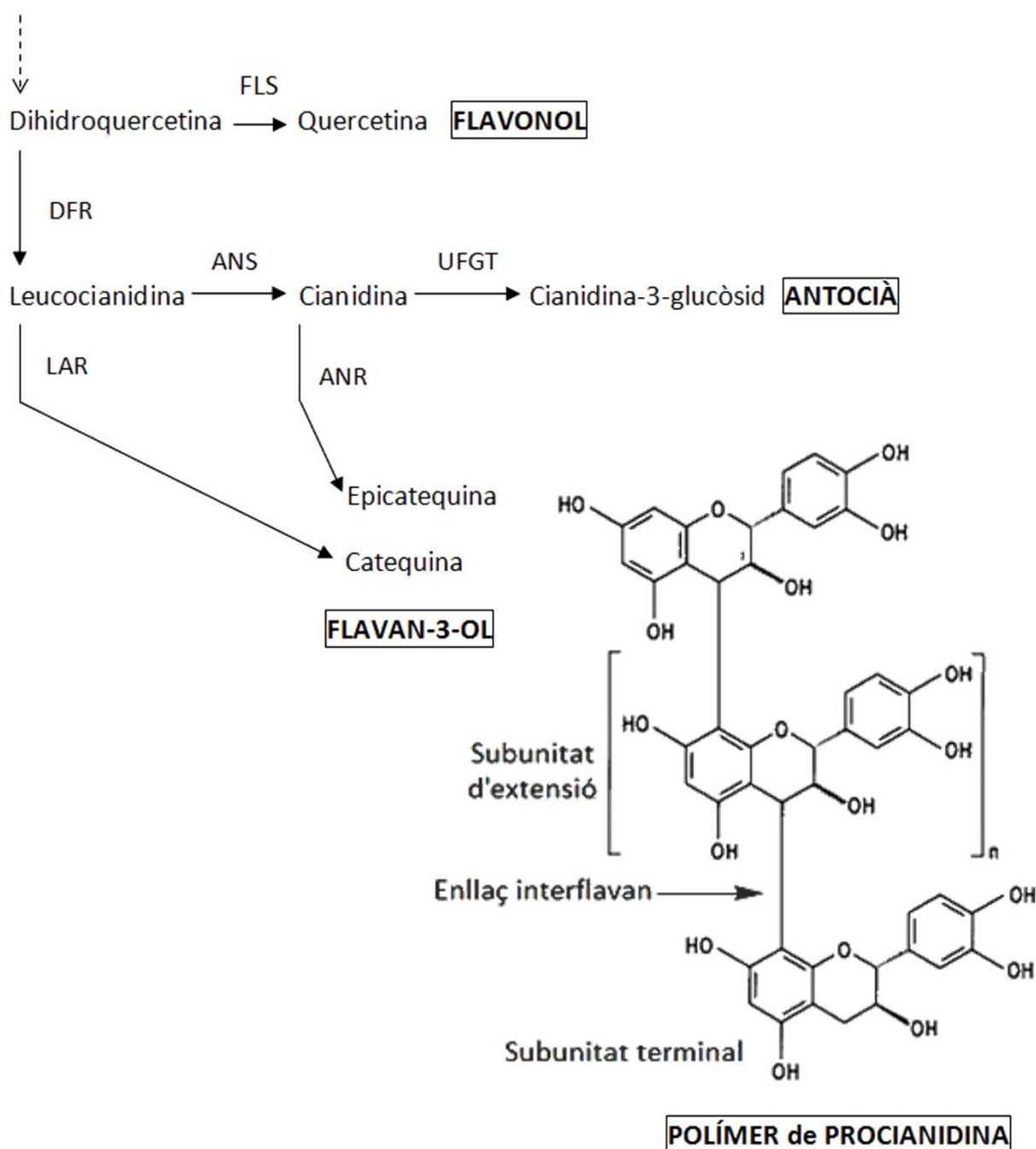
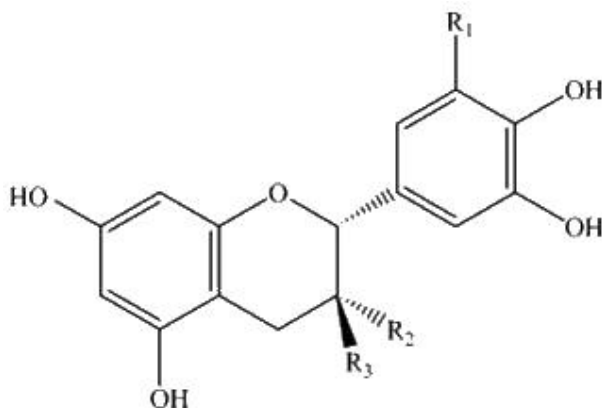


Figura IV.1. Esquema de la ruta dels flavonoides que condueix a la síntesi dels antocians i polímers de procianidina. La leucoantocianidina reductasa (LAR) catalitza la reducció de leucocianidina a catequina i l'antocianidina reductasa (ANR) catalitza la reducció de cianidina a epicatequina, ambdós monòmers poden formar la unitat terminal del polímer de procianidina. (Adaptació de Bogs *et al.* 2005)

És ben sabut que la zona de cultiu, la ubicació dels ceps a la vinya, la posició del raïm en el cep i la posició de les baies del raïm poden produir algunes diferències en la maduració (Smart *et al.* 1985; Haselgrove *et al.* 2000; Le Moigne *et al.* 2008) i poden afectar a la qualitat del vi. Diversos estudis se centren en els diferents canvis ambientals (exclusió de la radiació solar, impacte de la temperatura, ...) i les pràctiques vitícoles (poda, maneig de la canòpia, ...) i la composició en els diferents estadis de maduració sobre el contingut de PAs del raïm i la composició fenòlica dels vins (Harbertson *et al.* 2002, Cortell *et al.* 2005, Ristic *et al.* 2007, Cohen *et al.* 2008). No obstant, manquen estudis sobre la variabilitat del contingut de procianidines de les llavors en les parts distals (superior i inferior) del raïm.



Flavan-3-ols	R ₁	R ₂	R ₃
(+)-catequina	H	H	OH
(-)-epicatequina	H	OH	H
(-)-epicatequina-3-O-gal·lat	H	O-gal·lat	H
(-)-epigal·locatequina	OH	OH	H

Figura IV.2. Unitats monomèriques de flavan-3-ol de la llavor i de la pell.

Els resultats que es presenten en aquest capítol IV corresponen a l'article titulat "Vine vigor and cluster uniformity on seed procyanidin composition in a warm Mediterranean climate" enviat a la revista *Spanish Journal of Agricultural Research* (octubre 2013) (pàg. 179-197). L'objectiu d'aquest estudi va ser determinar la cinètica i el contingut de procianidines de les llavors i el grau d'uniformitat de la maduració d'aquestes llavors en els raïms de Carinyena (Car) i Garnatxa (Gre) sota els efectes del vigor del cep i l'anyada a la DO Terra Alta. Ambdues varietats estaven cultivades en quatre terrers, dos de primerencs o de vigor feble (L-Car i L-Gre) i dos de tardans o de vigor alt (H-Car i H-Gre), situats tots a la DO Terra Alta. El seguiment es va fer durant el 2007 i el 2008.

La metodologia emprada per dur a terme aquest treball s'especifica a l'apartat titulat Materials i mètodes experimentals i analítics d'aquesta tesi (pàg. 39-52).

IV.2. RESULTATS

IV.2.1. Evolució de les procianidines des del verol a la verema

Les figures IV.3a i IV.3b mostren separatament la cinètica de monòmers, dímers i trímers de procianidina de les llavors de Carinyena i Garnatxa des de la setmana després del verol fins a la verema. Cal remarcar que la disminució de monòmers tingué lloc en dues fases. Els pendents de la primera fase (entre $m = -0,11$ i $m = -0,28$) foren més pronunciats que els de la segona (entre $m = -0,25 \cdot 10^{-2}$ i $m = -0,05$). Altrament, la cinètica de dímers i trímers presentà únicament un pendent, gairebé constant al llarg de la maduració.

Les vinyes de vigor feble de Carinyena (L-Car/2007 i L-Car/2008), de produccions d'entre 2,3-2,6 kg·cep⁻¹ (rendiment dèbil) (vegeu Taula I.8), mostraren una disminució de monòmers de les llavors més pronunciada a la primera fase ($m_{L-Car/2007(1)} = -0,18$ i $m_{L-Car/2008(1)} = -0,25$) que les llavors dels ceps de vigor alt (H-Car/2007 i H-Car/2008). És a dir que, oposadament, el vigor alt (ceps de producció de raïm més alta; entre 4,9-5,1 kg·cep⁻¹) causava una cinètica de disminució de monòmers de la llavor a la primera fase ($m_{H-Car/2007(1)} = -0,13$

i $m_{H-Car/2008(1)} = -0,11$) més lenta que el vigor feble, tot i que fou més acusada que la disminució a la segona fase.

Pel que fa a la Garnatxa s'observaren patrons diferents comparat amb la Carinyena. Les vinyes de vigor feble (L-Gre/2007 i L-Gre/2008), de producció entre 2,6 i 2,9 kg·cep⁻¹ (rendiment dèbil) (vegeu Taula I.8), també mostraren una disminució ràpida de monòmers de les llavors a la primera fase ($m_{L-Gre/2007(1)} = -0,18$ i $m_{L-Gre/2008(1)} = -0,28$). Contrastadament, els ceps de H-Gre/2007 (de producció elevada; 4,4 kg·cep⁻¹), presentaren un ràpid decreixement dels monòmers ($m_{H-Gre/2007(1)} = -0,25$); mostrant una tendència similar al vigor feble. A més, cal destacar que el mateix tractament en diferent anyada (H-Gre/2008) mostrà un model cinètic d'un sol pendent ($m_{H-Gre/2008(1)} = -0,15$).

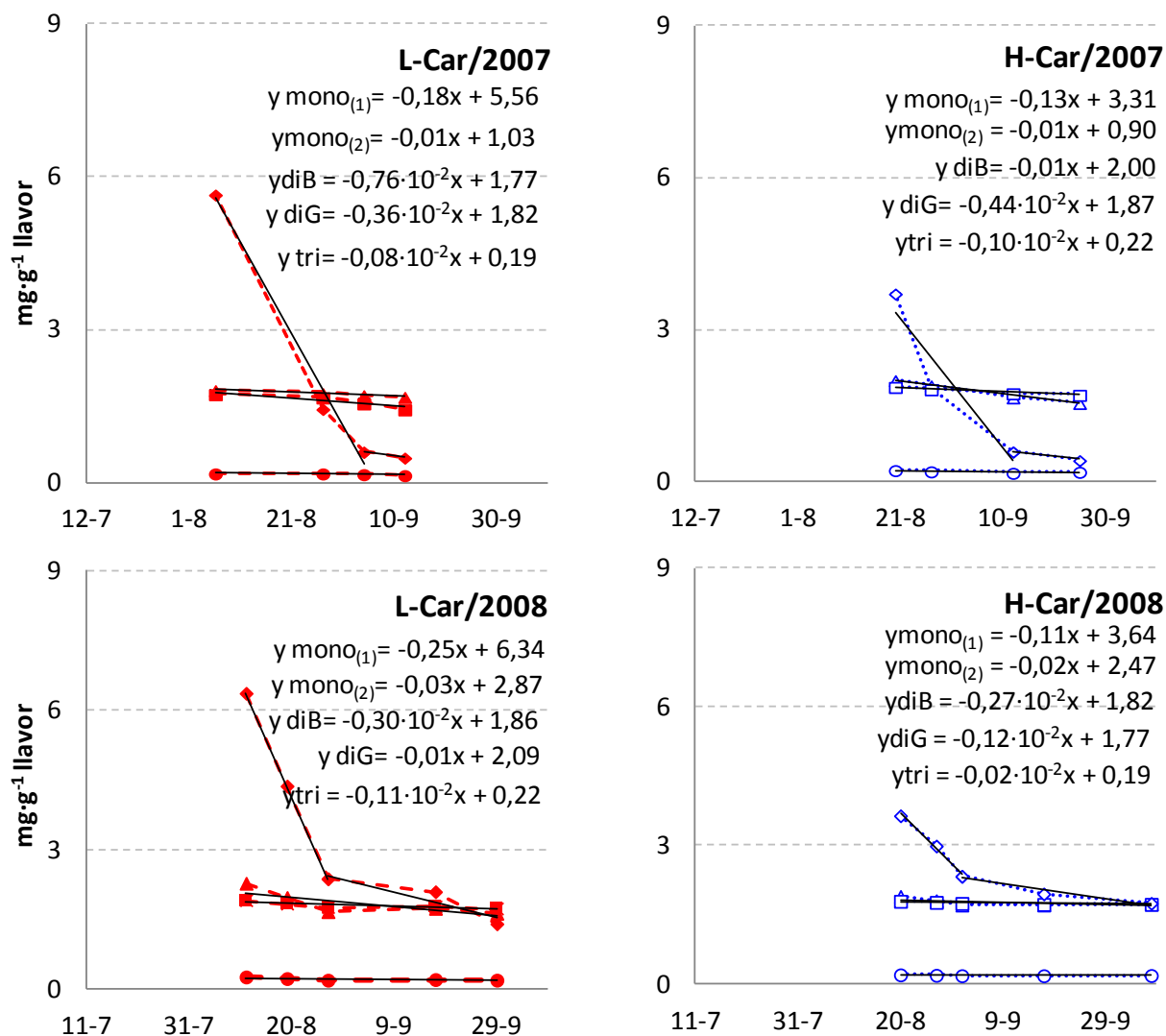


Figura IV.3a. Cinètica de les procianidines de Carinyena (2007 i 2008). Concentració de monòmers (mono), dímers B (diB), dímers gal·lat (diG) i trímers (tri) de procianidina ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) de llavor al llarg de la maduració. —◆—; —★—; —■—; —●— monòmers, dímers B, dímers gal·lat i trímers de vigor feble (L), respectivament.◇....;△....;□....;○.... monòmers, dímers B, dímers gal·lat i trímers de vigor alt (H), respectivament.

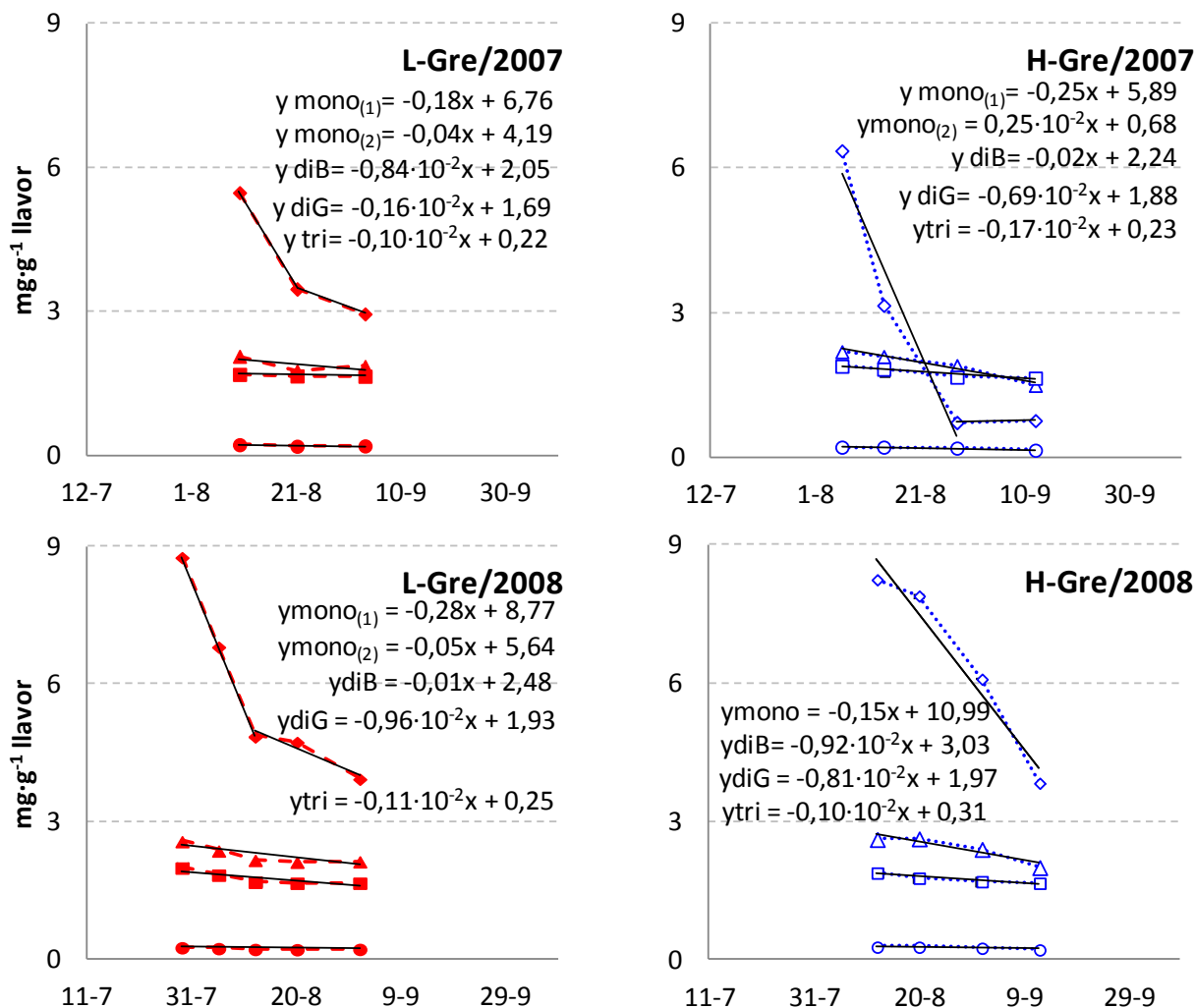


Figura IV.3b. Cinètica de les procianidines de Garnatxa (2007 i 2008). Concentració monòmers (mono), dímers B (diB), dímers gal-lat (diG) i trímers (tri) de procianidina ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) de llavor al llarg de la maduració. —◆—; —★—; —■—; —●—; —○— monòmers, dímers B, dímers gal-lat i trímers de vigor feble (L), respectivament.◇....;△....;□....;○.... monòmers, dímers B, dímers gal-lat i trímers de vigor alt (H), respectivament.

El total de procianidines (suma de monòmers, dímers i trímers) mostrarà una disminució de la concentració al llarg de la maduració en ambdues varietats (Figures IV.4a i IV.4b) degut principalment a la disminució dels monòmers flavan-3-ol (Figures IV.3a i IV.3b). Conseqüentment, s’observaren dos patrons de declivi.

Referent a la Carinyena, les llavors de L-Car presentaren una concentració de PAs més elevada al principi de la maduració (primer mostreig) que les llavors de vigor alt (H-Car) ambdues anyades, encara que la quantitat total assolía valors molt similars al final de la maduració. Les PAs de L-Car i H-Car seguien, clarament, un patró de disminució amb dos pendents. Tant el 2007 com el 2008, durant les primeres setmanes després del verol, el pendent fou molt més acusat (2007: $m_{L-Car(1)} = -0,19$; $m_{H-Car(1)} = -0,14$; 2008: $m_{L-Car(1)} = -0,31$; $m_{H-Car(1)} = -0,13$) que el pendent en el període següent (2007: $m_{L-Car(2)} = -0,01$; $m_{H-Car(2)} = -0,04$; 2008: $m_{L-Car(2)} = -0,03$; $m_{H-Car(2)} = -0,02$) (Figures IV.4a i IV.4b).

Garnatxa seguí el mateix patró que Carinyena l’anyada 2007 (L-Car/2007 i H-Car/2007) i pel tractament L-Gre l’anyada 2008 (L-Gre/2008), amb dos pendents marcadament diferents (2007: $m_{L-Gre(1)} = -0,22$ i $m_{L-Gre(2)} = -0,06$; $m_{H-Gre(1)} = -0,27$ i $m_{H-Gre(2)} = -0,05$; 2008: $m_{L-Gre(1)} = -0,35$ i $m_{L-Gre(2)} = -0,04$). La principal diferència la mostraren les llavors de H-Gre/2008, on la disminució del total de les PAs al llarg de la maduració seguia un

patró amb un únic pendent ($m_{H-Gre} = -0,19$) més lleu que el de la primera fase de L-Gre/2008 ($m_{L-Gre(1)}$) (Figures IV.4a i IV.4b).

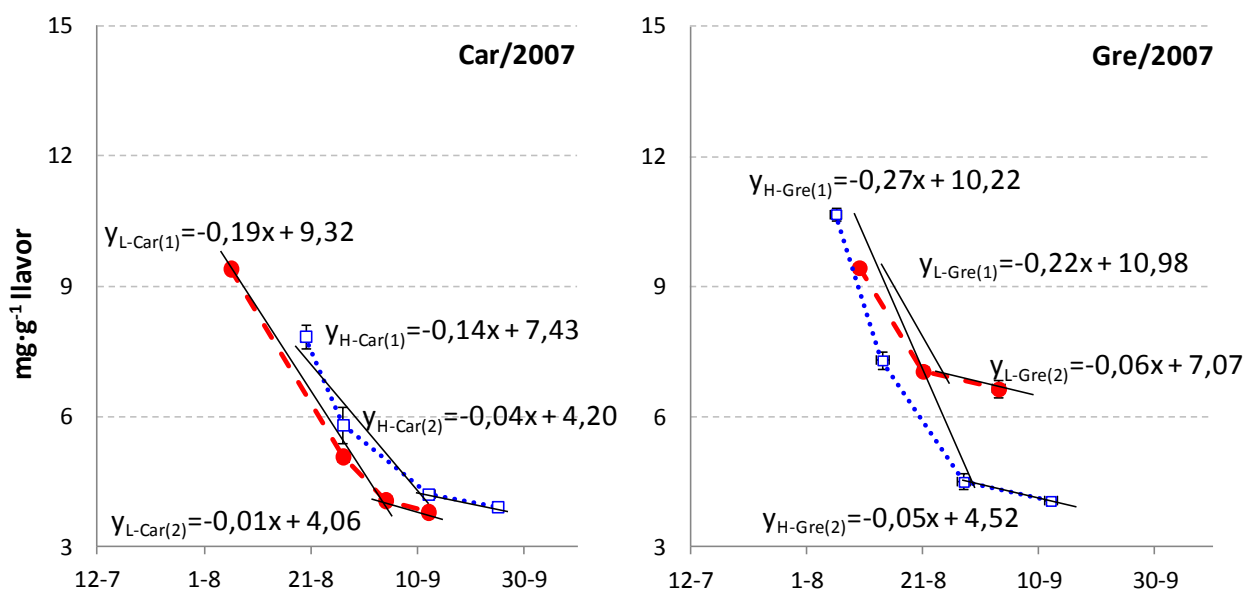


Figura IV.4a. Concentració de procianidina total extraïble ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de llavor durant la maduració per Carinyena i Garnatxa l'anyada 2007. (●— vigor feble (L); □····· vigor alt (H)).

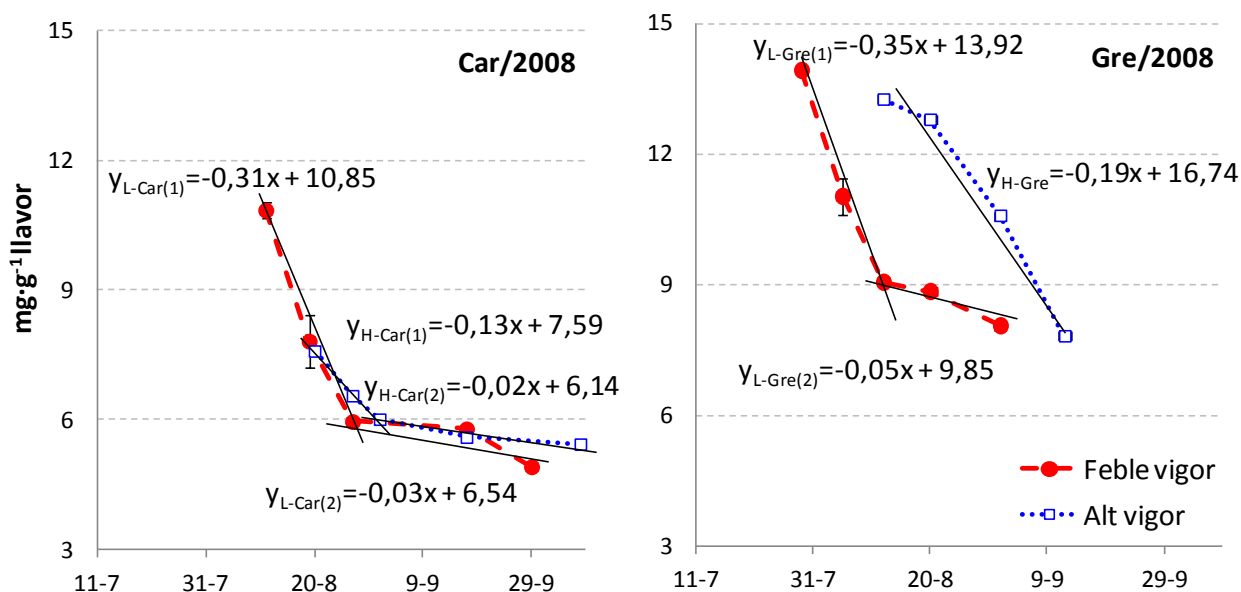


Figura IV.4b. Concentració de procianidina total extraïble ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) de llavor durant la maduració per Carinyena i Garnatxa l'anyada 2008. (●— vigor feble (L); □····· vigor alt (H)).

IV.2.2. Composició de procianidines de la llavor en verema

A partir dels resultats obtinguts de concentració total de procianidines de la llavor cal emfasitzar que Garnatxa acumulà més flavan-3-ol monòmers i oligòmers que Carinyena. El nivell de monòmers flavan-3-ol l'anyada temperada/2008 fou més elevat que el de la càlida/2007. Conseqüentment, l'índex mDP fou més alt l'any càlid en ambdues varietats (Taula IV.1).

Els resultats de la composició de la llavor en Carinyena mostren que el percentatge de monòmers en 2008 fou el doble que en 2007 (Taula IV.1). L-Car/2008 mostrà significativament menor concentració total de PAs

que H-Car/2008. L'anyada càlida/2007, la concentració total de PAs no diferí estadísticament entre les parcel·les de vigor feble i alt. Segons el vigor del cep, l'índex mDP fou estadísticament el mateix en L-Car i en H-Car a les dues veremes tot i que el tractament de vigor feble (L-Car) tendia a una polimerització més alta. El valor de mDP era prop de 2, indicant el predomini dels dímers i trímers sobre les formes monomèriques, com és evident per l'alt percentatge d'aquests compostos.

Oposadament a Carinyena, la proporció de monòmers a Garnatxa de vigor alt (H-Gre/2007) es reduí aproximadament a la meitat de la de vigor feble (L-Gre/2007). I el percentatge de dímers B i dímers gal·lat duplicà la de monòmers. La concentració total de PAs fou significativament més baixa i l'índex mDP més alt que en L-Gre/2007. El 2008, l'mDP fou al voltant d'1,50, i no presentà diferències estadístiques entre els vigors feble i alt, indicant que la quantitat de monòmers i dímers a la llavor era molt similar.

Taula IV.1. Contingut de procianidines de la llavor i grau mitjà de polimerització (mDP) en verema segons l'anyada i el vigor feble (L) o alt (H) per Carinyena i Garnatxa

	Monòmers (%)	Dímers B (%)	Dímers gal·lat (%)	Trímers (%)	Total (mg·g ⁻¹)	mDP
2007						
L-Car	13,1 b	38,1	44,6	4,0	3,79	1,90
H-Car	14,9 a	37,7	43,0	4,0	3,91	1,89
2008						
L-Car	28,1 b	32,8	34,9 a	3,5	4,92 b	1,74
H-Car	32,1 a	31,8	31,7 b	3,4	5,44 a	1,69
2007						
L-Gre	44,0 a	27,7 b	24,6 b	2,9 b	6,66 a	1,58 b
H-Gre	19,0 b	36,3 a	39,9 a	3,8 a	4,08 b	1,84 a
2008						
L-Gre	48,9	26,5	20,7	2,8	8,06	1,52
H-Gre	49,1	25,6	21,3	2,7	7,82	1,51

Valors amb diferents lletres en un mateix grup són significativament diferents ($p \leq 0,05$).

IV.2.3. Composició de procianidines de la llavor en verema. Variabilitat existent en les parts distals del raïm

Pel que fa a la uniformitat de la maduració de les llavors de cadascuna de les baies d'un raïm (Taula IV.2 i IV.3), les quantitats relatives de monòmers flavan-3-ol i oligòmers de procianidina de les parts distals foren significativament diferents l'any càlid i sec (2007), però no l'any temperat (2008).

La composició de les llavors de Carinyena fou heterogènia l'anyada 2007 (Taula IV.2). A L-Car/2007 només foren evidents les diferències estadístiques en el percentatge de monòmers, menors a les llavors de la part superior. Mentre que en el tractament H-Car/2007, la part superior assolí el doble del percentatge de monòmers que la part inferior. El total de PAs (H-Car/2007) fou sempre elevat. Nogensmenys, el grau mitjà de polimerització (mDP) fou estadísticament igual per a ambdues parts distals en tots els tractaments. L'anyada temperada, les llavors de les dues parts distals maduraren uniformement.

Les llavors de Garnatxa maduraren heterogèniament en les parts distals l'anyada càlida (Taula IV.3), igual que a Carinyena (Taula IV.2). Les llavors de la part superior de H-Gre/2007 assoliren una quantitat relativa de monòmers notablement més elevada, contràriament a L-Gre/2007. El mateix patró també s'observà en la concentració total de PAs. El grau mitjà de polimerització (mDP) no fou diferent en les llavors del mateix raïm.

Taula IV.2. Contingut de procianidina de les llavors i grau mitjà de polimerització (mDP) en verema d'acord a les parts superior (sup) i inferior (inf) del raïm de Carinyena

	Monòmers (%)	Dímers B (%)	Dímers gal·lat (%)	Trímers (%)	Total (mg·g ⁻¹)	mDP
2007						
L-Car						
sup	12,5 b	38,5	44,9	4,0	3,76	1,91
inf	14,0 a	37,6	44,1	4,0	3,83	1,89
H-Car						
sup	17,7 a	36,9	41,0 b	3,9	4,14 a	1,85
inf	9,6 b	39,2	46,9 a	4,1	3,54 b	1,94
2008						
L-Car						
sup	28,3	32,7	35,0	3,5	4,89	1,74
inf	28,0	32,9	34,8	3,6	4,95	1,74
H-Car						
sup	31,6	31,9	32,1	3,4	5,34	1,70
inf	32,9	31,6	31,1	3,4	5,60	1,68

Valors amb diferents lletres en un mateix grup són significativament diferents ($p \leq 0,05$).

Taula IV.3. Contingut de procianidina de les llavors i grau mitjà de polimerització (mDP) en verema d'acord a les parts superior (sup) i inferior (inf) del raïm de Garnatxa

	Monòmers (%)	Dímers B (%)	Dímers gal·lat (%)	Trímers (%)	Total (mg·g ⁻¹)	mDP
2007						
L-Gre						
sup	41,7 b	28,2	26,5 a	3,0	6,21 b	1,60
inf	47,7 a	26,8	21,7 b	2,8	7,60 a	1,53
H-Gre						
sup	20,5 a	36,0	38,7 b	3,7	4,26 a	1,81
inf	15,7 b	37,1	42,6 a	3,8	3,85 b	1,87
2008						
L-Gre						
sup	49,5	26,3	20,3	2,8	8,22	1,51
inf	47,5	27,1	21,5	2,8	7,72	1,53
H-Gre						
sup	48,8	25,9	21,1	2,8	7,89	1,51
inf	49,4	25,3	21,5	2,7	7,71	1,51

Valors amb diferents lletres en un mateix grup són significativament diferents ($p \leq 0,05$).

IV.2.4. Efecte de l'anyada, el vigor i la part distal del raïm sobre la composició de procianidines de la llavor

Cada factor involucrat en l'estudi (anyada, vigor, uniformitat) i les interaccions entre alguns d'aquests factors (vigor*uniformitat) en la concentració de flavan-3-ols i PAs i l'índex calculat (mDP) foren considerats per a cada varietat (Taula IV.4).

L'anàlisi factorial multivariant mostrava que l'anyada és el factor més influent en els paràmetres analitzats (dades no mostrades). No obstant, dins de cada anyada hi ha d'altres factors (vigor i uniformitat) que també són influents en la composició de la llavor.

Per tant, per entendre la importància de cada factor en el comportament de la llavor, l'anàlisi factorial fou realitzat amb dades de vigor (feble i alt), uniformitat (superior i inferior) i, també, la interacció entre ells (vigor*uniformitat) en cadascuna de les anyades i les varietats estudiades.

Taula IV.4. Significança de les diferències entre els tractaments de vigor, part superior i inferior, i la interacció vigor*uniformitat

	Monòmers (mg·g ⁻¹)	Dímers B (mg·g ⁻¹)	Dímers gal·lat (mg·g ⁻¹)	Trímers (mg·g ⁻¹)	Total (mg·g ⁻¹)	mDP
<i>Carinyena</i>						
2007						
vigor	***	NS	**	NS	**	***
uniformitat	***	***	***	*	***	***
vigor*uniformitat	***	***	***	**	***	***
2008						
vigor	***	***	***	**	***	***
uniformitat	***	NS	***	NS	***	***
vigor*uniformitat	***	**	***	*	***	***
<i>Garnatxa</i>						
2007						
vigor	***	***	***	***	***	***
uniformitat	***	NS	***	NS	***	**
vigor*uniformitat	***	***	***	**	***	***
2008						
vigor	***	***	***	***	***	***
uniformitat	***	*	***	NS	***	***
vigor*uniformitat	***	***	***	***	***	***

*, **, ***, i NS indiquen significança a $p \leq 0,1$; $p \leq 0,05$, $p \leq 0,001$, i no significant, respectivament.

Carinyena

L'any càlid/2007 no s'observà cap efecte del vigor sobre el % de dímers B o % de trímers i un escàs impacte en el % de dímers gal·lat ($p \leq 0,05$) i la concentració total de PAs ($p \leq 0,05$). La uniformitat influí poc sobre el % de trímers ($p \leq 0,1$). Tanmateix, la influència sobre tots els paràmetres augmentava quan es tenia en compte la interacció dels factors (vigor*uniformitat). L'anyada temperada/2008, la importància del vigor fou més pronunciada que el 2007. La uniformitat no influí sobre el % de dímers B ni el % de trímers. D'altra banda, la interacció dels dos factors en aquesta anyada (2008) disminuí la seva influència sobre el % de dímers B ($p \leq 0,05$) i el % de trímers ($p \leq 0,1$).

Garnatxa

El factor més important després de l'anyada fou el vigor. L'anyada càlida/2007, la uniformitat no afectà el % de dímers B o el % de trímers. La mateixa tendència fou observada en el % de trímers el 2008. No obstant, el vigor, així com la interacció (vigor*uniformitat), influenciaren significativament sobre tots els paràmetres ambdues anyades.

IV.3. DISCUSSIÓ

IV.3.1. Evolució de les procianidines des del verol a la verema

La diferència obtinguda en l'evolució de les procianidines de les llavors des del verol fins la verema (Y_{L-Car} i Y_{L-Gre} , i Y_{H-Car} i Y_{H-Gre}) indicaria que la cinètica dels monòmers i del total de PAs disminueix més ràpidament a Garnatxa que a Carinyena, mostrant dos patrons diferents de declivi (Figures IV.3a, IV.3b, IV.4a i IV.4b).

La majoria de les investigacions anteriors sobre les PAs de les llavors defineixen un model cinètic amb dues fases diferents. Kennedy *et al.* (2000a i 2000b) i Harbertson *et al.* (2002) demostraren que les procianidines

de les llavors de Cabernet Sauvignon i Shiraz disminueixen segons un patró de dos pendents. També De Freitas i Glories (1999) trobaren un patró de dos pendents per Ugni Blanc i Semillón, amb un pendent més acusat durant les dues primeres setmanes després del verol. D'una banda, aquest model és coherent i reforça el nostre model trobat a les llavors de Carinyena (L-Car i H-Car) i de Garnatxa (L-Gre i H-Gre). D'altra banda, la cinètica seguida per H-Gre/2008 suggereix una susceptibilitat de la Garnatxa a assolir llavors madures.

A mesura que la maduració de la llavor avança, els processos de polimerització que es produeixen en els flavan-3-ols causen l'extensió de les procianidines que arriben a la quantitat més elevada en verema (Kennedy *et al.* 2000a; Pastor del Rio i Kennedy, 2006). Segons Saint-Criq de Gaulejac *et al.* (1997) com més subunitats tenen les procianidines, més difícil n'és l'extracció. Per tant, durant la maduració, la quantitat de procianidines disminueix probablement a causa d'una disminució de la seva extracció.

A més, l'evolució de les procianidines de les llavors de cada varietat des del verol a la verema (Figures IV.4a i IV.4b) depenia del vigor i, en conseqüència, de l'entorn del raïm. A les parcel·les de Carinyena, cal assenyalar que en el període II (Taula I.4), la T_{max} va ser del voltant de 30°C, corresponent amb el canvi en la cinètica de l'evolució.

Per altra banda, les temperatures més suaus durant la maduració (períodes II i III) a les parcel·les de Garnatxa de vigor alt (H-Gre) també afectarien a la cinètica de la llavor, doncs la verema temperada (2008) mostrava concentracions elevades de monòmers. En aquest cas, tingué lloc una clara manca de maduració de les llavors.

IV.3.2. Composició de procianidines de la llavor en verema

Malgrat és conegut que la Garnatxa acumula més monòmers flavan-3-ol i oligòmers de procianidina que la Carinyena (Romeyer *et al.* 1986), ambdues varietats mostraren un comportament similar, com es conclou a partir dels resultats obtinguts en la concentració total de procianidines (Taula IV.1). L'anyada temperada, la concentració de PAs de les llavors fou elevat degut a què la concentració de monòmers restava elevada i, per tant, la polimerització de les procianidines no estava afavorida en condicions temperades, oposadament a l'any càlid i sec.

Discutint ambdues varietats per separat:

Carinyena

Revelà un retard de la maduració de la llavor respecte la polpa l'anyada temperada (2008). Contràriament, l'anyada càlida (2007), la maduració de polpa i llavor es produïren en paral·lel. És a dir que malgrat Carinyena assolí valors de Brix superiors el 2008 (L-Car/2008 = 23,8; H-Car/2008= 22,5) a causa d'una maduració més perllongada que el 2007 (L-Car/2007 = 21,8; H-Car/2007= 21,3), la maduració de les llavors el 2008 va ser incompleta en el moment de la verema (Taula IV.1).

A més, sota condicions de vigor alt (H-Car), la maduració es retardà a les llavors i la polpa com es demostra pel menor Brix i el major contingut de monòmers a H-Car que a L-Car, independentment de l'anyada. És a dir que l'any càlid causaria una maduració sincrònica de la polpa i les llavors de Carinyena independentment del vigor, però l'any temperat la maduració paral·lela de la polpa i les llavors no estaria afavorida en vigor alt (i rendiments alts). De fet, el raïm de H-Car/2008 no hauria arribat a la maduració òptima, doncs Carinyena és una varietat de cicle llarg i necessita més GDD per completar la maduració en aquestes condicions de vigor i anyada. Talment, l'increment de GDD en L-Car/2008 és més alta que en H-Car/2008 en els 3 períodes establerts (I, II, III). A més, cal remarcar que en els períodes II i III de 2007, la temperatura mitjana (T_m) de H-Car fou 21,4°C i 19,0°C (Taula I.4), respectivament; mentre que el 2008, la T_m fou menor (18,9°C i 12,8°C).

Garnatxa

Les llavors de Garnatxa mostraren un elevat percentatge de monòmers (Taula IV.1), indicant atemporalitat de maduresa entre polpa i llavor l'anyada temperada/2008, tot i que assolí valors acceptables de Brix independentment del vigor (L-Gre/2008 = 23,2; H-Gre/2008= 22,0). El 2007, les condicions de vigor alt afavoriren la reducció de la proporció de monòmers, causant un increment de l'mDP. Per tant, l'anyada càlida (Brix: L-Gre/2007 = 26,0; H-Gre/2007= 25,7), les llavors maduraren diferent depenent de l'efecte del vigor, sent el vigor alt i l'anyada càlida (H-Gre/2007) les millors condicions per madurar.

Les llavors de Garnatxa (L-Gre i H-Gre) aconseguiren el mateix nivell de PAs a la verema de 2008 [L-Gre (8,06 mg·g⁻¹) i H-Gre (7,82 mg·g⁻¹)] contràriament al 2007 [L-Gre (6,66 mg·g⁻¹) i H-Gre (4,08 mg·g⁻¹)]. En aquesta varietat, la T_{màx} en el període II de 2007 superà els 35°C durant 6 dies a la parcel·la de L-Gre; mentre que les temperatures es mantingueren més suaus durant la maduració (períodes II i III) en H-Gre (Taula I.4). Per tant, l'assoliment d'una concentració més baixa l'any càlid (2007) suggereix que les condicions d'anyada càlida i vigor alt (H-Gre/2007), en el cas de la Garnatxa, permet una òptima maduració de la llavor. En contraposició, les condicions d'anyada càlida i vigor feble (L-Gre/2007) revelaren una immaduresa de les llavors, palesant una sensibilitat d'aquesta varietat front les condicions climàtiques extremes, doncs ocorria quan s'enregistraven temperatures màximes elevades i baixa humitat relativa en aquesta parcel·la durant la maduració. El diferent patró observat a Carinyena i Garnatxa duu a considerar una gestió vitícola específica de cada varietat per millorar la maduració de la llavor.

IV.3.3. Composició de procianidines de la llavor en verema. Variabilitat existent en les parts distals del raïm

La maduració de cadascuna de les baies dins un mateix raïm pot causar diferències en la maduració de la collita i, en última instància, en les propietats organolèptiques del vi resultant.

En el present estudi s'observà que l'anyada càlida i seca causava que les llavors de la part superior maduressin millor en el tractament de vigor feble (L-Car/2007 i L-Gre/2007), doncs obtingueren nivells més baixos de monòmers. Mentre que les llavors de la part inferior maduraven millor en condicions de vigor alt (H-Car/2007 i H-Gre/2007) (Taula IV.2 i IV.3). A més, cal emfasitzar que les diferències de Brix entre les parts distals del raïm (Taula III.1) no sempre es corresponien amb les més grans diferències en contingut de monòmers i oligòmers de la meitat superior i inferior dels raïms.

IV.3.4. Efecte de l'anyada, el vigor i la part distal del raïm sobre la composició de procianidines de la llavor

D'acord amb els resultats de l'anàlisi factorial multivariant (Taula IV.4), independentment de l'anyada, el vigor és el factor més influent sobre la maduració de les llavors de Garnatxa. En canvi, la maduració de les llavors de Carinyena no depèn tant del vigor quan l'anyada és càlida. Destacar que l'anyada càlida, les llavors de Carinyena estan més influenciades per l'efecte de la interacció vigor*uniformitat que per cada factor individualment.

IV.4. CONCLUSIONS

El present estudi palesa que l'evolució de les procianidines totals de la llavor des del verol fins la verema depèn principalment de la disminució dels monòmers. La cinètica d'aquesta evolució depèn de la varietat, l'anyada i el vigor. En condicions d'anyada temperada, Carinyena i Garnatxa tenen un comportament similar, mantenint un nivell alt de monòmers flavan-3-ol i una baixa polimerització, fets que suggereixen

que la llavor no ha madurat completament. Es confirma que l'evolució de la concentració de procianidines de les llavors és més lenta en ceps de producció elevada. Només en el cas de Garnatxa, la polimerització de les procianidines de les llavors està afavorida sota condicions càlides (temperatures molt elevades i sequera) i ceps de vigor alt.

En el moment de la verema, la composició de procianidines de les llavors d'un raïm tant de Carinyena com de Garnatxa depèn en primera instància de l'anyada i després del vigor. De la mateixa manera que la composició de les llavors de les parts superior i inferior. L'anyada temperada (2008), la composició de les llavors és homogènia en ambdues parts del raïm. L'anyada càlida (2007), les llavors superiors maduren millor en vigor feble, mentre que les llavors inferiors maduren millor en vigor alt.

En zones de clima mediterrani com la del present estudi, la gestió de la sansa i el control de la maceració serà necessari per evitar procianidines immadures en els vins resultants.

IV.6. Referències bibliogràfiques (no citades a l'article corresponent)

1. Bagchi D., Bagchi M., Stohs S.J., Das D.K., Ray S.D., Kuszynski C.A., Joshi S.S. and Pruess H.G., 2000. Free radicals and grape seed proanthocyanidin extract: importance in human health and disease prevention. *Toxicology*, **148**, 187-197.
2. Freitas V.A.P. de, Glories Y., Bourgeois G. and Vitry C., 1998. Characterisation of oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds by liquid secondary ion mass spectrometry. *Phytochem.*, **49**, 1435-1441.
3. Freitas V.A.P. de and Glories Y., 1999. Concentration and compositional changes of procyanidins in grape seeds and skin of white *Vitis vinifera* varieties. *J. Sci. Food Agr.*, **79**, 1601-1606.
4. Koes R.E., Quattrocchio F. and Mol J.N.M., 1994. The flavonoid biosynthetic pathway in plants: Function and evolution. *Bioessays*, **16**, 123-132
5. Nakamura Y., Tsuji S. and Tonogai Y., 2003. Analysis of proanthocyanidin grape seed extracts, health foods and grape seed oils. *J. Health Sci.*, **49**, 45-54.
6. Santos-Buelga C. and Scalbert A., 2000. Proanthocyanidins and tannin-like compounds nature occurrence dietary intake and effects on nutrition and health. *J. Sci. Food Agr.*, **80**, 1094-1117.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

Vine vigor and cluster uniformity on seed procyanidin composition in a warm Mediterranean climate

M. Edo-Roca*, A. Sánchez-Ortiz, M. Nadal, M. Lampreave and J. Valls

Departament de Bioquímica i Biotecnologia, Facultat d'Enologia, Universitat Rovira i Virgili, Marcel·lí Domingo s/n 43007, Tarragona, Catalonia, Spain

*Corresponding author: Maite Edo-Roca. E-mail address: maite.edo@gmail.com

Running title: Seed composition in a warm Mediterranean climate

Abstract

Seed composition of Carignan and Grenache were analyzed to assess the impact of vintage climatology, plant vigor and bunch variability on the composition and quality of grapes. This study was carried out over vintages 2007 and 2008 in Terra Alta denomination of origin (DO). This region is located in northeastern Spain, and characterized by a Mediterranean climate with a continental tendency.

Procyanidin composition of seeds from 4 vineyards was analyzed by Rapid resolution liquid chromatography (RRLC-DAD-TOF/MS). Vintage, vigor and ripeness uniformity have an influence on the procyanidin concentration in seeds. Flavan-3-ol polymerization increases in warm year, together with a notable dependence on the variety and vine vigor. Grenache seed composition is likely to be more vulnerable than Carignan in warm year and low vigor. High levels of flavan-3-ol monomers and low polymerization characterize the seeds in temperate year. For each variety, the enological practices during maceration would be strongly recommended according to the grapevine vigor and vintage climatology.

Key words: vintage, vigor, ripeness heterogeneity, polymerization, RRLC-DAD-TOF/MS, Carignan, Grenache.

Resumen

La composición de las semillas de Cariñena y Garnacha fue analizada para evaluar el impacto de la climatología de la añada, el vigor de la cepa y la variabilidad en la composición de las bayas de un mismo racimo. Este estudio se realizó durante las añadas 2007 y 2008 en la denominación de origen (D.O.) Terra Alta. Región situada en el noreste de España y caracterizada por un clima mediterráneo con tendencia continental.

La composición en procianidinas de las semillas de 4 viñedos se analizó por cromatografía líquida de resolución rápida (RRLC-DAD-TOF/MS). La añada, el vigor y la uniformidad de la maduración del racimo tienen influencia sobre la acumulación de dichos compuestos. La polimerización de las moléculas de flavan-

3-ol aumenta en año cálido con una notable dependencia de la variedad y el vigor de la planta. La composición en procianidinas de la semilla en Garnacha es más vulnerable que la de Cariñena en año cálido y vigor débil. Los altos niveles de monómeros flavan-3-ol y la baja polimerización caracterizan las semillas en año templado. Por lo que se recomienda que las prácticas enológicas durante la maceración en bodega sean adecuadas según la variedad, el vigor y la climatología del año.

Palabras clave: añada, vigor, heterogeneidad, polimerización, RRLC-DAD-TOF/MS, Cariñena, Garnacha.

Introduction

Flavan-3-ols [monomeric catechins and oligo-polymeric proanthocyanidins (PAs)] are a large family of phenolic compounds and are localized in the skins and seeds of the grape berry (Prieur *et al.*, 1994, Thorngate & Singleton, 1994). These compounds are mainly responsible for the gustatory impact and color stability of wine. The concentration of PAs in grapes depends on the cultivar and the vintage, and is influenced by viticultural and environmental factors such as shading or canopy temperature (Cohen & Kennedy, 2010; Chira *et al.*, 2011). The highest concentration of most flavan-3-ols occurs during the first phase of berry growth (Kennedy *et al.*, 2001; Koyama & Goto-Yamamoto, 2008), with a decline from veraison to harvest (Romeyer *et al.*, 1986; De Freitas & Glories, 1999). Flavan-3-ols synthesis and accumulation starts very early in berry development, during blooming, and continues until veraison, and for 1-2 weeks after veraison in seeds (Kennedy *et al.*, 2002). This period of flavan-3-ols biosynthesis coincides with the formation of the monomeric catechins: catechin and epicatechin, which are widely considered to combine during ripening to give proanthocyanidins (Bogs *et al.*, 2005). There are differences between seed PAs and skin PAs. Seed PAs consist of (+)-catechin (C), (-)-epicatechin (EC), and (-)-epicatechin-3-*O*-gallate subunits (ECG) (Figure 1). Grape skin PAs also contain (-)-epigallocatechin (EGC) and small amounts of galocatechin (Souquet *et al.*, 1996). In addition, skin PAs have a higher mean degree of polymerization (mDP) and a lower proportion of galloylated subunits than those from seeds (Di Stefano, 1995; Moutonet *et al.*, 1996). And it is well known that the greater mDP and the greater percentage of galloylation will cause a greater sensation of astringency (Vivas & Glories, 1996; Vidal *et al.*, 2003).

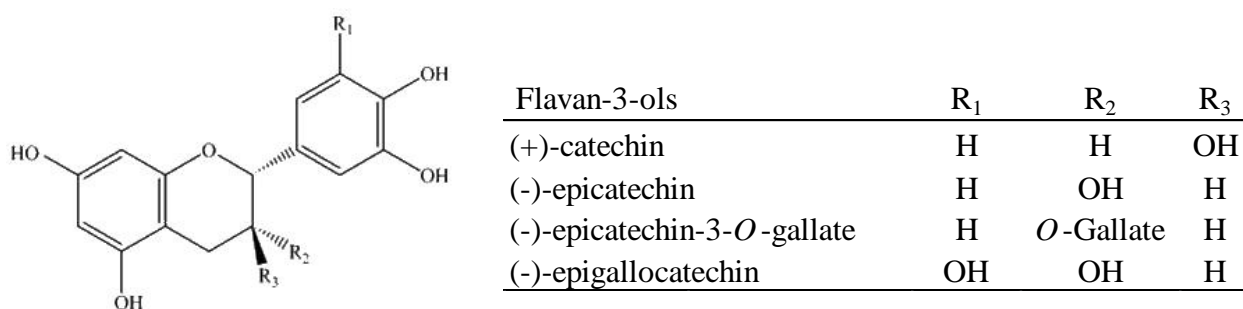


Figure 1. Flavan-3-ol monomeric units in seed and skin

During the later stages of ripening, the extractable levels of PAs start to decline (Downey *et al.*, 2003). Physiologically, the decreasing extractability of PAs, particularly from grape skins, represents a decrease in the bitterness and astringency of PAs in the berry and is likely part of the seed dispersal strategy that includes sugar accumulation and anthocyanin biosynthesis in the berry (Downey *et al.*, 2006). The decrease in extractable PAs during ripening is the result of polymerization of the PAs (Coombe & McCarthy, 2000; Fournand *et al.*, 2006). However, the actual mechanism of what causes this decrease in extractable PAs has yet to be elucidated (Dixon *et al.*, 2005, Lepiniec *et al.*, 2006). It is well known that the grape growing region, location of vines in the vineyard, bunch position into the vine canopy, and berry position into the bunch generates some differences in the ripening rate (Smart *et al.*, 1985; Haselgrove *et al.*, 2000; Le Moigne *et al.*, 2008) and can affect the wine quality. Several studies have focused on the different environmental changes, viticultural practices and composition at different stages of maturity on the PAs content of grapes and wine phenolic composition (Harbertson *et al.*, 2002, Cortell *et al.*, 2005, Ristic *et al.*, 2007, Cohen *et al.*, 2008). However, there is a lack of research about procyanidin content from distal parts (top and bottom) of the bunch. Consequently, the aim of this study was to determine the grade of the uniformity in procyanidin content of two different varieties cultivated under the effects of vigor and vintage in a warm and dry Mediterranean grape growing region (Terra Alta DO, northeastern Spain).

Material and methods

Site details

Terra Alta Denomination of Origin (DO) is located in the pre-coastal mountains, in the province of Tarragona (Spain). This region has a Mediterranean climate with a continental tendency characterized by temperatures varying sharply from day to night and from summer to winter and receiving very low annual rainfall. According to the heat summation method, based on temperature and developed by Amerine & Winkler (1944), Terra Alta can be classified as Climate Region IV. The typical soils of the region, known as *panal* (mixture of silt and limestone), belong to the Entisols order according to the American Soil Taxonomy (SSS, 1998).

Plant material and experimental design

The study was carried out in 2007 and 2008 vintages. It was conducted in Carignan (Car) and red Grenache (Gre) varieties and two different levels of vigor are considered. According to previous statistic results of plant vigor measurements, two parcels can be considered, low (L) and high (H), showing that the most vigorous grapevines grew and produce consistently more than the weakest vines (Table 1). In total 4 combination vigor/variety were established: L-Car (alt. 370 m), H-Car (alt. 305 m), L-Gre (alt. 236 m), and H-Gre (alt. 422 m). Three plot replicates were randomly distributed in each treatment, with each elementary plot consisting of 30 vines.

All parcels have a minimum slope, which ranges between 4% and 7%. Vine spacing in L-Car and H-Car was 1.4m (between vines) x 2.8m (between rows); and 1.2m x 2.8m in L-Gre and H-Gre. 10-year-old vines were grown in un-irrigated trials. Plants were bush-trained and pruned to 5-7 buds in low (L) vigor plants and 9-11 buds in high (H) vigor plants. L-Gre parcel was located in Xeric petrocalcic soil and grafted on *110R* rootstock (resistant to limestone at 17%). L-Car/*110R* vines were growing on Xerofluent soil. Soils of low vigor parcels are shallow, had moderate stoniness and good drainage capacity. H-Gre vines were growing in Xerorthent soil and grafted on *41B* rootstock (resistant to limestone at 40%). H-Car/*41B* combination was placed in deeper soil (Xerofluent) than L-Car. Soils of high vigor parcels were deeper, more clayey and without stones, allowing for greater water retention.

Table 1. Vine vigor characterization

	Total leaf area (m ² ·vine ⁻¹)	Berry weight x 10 (g)	Yield (Kg·vine ⁻¹)	Pruning weight (g)
2007				
L-Car	3.0 b	15.7 b	2.9 b	282 b
H-Car	4.0 a	22.9 a	5.1 a	710 a
2008				
L-Car	3.9 b	20.0 b	2.3 b	420 b
H-Car	5.7 a	21.9 a	4.9 a	734 a
2007				
L-Gre	2.6 b	15.6 b	2.6 b	264 b
H-Gre	5.9 a	20.4 a	4.4 a	659 a
2008				
L-Gre	3.4 b	14.5 b	2.9 b	318 b
H-Gre	5.3 a	19.4 a	6.1 a	744 a

Mean value and standard deviation (SD). Values with different letters in a single group are significantly different ($p < 0.05$).

Climatic data

According to meteorological data provided by the Meteocat weather station located in Batea village (lat. 41.09°, long. 0.32°, alt. 382m) (<http://www.ruralcat.net/agrometeo/html/agrometeobc90.htm>) collected over 10 years, average growing degree days (GDD) achieve a value of 2136°C, annual mean temperature (T_m) is around 14.7°C and total annual rainfall and evapotranspiration (ET₀) are 470mm and 1036mm, respectively (Table 2). Annual T_m for *spring* period was 1°C higher in 2007, showing 15.7°C in 2007 vs. 14.6°C in 2008, whilst temperature was similar for the *summer* period on both vintages. In addition, *spring* of 2007 was characterized by a higher GDD value with an increase of 105°C and a rainfall diminution of 111mm compared to the same period in 2008. In *summer* season, GDD were similar for both vintages. Annual rainfall was 384mm in 2007 while in 2008 it was 588mm. Consequently this characterization defines 2007 as warmer and drier than 2008.

Table 2. Yearly meteorological data of the experimental site and long-term (10 years) climatic data

	Mean temperature (°C)			GDD (°C)			Rainfall (mm)			ET ₀ (mm)		
	Annual	spring	summer	Annual	spring	summer	Annual	spring	summer	Annual	spring	summer
2007	14.6	15.7	22.5	2040	564	1150	384	190	16	1058	330	448
2008	14.2	14.6	22.8	1921	459	1179	588	301	61	1021	326	446
2000-2009	14.7			2136			470			1036		

Spring: from March 20th to June 20th. *Summer*: from June 21st to September 20th.

Additionally, a HOBO weather station (www.onsetcomp.com) was placed in each treatment in order to collect data of minimum (Tmin), maximum (Tmax), mean temperature (Tm) and relative humidity (%RH) to characterize the specific conditions of every parcel (see Table 5). Meteorological data collected using HOBO weather stations gave clearer information to enable discussion about the vintage changes on phenological grape stages: fruit set, veraison and harvest (Table 4).

Number of days with a higher average temperature of 35°C (daysTmax>35°C), number of days with a higher average temperature of 40°C (daysTmax>40°C), and thermal amplitude (ThAmplitude) and number of days with thermal amplitude higher than 20°C (daysThAmplitude>20°C) were calculated.

Fruit sampling and analysis

In order to analyse pulp ripening and phenolic maturity of the distal parts of the grapes during ripening and at harvest, samples of four bunches from three replications per treatment were randomly collected. Samplings were carried out approximately every week after veraison in order to have measurements at the same physiological stage, to compensate for the delay between vineyards, and to get comparable results between treatments. Samples of each replicate were divided in two parts (top and bottom half of the bunch) as previously described in Edo-Roca *et al.* (2013).

For each part, a sample of 100 berries was used to determine the sugar level (degree Brix), acidity (g·L⁻¹ tartaric acid) and pH according to O.I.V (1990); and another sample of 300 berries was used to analyze phenolic maturity according to the method described by Nadal (2010).

Determination and identification of procyanidins by RRLC-DAD-TOF/MS

Chemicals: All solvents were of HPLC grade. Water, methanol and formic acid were purchased from J.T. Baker (Phillipsburg, NJ). Standard Gallic acid was purchased from Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA); (+)-catechin from Fluka (Buchs, Switzerland); and dimer monogallate, procyanidin C1 (trimer), epicatechin gallate and procyanidin B2 (dimer) from Polyphenols Biotech (Villenave d'Ornon, France).

Sample seed extraction: Approximately 100 berries from each replicate were hand-pressed to separate the pulp, the skin and seeds. Seeds were washed three times with Milli-Q water, dried on filter paper, lyophilized and crushed to finally obtain a fine powder. 50mL of methanol solution was added to 1g of seed powder. Samples were stirred and ultrasonicated for 15 minutes to completed extraction, then centrifuged at 8000rpm at 5°C for 7min. Supernatant was evaporated with N_{2(g)} then the solid obtained was dissolved to 20% of methanol for HPLC grade, 0.1% of formic acid (98%) and Milli-Q water and it was filtered through 0.22µm PVDF filter before injection in RRLC-DAD-TOF/MS (rapid resolution liquid

chromatography coupled with diode array detection and electrospray ionization time-of-flight mass spectrometry)..

Instrumentation: Seed procyanidins were analysed on a Rapid Resolution Liquid Chromatograph RRLC 1200 (Agilent Technologies, USA). The RRLC was coupled to a TOF mass spectrometer G6220A (Agilent Technologies, USA) equipped with an electrospray interface. Detection was done by a DAD (diode array detector).

Chromatographic conditions: According to Valls *et al.* (2009) methodology, a volume of 3µL of each sample was injected onto a Zorbax Eclipse Plus C18 column (Agilent Technologies). The phenolic compounds were identified according to their order of elution, the retention times of pure compounds (gallic acid, catechin, procyanidin dimer B2, dimer monogallate, procyanidin trimer C1 and epicatechin gallate) and their molecular masses (Table 3). The analyses were performed between 280nm and 306nm wavelength.

Table 3. Compounds identified in the procyanidin fraction of seeds from Carignan and Grenache obtained by chromatography

peak	t _R (min)	[M-H] ⁻ (m/z)	compound
1	0.6	865	procyanidin trimer T1
2	0.8	169	gallic acid
3	1.9	577	procyanidin dimer B3
4	2.1	577	procyanidin dimer B1
5	2.4	865	procyanidin trimer T2
6	2.8	289	catechin
7	3.4	577	procyanidin dimer B4
8	3.7	577	procyanidin dimer B2
9	4.7	729	procyanidin dimer monogallate
10	5.0	289	epicatechin
11	5.0	865	procyanidin trimer C1
12	5.1	577	procyanidin dimer B
13	5.7	881	procyanidin dimer digallate
14	6.2	441	epicatechin gallate
15	6.7	577	procyanidin dimer B

Mass spectrometry: The ionization of the compounds was carried out by electrospray in negative mode. Nitrogen was used as drying gas and also as nebulizing gas at an inlet pressure of 60 psi and a temperature of 350°C. Analyses were carried out in scan mode from m/z 100 to 1600.

Mean degree of polymerization (mDP)

The flavanol fraction was estimated according to $mDP = (\sum(N_i \times U_i)) / N_t$. Where N_i is the amount of flavanols of each group (i.e., monomers, dimers B, dimers gallate and trimers), U_i is the number of elementary units in each group of flavanols (i.e., 1, 2, or 3 for monomers, dimers, and trimers, respectively), and N_t is the amount of total flavanols in the sample ($=\sum N_i$). The method used to calculate mDP has been previously described by González-Manzano *et al.* (2006).

Statistical analysis

Analysis of the variance (ANOVA) was conducted using SPSS 19.0. Significant ($p \leq 0.05$) differences between means of three replicates were identified using Tukey's test. Factorial multivariate analysis results show the effects of vigor and uniformity separately as well as interaction among them ($p \leq 0.1$; $p \leq 0.05$; $p \leq 0.001$).

Results

A) Climatic characterization and effect on vine development

To better understand how vintage climatology affected the maturation of vineyards, three periods were defined: I, II and III; where (I) refers to the period between fruit set and veraison; (II) from veraison to advanced ripeness (one week prior to harvest) and (III) last stage of ripening (the last week before harvest) (Table 4). Parcels of L-Car and L-Gre resulted in lower %RH than H-Car and H-Gre during the grape growing season for both years. In general, temperatures in L vigor treatments achieved higher temperatures than H vigor. Tm differed between vigor treatments in Carignan during the summer season (periods I, II and III); but in L-Gre, Tm was only higher in periods II and III (from veraison to harvest date). L-Car registered lower thermal amplitude (ThAmplitude) than H-Car, contrary to treatments of Grenache.

Table 4. Climatic characterization of all treatments in both vintages

	2007						2008					
	Low vigor			High vigor			Low vigor			High vigor		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
<i>Carignan</i>												
Tmin (°C)	16.7	16.0	12.6	15.0	13.3	12.9	16.8	16.0	10.4	15.7	12.4	5.3
Tmax (°C)	29.9	28.9	28.6	30.0	29.8	24.8	29.6	28.2	20.3	28.8	25.4	20.3
Tm (°C)	23.0	22.0	20.6	22.8	21.4	19.0	23.3	21.7	14.8	22.4	18.9	12.8
ΔGDD (°C)	786	357	64	885	341	58	790	478	30	753	362	19
daysT > 35°C	3	3	0	1	4	0	3	1	0	1	0	0
daysT > 40°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ThAmplitude (°C)	13.2	12.9	15.9	14.2	16.4	12.0	13.0	12.2	9.9	13.4	13.0	15.0
daysThAmplitude > 20°C	1	1	0	6	10	0	1	0	0	2	2	0
RH (%)	51.8	52.1	55.6	53.1	56.3	68.5	59.1	61.1	55.6	62.0	69.5	78.5
<i>Grenache</i>												
Tmin (°C)	15.5	16.5	15.0	17.1	16.3	13.7	15.3	17.1	16.1	17.4	17.5	15.8
Tmax (°C)	29.7	32.7	33.5	29.9	29.4	28.7	29.1	32.4	33.2	29.2	29.1	17.3
Tm (°C)	22.5	24.3	23.5	23.0	22.3	20.3	22.0	24.6	24.1	22.9	22.5	21.3
ΔGDD (°C)	716	442	92	769	353	14	691	380	100	766	287	65
daysT > 35°C	4	12	3	4	3	0	4	6	0	0	0	0
daysT > 40°C	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ThAmplitude (°C)	14.2	16.2	18.5	12.9	13.1	15.0	13.8	15.3	17.2	11.8	11.7	11.4
daysThAmplitude > 20°C	5	8	4	0	0	0	2	3	0	0	0	0
RH (%)	49.4	48.5	49.7	53.7	51.9	53.8	59.8	58.0	61.2	63.5	65.6	68.8

T: temperature; GDD: growing degree days; daysT>: number of days with temperature higher than; ThAmplitude: thermal amplitude; days ThAmplitude>: number of days with thermal amplitude higher than; RH: relative humidity.

Comparing varieties, Grenache phenology (fruit set, veraison and ripening) happens earlier than Carignan. Actually, the length of the growing period (from budbreak to leaf drop) is longer in Carignan than Grenache (Table 5). Dates of phenological phenomena occurred later in 2008 than 2007 for both cultivars. Veraison showed a delay in 2008 in both varieties, although the duration of the period was the same. Even if the differences between dates of fruit set and veraison were similar for both cultivars, Carignan showed a clear delay on harvest date in 2008. Phenology stages were found to happen sooner in low (L) vigor vineyards for both vintages and in both varieties.

Table 5. Date of fruit set, veraison and harvest for each treatment on both vintages

Parcel	2007			2008		
	Fruit set	Veraison	Harvest	Fruit set	Veraison	Harvest
L-Car	6-Jun	6-Aug	12-Sep	10-Jun	11-Aug	29-Sep
H-Car	9-Jun	18-Aug	25-Sep	16-Jun	20-Aug	8-Oct
L-Gre	29-May	26-Jul	3-Sep	1-Jun	29-Jul	1-Sep
H-Gre	7-Jun	6-Aug	12-Sep	13-Jun	12-Aug	12-Sep

B) Evolution of seed procyanidins from veraison to harvest

Figures 2a and 2b show separately the kinetics of monomers, dimers and trimers of procyanidins from veraison to harvest for Carignan and Grenache, respectively.

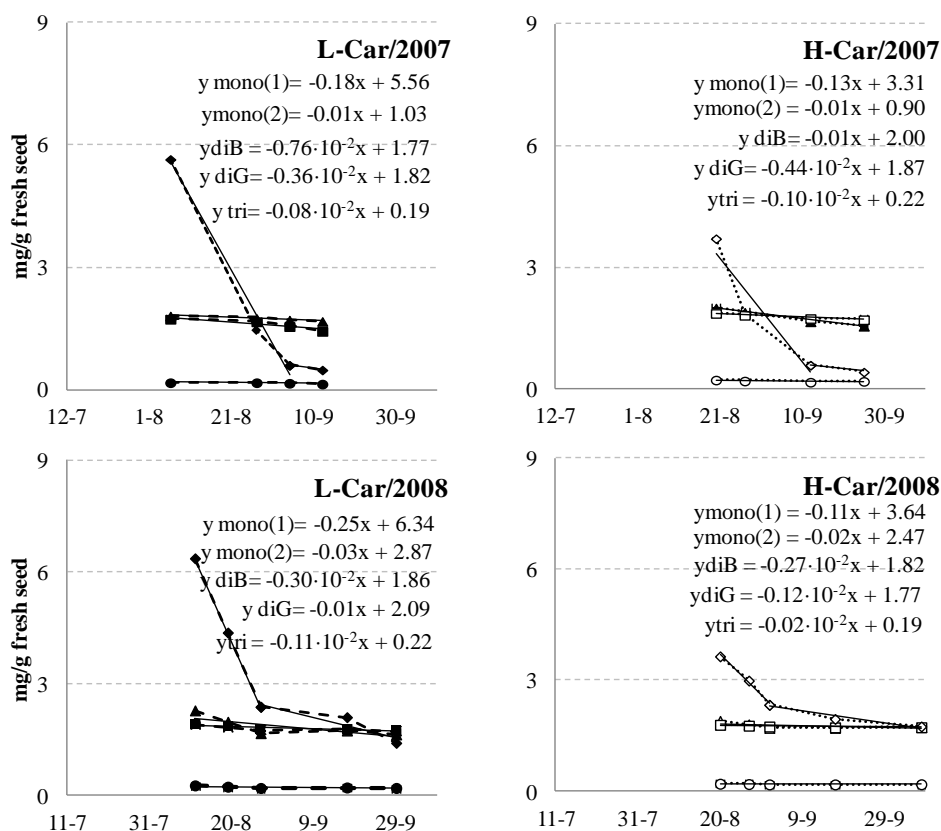


Figure 2a. Procyanidins of Carignan (2007 and 2008). Concentration of monomers (mono), dimers B (diB), dimers gallate (diG) and trimers (tri) from fresh seed during fruit ripening. —◆—; —★—; —■—; —●— monomers, dimers B, dimers gallate and trimers from L vigor, respectively.◇....;△....;□....;○.... monomers, dimers B, dimers gallate and trimers from H vigor, respectively.

Note that the decrease of monomers took place in two phases. The slopes in the first phase (between $m = -0.11$ and $m = -0.28$) were more pronounced than the second (between $m = -0.25 \cdot 10^{-2}$ and $m = -0.05$). The weak vines of Carignan (L-Car/2007 and L-Car/2008), which yield ranged between 2.3-2.6 kg·vine⁻¹ (see Table 1), showed a decrease of seed monomers in the first phase ($m = -0.18$ and $m = -0.25$) more pronounced than the high vigor vines (H-Car/2007 and H-Car/2008). It means that high vigor vines, corresponding with more elevated yield ranging between 4.9-5.1 kg·vine⁻¹) showed a slower kinetic performance also in the first phase ($m = -0.11$ and $m = -0.13$).

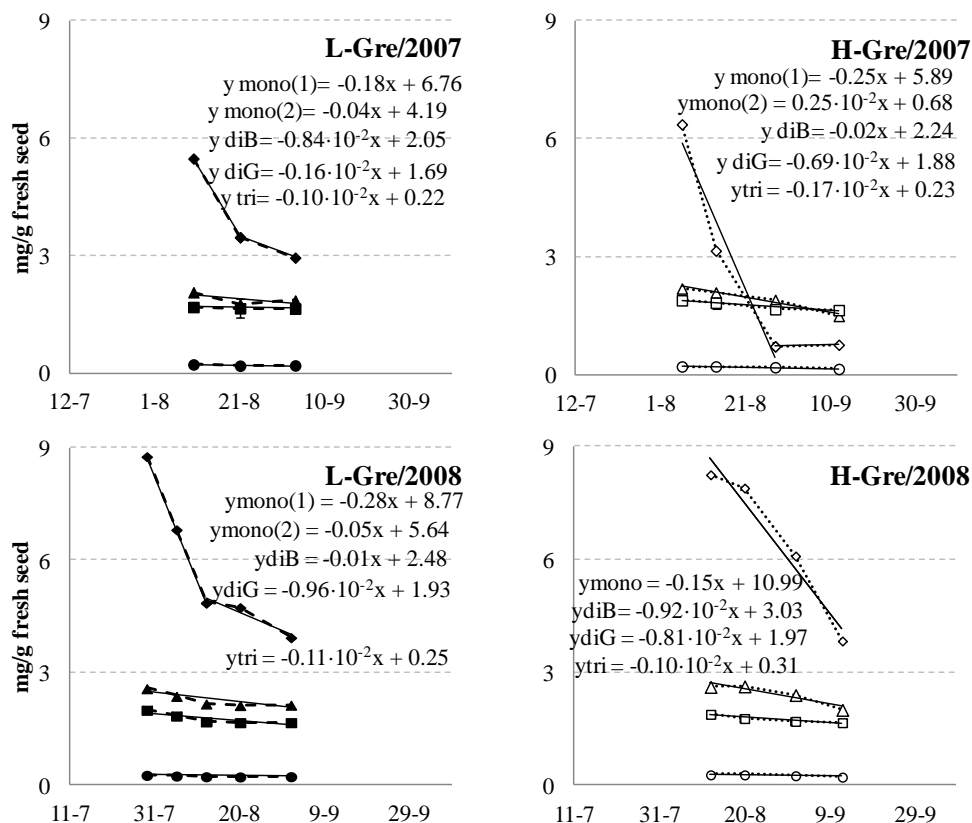


Figure 2b. Procyanidins of Grenache (2007 and 2008). Concentration of monomers (mono), dimers B (diB), dimers gallate (diG) and trimers (tri) from fresh seed during fruit ripening.

—◆—; —★—; —■—; —●— monomers, dimers B, dimers gallate and trimers from L vigor, respectively.
◇.....;△.....;□.....;○..... monomers, dimers B, dimers gallate and trimers from H vigor, respectively.

In regard to Grenache compared to Carignan, different patterns were observed. The weak vines (L-Gre/2007 and L-Gre/2008), which yield ranged between 2.6-2.9 kg·vine⁻¹ (see Table 1), also showed a fast decrease in seed monomers in the first phase ($m = -0.18$ and $m = -0.28$). In contrast, H-Gre/2007 treatment (with 4.4 kg·vine⁻¹) presented a rapid seed monomers decrease ($m = -0.25$); showing a similar trend to those of low vigor. It should be noticed that the same treatment but in different vintage (H-Gre/2008) showed a kinetic model with a single slope ($m = -0.15$).

Total PAs (sum of monomers, dimers and trimers) showed a diminution of concentration during ripening for both varieties (Figures 3a and 3b). This trend is mainly due to flavan-3-ol monomers decrease (Figures 2a and 2b), consequently, two different patterns of decline were also observed.

Concerning Carignan, L-Car showed higher PAs concentration at the beginning of ripening (period II) than H-Car plants for both vintages, even if the total procyanidins was very similar at the end of maturation. PAs for L-Car and H-Car followed a clearly two-slope pattern decrease. Both in 2007 and in 2008, during the first two weeks after veraison the slope was higher (see Figures 3a and 3b). On the other hand, the slope in the following period showed a lower value and almost the same till the end of ripeness.

Grenache followed the same pattern than Carignan in 2007 (L-Car/2007 and H-Car/2007) and for low vigor vines in 2008 (L-Gre/2008), with two markedly different slopes (see Figures 3a and 3b). The main difference can be shown in the H-Gre/2008 treatment, where the diminution of total PAs along the maturation followed a unique pattern with slighter slope ($m_{H-Gre} = -0.19$) than the first slope of L-Gre/2008 ($m_{L-Gre(1)}$).

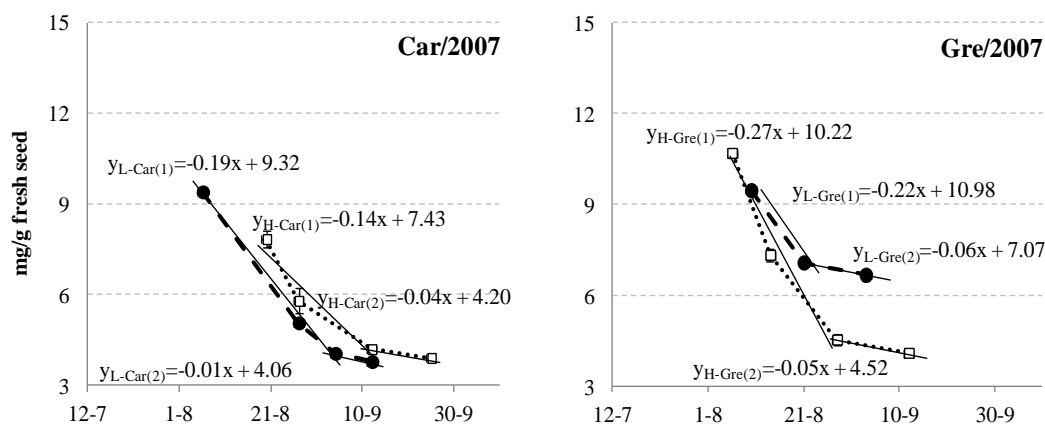


Figure 3a. Concentration of total procyanidin ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) from fresh seed during fruit ripening for Carignan and Grenache in 2007.

—●— L vigor; ···□··· H vigor.

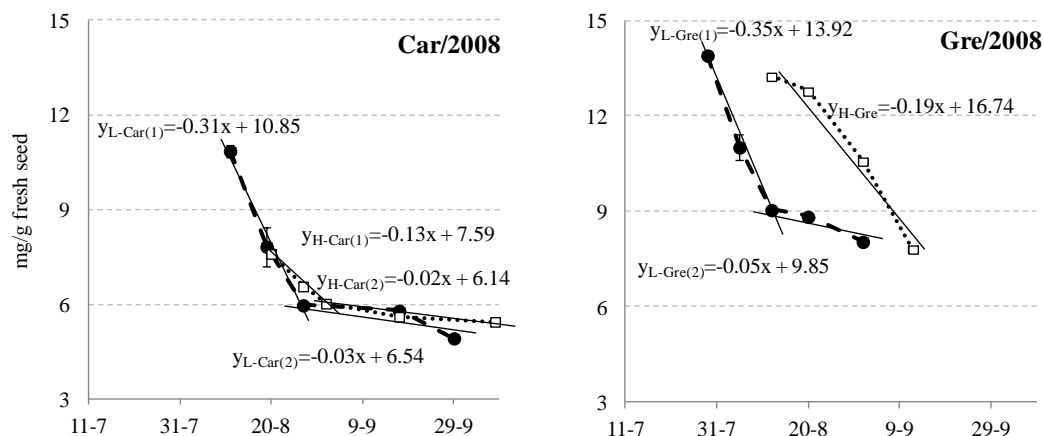


Figure 3b. Concentration of total procyanidin ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) from fresh seed during fruit ripening for Carignan and Grenache in 2008.

—●— L vigor; ···□··· H vigor.

C) Seed procyanidin composition at harvest

Grenache accumulated more flavan-3-ol monomers and oligomers than Carignan. The level of monomeric flavan-3-ol in temperate/2008 vintage was higher than in warm/2007 (Table 6). Consequently, the mDP was higher in warm than temperate vintage for both varieties.

Results of seed composition in Carignan showed that the percentage of monomers in 2008 was twice the relative amount than 2007. L-Car/2008 significantly showed less concentration of total PAs than H-Car. In

warm vintage/2007, total concentration of PAs did not differ statistically between vigor parcels. Within vigor, the mDP index was statistically the same in L-Car than in H-Car in both vintages in spite of the tendency for less vigorous treatment (L-Car) to achieve a higher polymerization. The mDP value was close to 2, indicating the predominance of dimers over trimeric and monomeric forms, as evident by the highest percentage of these compounds.

In contrast to Carignan, the proportion of monomers in high vigor of Grenache (H-Gre/2007) is reduced significantly to about half the amount of that of weak vigor. And the proportion of dimers B and dimers gallate doubled the percentage of monomers in the seed. The total procyanidins attained were significantly lower and, as expected, the mDP higher than L-Gre/2007. In 2008, mDP was about 1.50 and did not present statistical differences between low and high vigor, this value indicates the amount of monomers and dimers were very similar in the seed.

Table 6. Procyanidin content and mDP in seeds at harvest according to vintage and vigor effect for Carignan and Grenache

	Monomers (%)	Dimers B (%)	Dimers gallate (%)	Trimers (%)	Total (mg·g ⁻¹)	mDP
2007						
L-Car	13.1 b	38.1	44.6	4.0	3.79	1.90
H-Car	14.9 a	37.7	43.0	4.0	3.91	1.89
2008						
L-Car	28.1 b	32.8	34.9 a	3.5	4.92 b	1.74
H-Car	32.1 a	31.8	31.7 b	3.4	5.44 a	1.69
2007						
L-Gre	44.0 a	27.7 b	24.6 b	2.9 b	6.66 a	1.58 b
H-Gre	19.0 b	36.3 a	39.9 a	3.8 a	4.08 b	1.84 a
2008						
L-Gre	48.9	26.5	20.7	2.8	8.06	1.52
H-Gre	49.1	25.6	21.3	2.7	7.82	1.51

Values with different letters in a single group are significantly different ($p \leq 0.05$).

D) Seed procyanidin composition from distal parts of bunch at harvest

Regarding the uniformity in seed ripeness of each of the berries within a bunch (Tables 7 and 8), it was found that the relative amounts in seed flavan-3-ol monomers and procyanidin oligomers of the distal parts were significantly different in warm and dry (2007) vintage but not in temperate (2008).

The seed composition of Carignan was not completely uniform in 2007 (Table 7). Just in L-Car/2007, statistical differences were evident in the percentage of monomers, which was lower in top side seeds. Opposite, in H-Car/2007, top seeds reached twice the percentage of monomers than bottom seeds. The total PAs (H-Car/2007) was also higher. Nevertheless, the mDP was statistically equal for both sides in all treatments. In temperate vintage, both top and bottom seeds ripened evenly.

Seed ripeness of Grenache showed heterogeneity between distal parts in 2007 (Table 8), as it happened to Carignan (Table 7). H-Gre/2007 top side showed a notably higher relative amount of monomers, oppositely to L-Gre/2007. The same pattern was also observed in the total PAs concentration. The mDP was not different in the seeds from the same bunch.

Table 7. Procyanidin content and mDP in seeds at harvest according to top and bottom sides of Carignan bunches

	Monomers (%)	Dimers B (%)	Dimers gallate (%)	Trimers (%)	Total (mg·g ⁻¹)	mDP
2007						
L-Car						
top	12.5 b	38.5	44.9	4.0	3.76	1.91
bottom	14.0 a	37.6	44.1	4.0	3.83	1.89
H-Car						
top	17.7 a	36.9	41.0 b	3.9	4.14 a	1.85
bottom	9.6 b	39.2	46.9 a	4.1	3.54 b	1.94
2008						
L-Car						
top	28.3	32.7	35.0	3.5	4.89	1.74
bottom	28.0	32.9	34.8	3.6	4.95	1.74
H-Car						
top	31.6	31.9	32.1	3.4	5.34	1.70
bottom	32.9	31.6	31.1	3.4	5.60	1.68

Values with different letters in a single group are significantly different ($p \leq 0.05$).

Table 8. Procyanidin content and mDP in seeds at harvest according to top and bottom sides of Grenache bunches

	Monomers (%)	Dimers B (%)	Dimers gallate (%)	Trimers (%)	Total (mg·g ⁻¹)	mDP
2007						
L-Gre						
top	41.7 b	28.2	26.5 a	3.0	6.21 b	1.60
bottom	47.7 a	26.8	21.7 b	2.8	7.60 a	1.53
H-Gre						
top	20.5 a	36.0	38.7 b	3.7	4.26 a	1.81
bottom	15.7 b	37.1	42.6 a	3.8	3.85 b	1.87
2008						
L-Gre						
top	49.5	26.3	20.3	2.8	8.22	1.51
bottom	47.5	27.1	21.5	2.8	7.72	1.53
H-Gre						
top	48.8	25.9	21.1	2.8	7.89	1.51
bottom	49.4	25.3	21.5	2.7	7.71	1.51

Values with different letters in a single group are significantly different ($p \leq 0.05$).

E) Effect of vintage, vigor and uniformity on seed procyanidin composition

Factorial multivariate analysis demonstrated that the vintage is the most influential factor on the seed composition (data not shown). Furthermore, there are two factors (vigor and uniformity) that are also influential to the composition of the seed. Therefore, the factorial multivariate analysis was also made with vigor (low and high), uniformity (top and bottom) and its interaction (vigor*uniformity) in each vintage for both varieties (Table 9).

Table 9. Significance of differences within vigor, uniformity, and their interaction

	Monomers (mg·g ⁻¹)	Dimers B (mg·g ⁻¹)	Dimers gallate (mg·g ⁻¹)	Trimers (mg·g ⁻¹)	Total (mg·g ⁻¹)	mDP
<i>Carignan</i>						
2007						
vigor	***	NS	**	NS	**	***
uniformity	***	***	***	*	***	***
vigor*uniformity	***	***	***	**	***	***
2008						
vigor	***	***	***	**	***	***
uniformity	***	NS	***	NS	***	***
vigor*uniformity	***	**	***	*	***	***
<i>Grenache</i>						
2007						
vigor	***	***	***	***	***	***
uniformity	***	NS	***	NS	***	**
vigor*uniformity	***	***	***	**	***	***
2008						
vigor	***	***	***	***	***	***
uniformity	***	*	***	NS	***	***
vigor*uniformity	***	***	***	***	***	***

*, **, ***, and NS indicate significance at $p \leq 0.1$; $p \leq 0.05$, $p \leq 0.001$, and not significant, respectively.

Carignan. In the warm vintage no vigor effect was observed either in % dimers B or % trimers and little impact on % dimers gallate ($p \leq 0.05$) and total PAs content ($p \leq 0.05$). The uniformity had little significance on % trimers ($p \leq 0.1$). However, the interaction vigor*uniformity increased the influence of all parameters. In 2008, the importance of vigor was more pronounced than in 2007. Conversely, uniformity had no significance on % dimers B and trimers. Moreover, the interaction of both factors, in this vintage (2008), decreased its influence on % dimers B ($p \leq 0.05$) and % trimers ($p \leq 0.1$).

Grenache. The most important factor after the vintage effect was vigor. In the warm vintage uniformity had not demonstrated influence either on % dimers B or % trimers. The same tendency was found for % trimers in 2008. However, the vigor as well as the interaction (vigor* uniformity) affected statistically all parameters in both vintages.

Discussion

A) Climatic characterization and effect on vine development

Climatic data of temperature and humidity allows for the clear differentiation of viticultural parcels: low vigor parcels were warmer and drier than high vigor parcels (Table 4). Furthermore, temperature and humidity environmental conditions in periods *I*, *II* and *III* around the grapevine had an influence on the berry development, for instance a high-accumulated temperature and low humidity at the end of a ripening period cause a speeding up of the harvest date. A more pronounced effect was observed in Grenache grapes.

B) Evolution of seed procyanidins from veraison to harvest

The difference obtained with the evolution of seed procyanidins from veraison to harvest (Y_{L-Car} , Y_{L-Gre} , Y_{H-Car} and Y_{H-Gre}) would indicate that both monomers and total seed PAs kinetic decreases faster in Grenache than Carignan and shows two different patterns of decrease (Figures 2a, 2b, 3a and 3b).

Most of the previous research on total seed PAs was conducted to define one kinetic model with two different phases. Kennedy *et al.* (2000a, b) and Harbertson *et al.* (2002) showed that Cabernet sauvignon and Shiraz seeds exhibit a two-slope pattern of diminution. Also De Freitas & Glories (1999) found a two-slope pattern for Ugni blanc and Sémillon, with a steeper slope the first two weeks after veraison. On one hand, this model is consistent and reinforces our model found in Carignan (L-Car and H-Car) and in Grenache only for low vigor vines (L-Gre). On the other hand, kinetics followed by H-Gre/2008 suggests susceptibility linked to Grenache for obtaining ripened seeds.

As long as the maturation of seed advances, polymerization processes result in the extension of procyanidins reaching their highest amount at harvest (Kennedy *et al.*, 2000a; Pastor del Río & Kennedy, 2006). According to Saint-Criq Gaulejac *et al.* (1997) the more subunits procyanidins has, the more difficult the extraction is. Therefore, during ripening, the amount of procyanidins decreases, probably because of a diminution of their extractability.

Furthermore, the evolution of seed procyanidins from veraison to harvest of each variety (Figures 3a and 3b) depended on vigor and, consequently, on the environment around the grape. In parcels of Carignan, it should be noted that T_{max} in period II was around 30°C, corresponding with the kinetics change.

On the other hand, decreasing temperatures during ripening (period II and III) in high vigor parcels of Grenache would have an effect on the kinetics of the seed, because of the temperate vintage 2008, given the high concentrations of monomers in harvest. In this case, a lack of seed maturity occurred.

C) Seed procyanidin composition at harvest

Although it is known that Grenache accumulated more flavan-3-ol monomers and oligomers than Carignan. (Romeyer *et al.*, 1986), both varieties showed similar behavior as concluded from the results obtained in total seed procyanidin content (Table 6). In temperate vintage, seed procyanidin content is high because the concentration of monomers remains elevated, so the polymerization of seed procyanidins is not favored in temperate conditions, contrary to warmer and drier vintages. Discussing both varieties separately:

Carignan showed a delay in the seed maturity vs. the pulp in temperate vintage. Otherwise, pulp and seed maturation occurred in parallel in warm vintage. i.e. Given the effect of vintage, Carignan reached values of higher Brix in 2008 due to a long lasting ripeness than 2007 (Table 6). Consequently, maturity of seeds in 2008 was not completed at the time of harvest.

Moreover, under more vigorous conditions, maturation was later in both, the seed and the pulp, as shown for lower Brix and higher amount of monomers in H-Car than L-Car regardless of the vintage. (Discussion of

pulp maturity process was evaluated in Edo-Roca *et al.*, 2013). For instance, warm vintage would cause the pulp and seed to mature at the same time for Carignan regardless of vigor, but in temperate vintage the ripeness of pulp and seeds would not be favored under high vigor conditions (and high yields). In fact, grape ripeness of H-Car/2008 would not have achieved the grape juice optimal standards of quality because Carignan has a longer growing period and required more heat summation to complete the maturity in these conditions of vigor and vintage. Actually, the increase of GDD in L-Car/2008 parcel is higher than in H-Car/2008 in the 3 periods established (*I, II, III*). Furthermore, it should be noted that in periods *II* and *III* of 2007, T_m of H-Car was 21.4°C and 19.0°C, respectively (Table 4); whilst in 2008, T_m was much lower (18.9°C and 12.8°C).

Grenache. The elevated percentage of monomers in the seeds of Grenache in 2008 showed a delay in seed ripeness compared with the pulp, which achieved acceptable values of Brix, regardless of vigor (Table 6). In 2007, the high vigor conditions favored the reduction of the proportion of monomers, causing an increase of mDP. Therefore, in warm vintage, the seeds ripen differently depending on the vigor effect, the high vigor and warm vintage (H-Gre/2007) present the best conditions to mature. Grenache (L-Gre and H-Gre) reached the same level of PAs at harvest of 2008 [L-Gre (8.06mg·g⁻¹) and H-Gre (7.82mg·g⁻¹)] in contrast to 2007 [L-Gre (6.66mg·g⁻¹) and H-Gre (4.08mg·g⁻¹)]. In this variety, T_{max} in period *II* of 2007 exceeds 35°C for 6 days in the L-Gre parcel; whilst the temperatures remained milder during ripening (periods *II* and *III*) in the H-Gre parcel (Table 4). So, the achievement of a lower concentration in year (2007) suggests that warm vintage conditions and high vigor, in the case of Grenache, allows optimum ripening of the seed. In contrast, the warm vintage in the low vigor vines revealed unripe seeds, indicating sensitivity in this variety during extreme climate conditions, when the high maximum temperatures and low relative humidity were registered in this parcel during ripening. The different pattern observed in Grenache and Carignan lead us to consider a cultural management specifically for each variety in order to improve seed ripeness.

D) Seed procyanidin composition from distal parts of bunch at harvest

In the current study, it was found that in the warm and dry vintage, top seeds ripen better in the low vigor conditions (L-Car/2007 and L-Gre/2007), which yielded the lowest levels of monomers; while the seeds of bottom side were more mature in high vigor (H-Car/2007 and H-Gre/2007) (Tables 7 and 8). Moreover, it should emphasize that the differences between the Brix of distal parts of the bunch did not always correspond to the greater difference in levels of monomers and oligomers of the seeds in the top and bottom half of a bunch.

E) Effect of vintage, vigor and uniformity on seed procyanidin composition

According to the results from the multivariate factorial analysis (Table 9), regardless of the vintage, vigor is the most influential factor on the maturation of Grenache seeds. Instead, seed ripeness for Carignan does not depend on vigor when the vintage is warm. This is to highlight that in warm vintage, the seeds of Carignan were more influenced by the effect of the interaction vigor*uniformity than each factor individually.

Conclusions

In the current study it is clear that the evolution of total seed procyanidins from veraison to harvest depends primarily on the diminution of flavan-3-ol monomers. The kinetics of this evolution depends on the variety, vintage and vigor. Under temperate vintage conditions, Carignan and Grenache have a similar behavior, maintaining a high level of flavan-3-ol monomers and a low polymerization, facts suggesting that the seed has not fully matured. The evolution of procyanidin concentration of seeds is slower in high yield vines.

Under warm conditions (very high temperatures and drought) and high vigor vines, only in Grenache seed PAs polymerization is favored. Grape seed procyanidins depends first on the vintage and to a lesser extent on the vigor, for both Carignan and Grenache. Procyanidin seed composition from the distal parts of the bunch also depends on vine vigor and vintage. In temperate vintage (2008), seed composition is homogeneous in both parts of the bunch. In warm vintage (2007), the top seeds ripen better in low vigor, whereas bottom seeds ripen better in high vigor. In regions with a Mediterranean climate, such as those of the present study, managing the pomace and monitoring maceration is necessary to avoid unripe procyanidins in the resulting wines.

Acknowledgements

Funded national project CICYT (Ref. AGL 2008-04525-CO2-O2); national project CICYT Ref: AGL2011-30408-03) and CDTI funds from “Unió Corporació Alimentària” (2005 - 2009).

References

1. Amerine MA, Winkler AJ, 1944. Composition and quality of musts and wines of California grapes. *Hilgardia*, 15: 493-675.
2. Bogs J, Downey MO, Harvey JS, Ashton AR, Tanner GJ, Robinson SP, 2005. Proanthocyanidin synthesis and expression of genes encoding leucoanthocyanidin reductase and anthocyanidin reductase in developing grape berries and grapevine leaves. *Plant Physiol*, 139: 652-663.
3. Chira K, Lorrain B, Ky I, Teissedre PL, 2011. Tannin composition of Cabernet-Sauvignon and Merlot grapes from the Bordeaux area for different vintages (2006 to 2009) and comparison to tannin profile of five 2009 vintage Mediterranean grapes varieties. *Molecules*, 16: 1519-1532.
4. Cohen SD, Tarara JM, Kennedy JA, 2008. Assessing the impact of temperature on grape phenolic metabolism. *Anal Chim Acta*, 621: 57-67.

5. Cohen SD, Kennedy JA, 2010. Plant Metabolism and the Environment: Implications for Managing Phenolics, *Crit Rev Food Sci*, 50(7): 620-643.
6. Coombe BG, McCarthy MG, 2000. Dynamics of grape berry growth and physiology of ripening. *Aust J Grape Wine Res*, 6: 131-135.
7. Cortell JM, Halbleib M, Gallagher AV, Righetti T, Kennedy JA, 2005. Influence of vine vigor on grape (*Vitis vinifera* L. cv. Pinot noir) and wine proanthocyanidins. *J Agric Food Chem*, 53: 5798-5808.
8. De Freitas VAP, Glories Y, 1999. Concentration and compositional changes of procyanidins in grape seeds and skin of white *Vitis vinifera* varieties. *J Sci Food Agric*, 79: 1601-1606.
9. Di Stefano R, 1995. Extraction of phenolics from grape solids during fermentation. *Acta Hort*, 388: 163-170.
10. Dixon RA, Xie DY, Sharma SB, 2005. Proanthocyanidins—a final frontier in flavonoid research? *New Phytol*, 165: 9-28.
11. Downey MO, Harvey JS, Robinson SP, 2003. Analysis of tannins in seeds and skins of Shiraz grapes throughout berry development. *Aust J Grape Wine Res*, 9: 15-27.
12. Downey MO, Dokoozlian NK, Krstic MP, 2006. Cultural practice and environmental impacts on the flavonoid composition of grapes and wine. A review of recent research. *Am J Enol Vitic*, 57: 257-268.
13. Edo-Roca M, Nadal M, Lampreave M, 2013. How terroirs affects bunch uniformity, ripening and berry composition in *Vitis vinifera* cvs. Carignan and Grenache. *J Int Sci Vigne Vin*, 47: 1-20.
14. Fournand D, Vicens A, Sidhoum L, Souquet J M, Moutounet M, Cheynier V, 2006. Accumulation and extractability of grape skin tannins and anthocyanins at different advanced physiological stages. *J Agric Food Chem*, 54: 7331-7338.
15. González-Manzano S, Santos-Buelga C, Pérez-Alonso JJ, Rivas-Gonzalo JC, Escribano-Bailón MT, 2006. Characterization of the mean degree of polymerization of proanthocyanidins in red wines using liquid chromatography–mass spectrometry (LC-MS). *J Agric Food Chem*, 54: 4326-4332.
16. Harbertson JF, Kennedy JA, and Adams D, 2002. Tannin in skins and seeds of Cabernet Sauvignon, Syrah, and Pinot noir berries during ripening. *Am J Enol Vitic*, 53(1): 54-59.

17. Haselgrove L, Botting D, van Heeswijck R, Høj PB, Dry PR, Ford C, 2000. Canopy microclimate and berry composition: The effect of bunch exposure on the phenolic composition of *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz grape berries. *Aust J Grape Wine Res*, 6: 141-149.
18. Kennedy JA, Matthews MA, Waterhouse AL, 2000a. Changes in grape seed polyphenols during fruit ripening. *Phytochemistry*, 55: 77-85.
19. Kennedy JA, Troup GJ, Pilbrow JR, Hutton D.R, Hewitt D, Hunter CR, Ristic R, Iland PG, Jones GP, 2000b. Development of seed polyphenols in berries from *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz. *Aust J Grape Wine Res*, 6: 244-254.
20. Kennedy JA, Hayasaka Y, Vidal S, Waters EJ, Jones GP, 2001. Composition of grape skin proanthocyanidins at different stages of berry development. *J Agr Food Chem*, 49: 5348-5355.
21. Kennedy JA, Matthews MA, and Waterhouse AL, 2002. Effect of maturity and vine water status on grape skin and wine flavonoids. *Am J Enol Vitic*, 53(4): 268-274.
22. Koyama K, Goto-Yamamoto N, 2008. Bunch shading during different developmental stages affects the phenolic biosynthesis in berry skins of 'Cabernet Sauvignon' grapes. *J Am Soc Hort Sci*, 133(6): 743-753.
23. Le Moigne M, Maury C, Bertrand D, Jourjon F, 2008. Sensory and instrumental characterisation of Cabernet Franc grapes according to ripening stages and growing location. *Food Qual Prefer*, 19: 220-231.
24. Lepiniec L, Debeaujon I, Routaboul J.M, Baudry A, Pourcel L, Nesi N, Caboche M, 2006. Genetics and biochemistry of seed flavonoids. *Annu Rev Plant Biol*, 57: 405-430.
25. Moutounet M, Rigaud J, Souquet J.M. and Cheynier V, 1996. Caracterisation structurale des tanins de la baie de raisin. Quelques exemples de l'incidence du cépage, du terroir et du monde de conduite de la vigne. *Bulletin de l'O.I.V*, 67: 433-443.
26. Nadal M, Phenolic maturity in red grapes, in *Methodologies and results in grapevine research*. Serge Delrot, Hipólito Medrano, Etti Or, Luigi Bavaresco and Stella Grando (ed), 2010. Ed Springer Science, Heidelberg, Germany, pp: 389-411.
27. OIV, 1990. *Récueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts*. Office International de la Vigne et du Vin, Paris.

28. Pastor del Río JL, Kennedy JA, 2006. Development of proanthocyanidins in *Vitis vinifera* L. cv. Pinot noir grapes and extraction into wine. *Am J Enol Vitic*, 57(2): 125-132.
29. Prieur C, Rigaud J, Cheynier V, Moutounet M, 1994. Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds. *Phytochemistry*, 36: 781-784.
30. Ristic R, Downey MO, Iland PG, Bindon K, Francis IL, Herderich M, Robinson SP, 2007. Exclusion of sunlight from Shiraz grapes alters wine colour, tannin and sensory properties. *Aust J Grape Wine Res*, 13: 53-65.
31. Romeyer FM, Macheix JJ, Sapis JC, 1986. Changes and importance of oligomeric procyanidins during maturation of grape seed. *Phytochemistry*, 25: 219-221.
32. Saint-Cricq de Gaulejac N, Augustin M, Vivas N, Glories Y, 1997. A biochemical approach to the evolution of procyanidins in grape seeds during the ripening of red grapes (*Vitis vinifera* L. cv. Merlot Noir). *J Wine Res*, 8(3): 159-167.
33. Smart RE, Robinson JB, Due GR, Brien CJ, 1985. Canopy microclimate modification for the cultivar Shiraz. I. Definition of canopy microclimate. *Vitis*, 24: 17-31.
34. Soil Survey Staff, Keys of Soil Taxonomy, 6th edition. 1998. US Department of Agriculture, Soil Conservation Service: Washington, DC.
35. Souquet J.M, Cheynier V, Brossaud F, Moutounet M, 1996. Polymeric proanthocyanidins from grape skins. *Phytochemistry*, 43: 509-512.
36. Thorngate JH, Singleton VL, 1994. Localization of procyanidins in grape seeds. *Am J Enol Vitic*, 45(2): 259-262.
37. Valls J, Millán S, Martí P, Arola L, 2009. Advanced separation methods of food anthocyanins, isoflavones and flavanols. *J Chromatogr A*, 1216: 7143-7172.
38. Vidal S, Francis L, Guyot S, Marnet N, Kwiatkowski M, Gawel R, Cheynier V, Waters EJ, 2003. The mouth-feel properties of grape and apple proanthocyanidins in a wine-like medium. *J Sci Food Agric*, 83: 564-573.
39. Vivas N, Glories Y, 1996. Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging. *Am J Enol Vitic*, 47: 103-107.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

APÈNDIXS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

APÈNDIX 1. COMPOSICIÓ DE PROCIANIDINES EN VINS

Aquest apèndix 1 correspon a la composició de procianidines en vins. Són dades que no han estat incloses a cap dels articles que conformen aquesta tesi doctoral, però que n'amplien el contingut.

La metodologia emprada per dur a terme aquestes anàlisis s'especifica a l'apartat titulat Materials i mètodes experimentals i analítics d'aquesta tesi (pàg. 39-52).

Segons les anàlisis cromatogràfiques, la concentració total de procianidines als vins de Garnatxa era més elevada que als de Carinyena (Taula A1.1), com ja s'havia donat a conèixer en el cas de la llavor. A més, s'evidenciava que la concentració de PAs era més elevada al vi elaborat l'anyada temperada (2008) que la càlida (2007) en ambdues varietats.

Taula A1.1. Contingut de procianidines del vi i el grau mitjà de polimerització (mDP) segons l'anyada i el vigor feble (L) o alt (H) per Carinyena i Garnatxa

	Monòmers (%)	Dímers B (%)	Dímers gal·lat (%)	Trímers (%)	Total (mg·L ⁻¹)	mDP
2007						
L-Car	11,7	58,1	1,5	28,7	26,0	2,2
H-Car	10,5	58,8	2,1	28,5	23,4	2,2
2008						
L-Car	10,8 b	47,4	10,5 a	31,4	47,4 b	2,2
H-Car	12,1 a	47,6	8,6 b	32,0	59,5 a	2,2
2007						
L-Gre	12,5	50,1	1,7 a	35,7	67,5	2,2
H-Gre	11,8	51,7	1,0 b	35,4	48,3	2,2
2008						
L-Gre	17,2 b	39,5 a	11,4 b	32,7 a	105,1 a	2,2
H-Gre	18,6 a	35,0 b	14,0 a	32,1 b	81,2 b	2,1

Valors amb diferents lletres en un mateix grup són significativament diferents ($p \leq 0,05$).

Quan es tractaven els vins de les dues varietats separatament segons la influència del vigor, els vins no presentaven diferències entre vigors l'anyada seca i càlida (2007). Però l'anyada temperada, el vi de Carinyena de vigor alt (H-Car/2008) mostrava una concentració més elevada de PAs totals que el de vigor feble (L-Car/2008); oposadament als vins de Garnatxa.

L'índex mDP evidenciava que la quantitat relativa de monòmers era inferior a la de trímers i, sobretot, a la de dímers en tots els casos.

Com és ben sabut, gairebé tots els dímers identificats al raïm pertanyen a la sèrie B. La procianidina B1 és la majoritària a les pells, mentre que la B2 és la majoritària a les llavors (Santos-Buelga *et al.* 1995; Jordão *et al.* 2001). En els vins és majoritària la B1, indicant que l'extractabilitat de les procianidines de les llavors és limitada (Hmamouchi *et al.* 1994). Alguns autors calculen la contribució de pells i llavors a la tanicitat dels vins a partir de les relacions que s'estableixen entre el dímer B4, present únicament a les llavors, i el B2, que es troba tant a les pells com a les llavors (de Freitas *et al.* 2000).

Referent als valors de concentració de procianidines de les llavors (Taula IV.1) i els resultats obtinguts al vi (Taula A1.1), cal incidir en el fet que la major part de procianidines presents en el vi procedien de les pells i en menor quantitat de la llavor. Primerament, perquè la concentració en vi era més elevada que en la llavor. Segonament, perquè l'aportació de procianidines per part de les llavors és més complexa que la de

les pells donat que els tanins de les pells són més fàcilment extraïbles degut a la seva localització i major polaritat (especialment en el cas de les prodelphinidines) (González-Manzano *et al.* 2004).

De tota manera, tenint en compte que la maceració fou relativament curta i que manquen procianidines en el vi que només podrien haver estat aportades per les llavors, doncs és coneguda la seva absència a les pells, com la B4, (de Freitas *et al.* 2000; Rodríguez-Montealegre *et al.* 2006), es suggereix que la major part de procianidines presents en els vins obtinguts procedien de les pells.

Taula A1.2. Contingut de procianidines del vi i el grau mitjà de polimerització (mDP) d'acord a les parts superior (sup) i inferior (inf) del raïm de Carinyena i Garnatxa

	Monòmers (%)	Dímers B (%)	Dímers gal·lat (%)	Trímers (%)	Total (mg·L ⁻¹)	mDP
2007						
L-Car						
sup	12,1 a	57,6	1,3 b	29,0	36,0 a	2,2
inf	8,9 b	57,7	3,1 a	30,3	9,5 b	2,2
H-Car						
sup	10,5	59,1	1,5 b	29,0 a	29,7 a	2,2
inf	10,8	57,6	4,8 a	26,8 b	11,9 b	2,2
2008						
L-Car						
sup	10,6	48,1	10,3	31,1	52,9 a	2,2
inf	11,0	46,1	10,8	32,0	39,4 b	2,2
H-Car						
sup	10,8 b	48,8 a	7,9 b	32,5	49,9 b	2,2
inf	13,6 a	45,8 b	9,1 a	31,5	74,6 a	2,2
2007						
L-Gre						
sup	13,1	48,3	2,2 a	36,4	62,1	2,2
inf	11,1	53,2	1,0 b	34,7	77,8	2,2
H-Gre						
sup	11,7	51,8	1,1	35,4	51,1	2,2
inf	12,1	51,4	0,9	35,6	42,5	2,2
2008						
L-Gre						
sup	16,7 b	39,3 a	11,6 a	32,4 b	97,7 b	2,2
inf	18,0 a	38,1 b	10,8 b	33,2 a	120,4 a	2,2
H-Gre						
sup	17,0 b	36,0 a	14,0	33,0 a	65,5 b	2,2
inf	19,8 a	34,7 b	14,1	31,3 b	102,2 a	2,1

Valors amb diferents lletres en un mateix grup són significativament diferents ($p \leq 0,05$).

Abans de la realització de les anàlisis cromatogràfiques es pretenia estimar l'aportació de la llavor al vi utilitzant el dímer B4 com a marcador químic una vegada s'obtinguessin els resultats. Donat que el B4 és el segon dímer més important present en llavor i que no es detecta a la pell, era evident que la presència de B4 seria únicament deguda a l'aportació de la llavor al vi. A més, com s'acaba de mencionar, també és conegut que el dímer B2 és el principal dímer en llavors i pells, és a dir que seria possible estimar la contribució relativa dels tanins de baix pes molecular de les pells i les llavors al vi, calculant la relació entre el B4 i el B2. Tanmateix, en els vins de la present tesi la concentració del dímer B4 quedava reduïda a nivell de traces, per tant, en aquest cas, es considera que l'aportació de les procianidines de la llavor al vi va ser mínima.

Com que malhauradament, no s'analitzaren cromatogràficament les procianidines de les pells, no es podia avaluar quina quantitat de procianidines del vi va ser aportada per les llavors i quina per les pells. Per tant,

en aquest estudi s'hauria d'haver aprofundit en la caracterització de la composició tànica, investigant la concentració de flavan-3-ols i tanins de les pells del raïm en verema per poder calcular-ne l'extracció i estimar l'aportació d'aquests compostos de la llavor i de la pell al vi.

Segons la part distal del raïm (Taula A1.2), els vins de Carinyena eren heterogenis independentment de l'any i el vigor degut a una concentració de procianidines totals generalment més elevada a les parts superiors que a les inferiors. En contraposició, els vins de Garnatxa, l'any temperat acumularen més procianidines totals si havien estat elaborats amb les parts inferiors dels raïms, mentre que l'any càlid no existia variabilitat entre ells. L'índex mDP també era estadísticament igual en el vi procedent de les diferents parts distals del raïm en ambdues varietats.

Es conclou que la composició tànica del vi també varia en funció de la varietat, de l'anyada i del vigor i també de la uniformitat de les parts distals.

Igual que passava a la llavor (Capítol IV), la concentració de flavan-3-ols i procianidines en vi és més elevada a la varietat Garnatxa que a Carinyena per un fenomen endògen o genètic. La climatologia més temperada de l'any 2008 també afavoreix una més alta concentració de PAs. Referent al vigor, el vi de Carinyena tendeix a presentar més PAs en vigor alt (H-Car) i Garnatxa en vigor feble (L-Gre).

La variabilitat observada en el vi, és diferent de la de la llavor. El vi de Carinyena difereix el 2007 i 2008 en ambdós vigors generalment amb més concentració de PAs a les parts superiors, mentre que a la llavor només difereix el 2007 i vigor alt mostrant més concentració també a les parts superiors. El vi de Garnatxa és uniforme el 2007 però presenta variabilitat en 2008, en contraposició a la llavor; a més, en els dos vigors assoleix un vi de les parts inferiors més ric en PAs.

Referències bibliogràfiques

1. Freitas V.A.P. de, Glories Y. and Monique A., 2000. Developmental changes of procyanidins in grapes of red *Vitis vinifera* varieties and their composition in respective wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, **51**, 397-403.
2. González-Manzano S., Rivas-Gonzalo J.C., Santos-Buelga C., 2004. Extraction of flavan-3-ols from grape seed and skin into wine using simulated maceration. *Anal. Chim. Acta*, **513**, 283-289.
3. Hmamouchi M., Es-Safi N., Boubekri C., Bourzeix M. and Essassi E.M., 1994. Qualitative and quantitative analysis of berry proanthocyanidins of four Moroccan grape varieties. *Bull. O.I.V.*, **67**, 901-915.
4. Jordão A.M., Ricardo-da-Silva J.M. and Laureano O., 2001. Evolution of catechins and oligomeric procyanidins during grape maturation of Castelão Francês and Touriga Francesa. *Am. J. Enol. Vitic.*, **52**, 230-234.
5. Rodríguez Montealegre R., Romero Peces R., Chacón Vozmediano J.L., Martínez Gascuena J. and García Romero E., 2006. Phenolic compounds in skins and seeds of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate. *J. Food Comp. Anal.*, **19**, 687-693.
6. Santos-Buelga C., Francia-Aricha E.M. and Escribano-Bailón M.T., 1995. Comparative flavan-3-ol composition of seeds from different grape varieties. *Food Chem.*, **53**, 197-201.

APÈNDIX 2. TAST DE VINS

Aquest apèndix 2 correspon al tast sensorial dels vins elaborats i analitzats químicament en aquesta tesi doctoral. Són dades que no han estat incloses a cap dels articles que la conformen però que en completen el sentit.

Al llarg de la present tesi s'ha incidit en la influència que tenen els compostos fenòlics sobre la qualitat del color, l'estructura, l'estabilitat i les propietats biològiques i sensorials del vi (Robichaud i Noble, 1990; Gawell, 1998; Vidal *et al.* 2004; Guilford i Pezzuto, 2011).

A les varietats negres, la qualitat del vi depèn de la correcta maduració de la pell i de les llavors. És a dir que la pell i les llavors són les principals responsables de la composició fenòlica de les baies. L'extracció dels compostos fenòlics ve supeditada per la seva estructura molecular, i marca la composició i concentració final en el vi condicionant l'estabilitat del color, la més o menys sensació d'amargor i astringència, i la seva capacitat d'envelliment (Mazza, 1995; Vivas *et al.* 2001).

Durant la maceració, els compostos fenòlics de la pell i les llavors són extrets mitjançant un procés de difusió. La durada de la maceració permet estimar la quantitat de compostos fenòlics extraïbles i la seva estructura. Si la maceració és llarga, el vi adquireix més color, més flavonoides i més tanins, és a dir, més compostos fenòlics polimèrics que monomèrics. Generalment, és un vi complex i estable en el temps. Si, en canvi, la maceració és curta, el vi resultant té menys compostos fenòlics. És un vi més lleuger i menys estable, ja que l'escassetat d'aquests compostos no afavoreix els processos de condensació i copigmentació que donen estabilitat al vi (Boulton, 2001; Gómez-Miguez *et al.* 2006; González-Manzano *et al.* 2009).

Al capítol III s'ha vist que l'extracció d'antocians acilats del raïm (acetilats i p-acumarilats), especialment de p-cumarilats, és més baixa que la de no-acilats durant el procés de vinificació (Roggero *et al.* 1984; Mateus *et al.* 2001). Com és ben sabut, els compostos acilats milloren l'estabilitat del color del vi front als no-acilats, doncs afavoreixen la copigmentació al llarg del temps (He *et al.* 2012).

Al capítol IV s'ha mencionat que les llavors són més riques en flavan-3-ols i proantocianidines (PAs) que les pells. No obstant, les PAs de les pells, per la seva localització i major polaritat, són més fàcilment extraïbles (especialment les prodelfinidines) (González-Manzano *et al.* 2004).

L'extracció de flavan-3-ols i PAs incrementa lentament durant la maceració de les pells i llavors, malgrat serà més o menys ràpida i elevada depenent de l'estat de maduració de la baia (Pérez-Magariño i González-San José, 2006; Bautista-Ortín *et al.* 2012; Hernández-Hierro *et al.* 2012). És a dir, que la concentració i el grau de polimerització de les PAs pot influir en la seva concentració final en el vi i, per tant, modificar-ne les propietats organolèptiques i l'estabilització del color (Nadal *et al.* 2004; Sacchi *et al.* 2005), donat que el fenomen de copigmentació contribueix al manteniment del color vermell i afavoreix la percepció dels tanins en boca, suavitzant l'astringència dels vins (Boulton, 2001, Brouillard *et al.* 2003; Wrolstad *et al.* 2005).

L'extracció dels compostos fenòlics també depèn de l'heterogeneïtat de la maduració del raïm. Segons l'heterogeneïtat de composició que presenti el raïm, caldrà emprar una tècnica diferent de vinificació.

Finalment, l'avaluació dels paràmetres sensorials del vi resultant, pot permetre definir la qualitat del vi i així ajustar el seu preu i destí (jove o criança).

El tast és el mitjà més pràctic i efectiu a l'hora d'avaluar la qualitat dels vins, ja que tot i poder analitzar químicament totes les molècules que el componen, no és possible predir el gust del vi. És, de fet, una ciència d'interpretació i mesura de les sensacions.

Els panells de tast el constitueixen un nombre determinat de persones de perfils professionals diversos segons sigui l'objectiu. Els vins es caracteritzen i classifiquen a partir d'uns descriptors visuals, olfactivs i gustatius senzills (descripció i qualificació), i es puntuen amb una nota numèrica. L'opinió de totes les persones del panell es pot resumir en un informe descriptiu final per cada vi o bé es poden establir diferències entre els vins segons l'anàlisi estadística realitzada a partir de la puntuació mitjana de cada vi.

Per tal de conèixer la qualitat dels vins de Carinyena i Garnatxa de la Terra Alta, es va procedir a la seva anàlisi sensorial mitjançant un panell d'experts. L'objectiu fou avaluar si, a partir dels perfils de preferències que mostrava el panell de tast format per un total de 9 experts [veure Materials i mètodes experimentals i analítics d'aquesta tesi (pàg. 39-52)], es podien correlacionar els paràmetres sensorials amb els factors vigor (en funció, de si estaven cultivades en condicions de vigor feble i alt) i part distal del raïm (en funció de si procedien de la vinificació de la meitat superior o inferior). I, en última instància, orientar viticultors i enòlegs a ajustar les pràctiques vitivinícoles per millorar els trets organolèptics del vi de la DO Terra Alta i, conseqüentment, la seva comercialització. L'estudi es dugué a terme amb els vins de Carinyena i Garnatxa de l'anyada 2008.

L'anàlisi sensorial descriptiva es realitzà seguint una fitxa de tast senzilla (Fig A2.1). Els tastadors puntuaren entre 1 i 5 els següents vuit atributs del vi (intensitat visual, qualitat olfactiva, acidesa, taní verd, taní madur, estructura, untuositat (cos) i equilibri (harmonia)), segons l'ordre creixent corresponent a la més elevada intensitat de l'atribut; i descriuren el tipus d'aroma principal. Per descriure l'aroma del vi, s'utilitzà la terminologia estandarditzada de Noble *et al.* (1987).

Fitxa Tast		Puntuació màxima de 5 en escala ascendent				
Anàlisi sensorial						
Visual	Intensitat	1	2	3	4	5
Olfactiu	Qualitat	1	2	3	4	5
	Tipus d'aroma					
Gustatiu	Acidesa	1	2	3	4	5
	Taní verd	1	2	3	4	5
	Taní madur	1	2	3	4	5
	Estructura	1	2	3	4	5
Cos	Untuositat	1	2	3	4	5
Harmonia	Equilibri	1	2	3	4	5

Figura A2.1. Fitxa utilitzada en el tast de vins de Carinyena i Garnatxa pel panell d'experts.

A continuació es descriuen els vuit atributs avaluats en el tast:

Intensitat visual. El color del vi i la seva intensitat no proporcionen resultats absoluts però sí que aporten informació sobre la seva edat i el tipus d'elaboració. Els antocians es caracteritzen per donar coloracions vermell-blavoses al raïm i ser els principals responsables del color dels vins negres. Les proantocianidines o tanins també afecten les propietats cromàtiques, l'estabilitat del color i la capacitat d'envelliment dels vins. De fet, les proantocianidines o tanins participen en processos de copigmentació amb els antocians, provocant un increment de la coloració del vi i un desplaçament del color cap a tonalitats més blavoses (Berké i de Freitas, 2005; González-Manzano *et al.* 2009).

Durant la vinificació i l'envelliment, els vins sofreixen canvis de color i sensorials importants a causa de reaccions d'oxidació i polimerització. El color del vi negre pot variar al llarg de la seva vida des d'un porpra fosc, passant per diferents tonalitats de vermell, fins arribar a un color similar al d'una teula pàl·lida. Els antocians del raïm poden combinar-se amb els flavan-3-ols o proantocianidines, en processos de condensació que poden estar mitjançats per molècules com l'acetaldehid (Escribano-Bailón *et al.* 2001). Aquests nous compostos, confereixen estabilitat al color del vi i constitueixen el fonament de l'evolució dels vins joves cap als de criança. Tanmateix, en un procés de guarda prolongat, el color vermell viu del vi negre s'apaga i perd la seva brillantor i intensitat.

Qualitat olfactiva. Les aromes primàries són les pròpies del raïm d'origen i varien en funció de la varietat, el terrer d'origen i el grau de maduració del raïm. Normalment, tenen caràcter afruitat i floral. Les aromes secundàries o fermentatives s'originen durant les fermentacions alcohòlica i malolàctica. Poden ser de caràcter afruitat o làctic, però també de caràcter desagradable, més vinós. Finalment, les aromes de criança, conegudes com aromes terciàries o post-fermentatives, són les que va adquirint el vi a través dels processos d'envelliment i són el resultat de evolució de les aromes primàries i secundàries. També hi ha evolucions per oxidació o per reducció. En el present estudi, aquest atribut s'avaluà per descartar que el vi estigués en mal estat de conservació.

Percepció gustativa. L'harmonia o equilibri d'un vi està relacionat amb l'acidesa i el nivell d'alcohol; l'estructura depèn de la percepció del taní, és a dir de l'astringència i l'amargor; i la untuositat indica la densitat gustativa del vi, és a dir el cos del vi.

Les proantocianidines afecten les propietats gustatives dels vins (amargor, astringència). De fet, en algunes pràctiques enològiques, s'afegeixen quantitats suplementàries de llavors en la fermentació per millorar organolèpticament el vi, encara que en excés poden produir efectes contraris (Kovac *et al.* 1995; Sun *et al.* 1999). Les proantocianidines s'agreguen i poden precipitar quan interaccionen amb les glicoproteïnes de la saliva, fet que causa la sensació de sequedat en el paladar coneguda com astringència. Aquesta astringència augmenta encara més en funció del grau de polimerització de les proantocianidines. Si són formes més polimeritzades provoquen un efecte astringent o de taní madur. En canvi, si són monòmers flavan-3-ols, en ser compostos de cadena curta, provoquen un efecte amargant o de taní verd (Brossaud *et al.* 2001; Cheynier *et al.* 2006).

També s'han de tenir en compte les sensacions organolèptiques degudes a la combinació dels atributs, que poden incrementar la intensitat d'un atribut específic en el tast. Per exemple, la sensació d'acidesa és més elevada com més presència de substàncies amargants o tàniques. És a dir, que a nivell gustatiu, l'harmonia en el tast pot ser diferent.

Per no interferir amb els resultats, els vins tastats pel panell d'experts, no varen estar sotmesos a cap procés d'estabilització ni filtració. S'analitzaren sensorialment els vins en rama de Carinyena i Garnatxa negra que s'obtingueren en finalitzar la fermentació alcohòlica. Foren guardats en fred a 5°C.

El panell d'experts coincidí en els descriptors aromàtics característics del vi de Carinyena i de Garnatxa negra, l'anyada 2008. A Carinyena hi trobaren la pruna seca i la violeta, és a dir aromes florals i de fruita dessecada; i a Garnatxa, aromes afruitades, de fruita vermella madura com la cirera, la móra o les fruites del bosc (Fig A2.2).

Les figures A2.3 i A2.4 mostren en una escala d'1 a 5 la intensitat visual, aromàtica en nas i la percepció en boca dels atributs.

El resultat de les mitjanes obtingudes per cadascun dels atributs avaluats en el tast dels vins de l'anyada 2008, permeté diferenciar els vins segons:

- *El vigor.* Els vins de vigor feble (L-Car i L-Gre) mostraren, en general, més intensitat visual que els vins de vigor alt (H-Car i H-Gre). Els vins de Garnatxa de H-Gre foren més àcids que els de L-Gre, mentre que en els vins de Carinyena, tant els tanins com l'acidesa s'apreciaren de manera similar a H-Car i L-Car.
- *La part distal del raïm.* Els vins de les parts superiors de Carinyena i Garnatxa, foren visualment lleugerament més intensos que els de la part inferior. En els vins de Garnatxa, l'acidesa i el taní verd dels vins de les parts inferiors fou més elevada, sobretot en vigor alt (H-Gre inf). Mentre que els vins de les parts superiors eren més untuosos i estructurats.

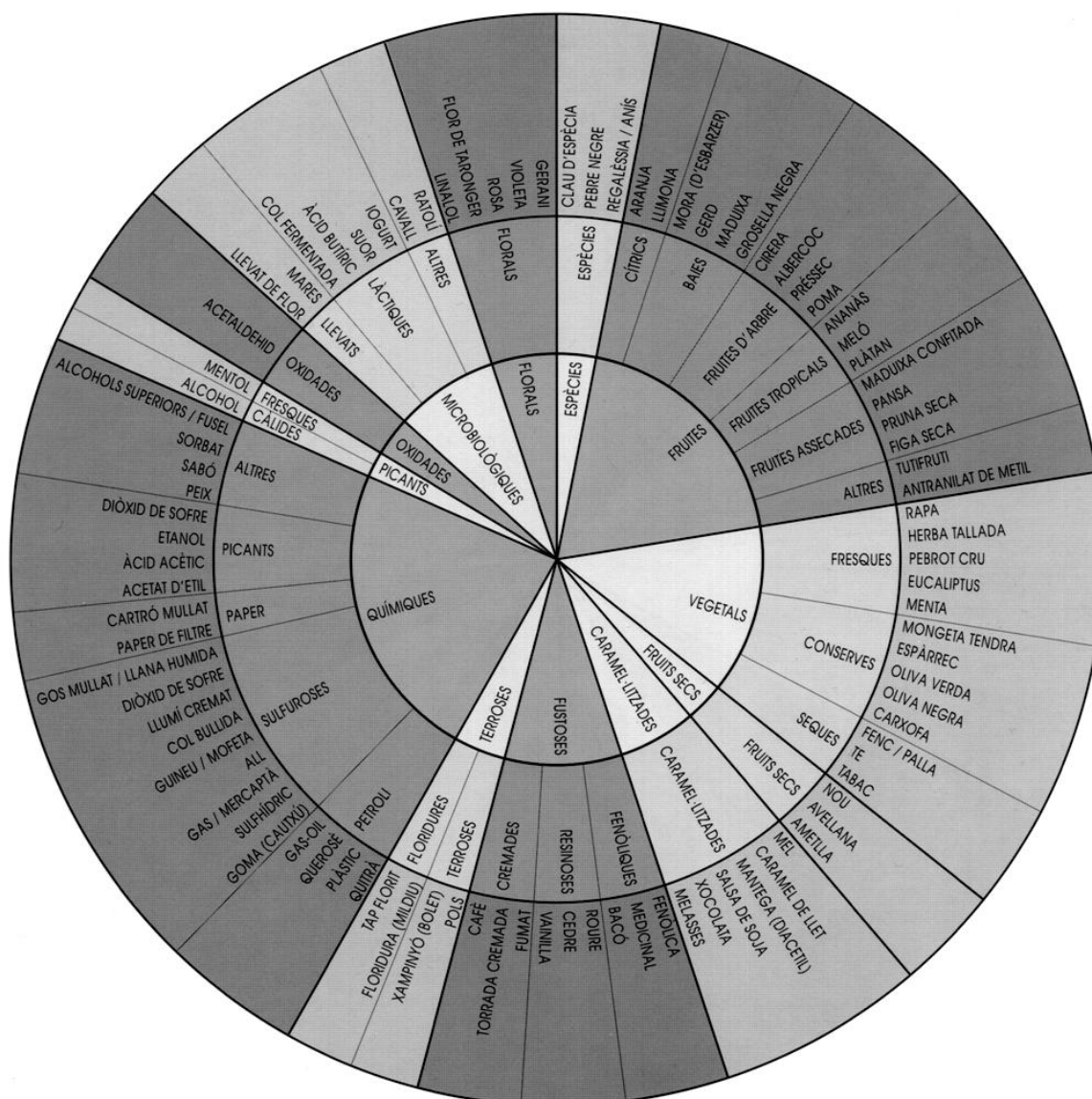


Figura A2.2. Roda d'aromes del vi. Adaptat de Noble et al. (1987).

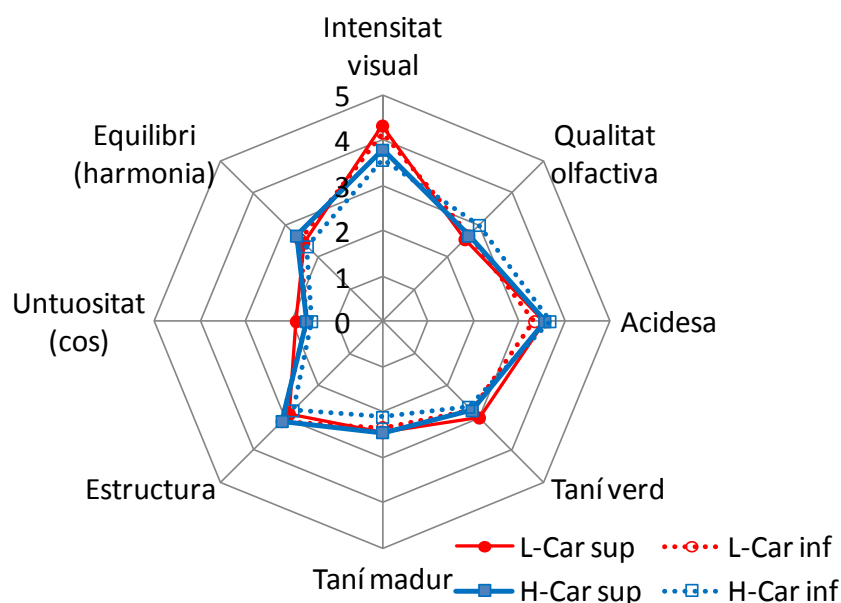


Figura A2.3. Gràfic d'ítems visual, olfactivu i gustatiu dels vins de Carinyena de l'anyada 2008.

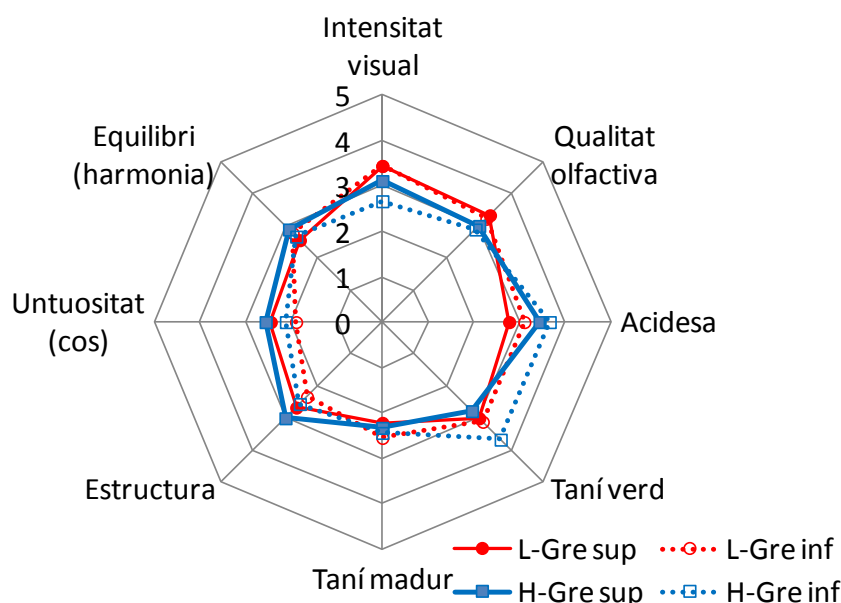


Figura A2.4. Gràfic d'ítems visual, olfactivu i gustatiu dels vins de Garnatxa de l'anyada 2008.

El conjunt d'aspectes visual, olfactivu i gustatiu permeté una lleugera diferenciació dels vins de Carinyena i Garnatxa en funció del vigor. De fet, aquesta diferenciació ja es palesava amb les dades obtingudes en les anàlisis de composició química dels vins.

Pel que fa als vins de Garnatxa, s'hauria de vigilar el temps de maceració per evitar sensacions organolèptiques amargants indesitjable degut a l'elevada apreciació del taní verd.

En relació a l'heterogeneïtat dels vins procedents de les parts superiors i inferiors del raïm, les diferències en el tast foren menys notables. Únicament, el taní verd de la part inferior del vi de H-Gre/inf fou més intens que el de la part superior, com ja s'ha mencionat.

Per tant es conclou que els vins obtinguts de les dues parts distals gairebé no es diferenciaren sensorialment, és a dir que l'heterogeneïtat trobada en la composició de les baies, no es reflectí en el vi. Vinificar doncs les parts distals per separat demostrava ser superflu.

Referències bibliogràfiques

1. Bautista-Ortín A.B., Rodríguez-Rodríguez P., Gil-Muñoz R., Jiménez-Pascual E., Busse-Valverde N., Martínez-Cutillas A., López-Roca J.M. and Gómez-Plaza E., 2012. Influence of berry ripeness on concentration, qualitative composition and extractability of grape seed tannins. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **18**, 123-130.
2. Berké B. and Freitas V.A.P. de, 2005. Influence of procyanidin structures on their ability to complex with oenin. *Food Chem.*, **90**, 453-460.
3. Boulton R., 2001. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: a critical review. *Am. J. Enol. Vitic.*, **52**, 67-87.
4. Brossaud F., Cheynier V. and Noble A.C., 2001. Bitterness and astringency of grape and wine polyphenols. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **7**, 33-39.
5. Brouillard R., Chassaing S. and Fougerousse A., 2003. Why are grape/fresh wine anthocyanins so simple and why is it that red wine color lasts so long? *Phytochem.*, **64**, 1179-1186.
6. Cheynier V., Dueñas-Paton M., Salas E., Maury C., Souquet J.M., Sarni-Manchado P. and Fulcrand H., 2006. Structure and properties of wine pigments and tannins. *Am. J. Enol. Vitic.*, **57**, 298-305.
7. Escribano-Bailón M.T., Álvarez-García M., Rivas-Gonzalo J.C., Heredia F.J. and Santos-Buelga C., 2001. Color and stability of pigments derived from the acetaldehyde-mediated condensation between malvidin 3-O-glucoside and (+)-catechin. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 1213-1217.
8. Gawell R., 1998. Red wine astringency: a review. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **4**, 74-95.
9. Gómez-Miguez M., González-Manzano S., Escribano-Bailón M.T., Heredia F.J. and Santos-Buelga C., 2006. Influence of different phenolic copigments on the color of malvidin-3-glucoside. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 5422-5429.
10. González-Manzano S., Rivas-Gonzalo J.C., Santos-Buelga C., 2004. Extraction of flavan-3-ols from grape seed and skin into wine using simulated maceration. *Anal. Chim. Acta*, **513**, 283-289.
11. González-Manzano S., Dueñas M., Rivas-Gonzalo J.C., Escribano-Bailón M.T. and Santos-Buelga C., 2009. Studies on the copigmentation between anthocyanins and flavan-3-ols and their influence in the colour expression of red wine. *Food Chem.*, **114**, 649-656.
12. Guilford J.M. and Pezzuto J.M., 2011. Wine and health: A Review. *Am. J. Enol. Vitic.*, **62**, 471-486.
13. He F., Liang N-N., Mu L., Pan Q-H, Wang J., Reeves M.J. and Duan C.Q., 2012. Anthocyanins and their variation in red wines I. Monomeric anthocyanins and their color expression. *Molecules*, **17**, 1571-1601.

14. Hernández-Hierro J.M., Quijada-Morín N., Rivas-Gonzalo J.C. and Escribano-Bailón M.T., 2012. Influence of the physiological stage and the content of soluble solids on the anthocyanin extractability of *Vitis vinifera* L. cv. Tempranillo grapes. *Anal. Chim. Acta*, **732**, 26-32.
15. Kovac V., Alonso E. and Revilla E., 1995. The effect of adding supplementary quantities of seeds during fermentation on the phenolic composition of wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, **46**, 363-367.
16. Mateus N., Silva A.M.S., Vercauteren J. and Freitas V. de, 2001. Occurrence of anthocyanin-derived pigments in red wines. *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 4836-4840.
17. Mazza G., 1995. Anthocyanins in grapes and grape products. *Critical reviews in Food Science and Nutrition*, **35**, 341-371.
18. Nadal M., Volschenk N. and Hunter J.J., 2004. Phenolic extraction during fermentation as affected by ripeness level of Syrah/R99 grapes. In: *Proceedings of the Joint International Conference on Viticultural Zoning*. Cape Town, South Africa, pp. 469-487.
19. Noble A.C., Arnold R.A., Buechsenstein J., Leach E.J., Schmidt J.O. and Stern P.M., 1987. Modification of a standardized system of wine aroma terminology. *Am. J. Enol. Vitic.*, **38**, 143-146.
20. Pérez-Magariño S. and González-San José M.L., 2006. Polyphenols and colour variability of red wines made from grapes harvested at different ripeness grade. *Food Chemistry*, **96**, 197-208.
21. Robichaud J.L. and Noble A.C., 1990. Astringency and bitterness of selected phenolics in wine. *J. Sci. Food Agric.*, **53**, 343-353.
22. Roggero J.P., Ragonnet B. and Coen S., 1984. Analyse fine des anthocyanes des vins et des pellicules de raisin par la technique HPLC. *Vignes et Vins*, **327**, 38-42.
23. Sacchi K.L., Bisson L.F. and Adams D.O., 2005. A review of the effect of winemaking techniques on phenolic extraction in red wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, **56**, 197-206.
24. Sun B.S., Pinto T., Leandro M.C., Ricardo da Silva J.M. and Spranger M.I., 1999. Transfer of catechins and proanthocyanidins from solid parts of the grape cluster into wine. *Am. J. Enol. Vitic.*, **50**, 179-184.
25. Vidal S., Francis L., Noble A., Kwiatkowski M., Cheynier V. and Waters E., 2004. Taste and mouth-feel properties of different types of tannin-like polyphenolic compounds and anthocyanins in wine. *Anal. Chim. Acta*, **513**, 57-65.
26. Vivas de Gaujelac N., Nonier M.F., Guerra C. and Vivas N., 2001. Anthocyanin in grape skins during maturation of *Vitis vinifera* L. cv. Cabernet sauvignon and Merlot noir from different Bordeaux terroirs. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **35**, 149-156.
27. Wrolstad R.E., Durst R.W. and Lee J., 2005. Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *Trends Food Sci. Tech.*, **16**, 423-428.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

5. DISCUSSIÓ GENERAL

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

Les dades recollides durant la realització d'aquesta tesi permeten discutir els resultats de les diferents anàlisis de composició del raïm i del vi de Carinyena i Garnatxa cultivades en el clima Mediterrani càlid de la Terra Alta en funció de tres anys climatològicament diferents (2006 i 2007 càlids i secs, i 2008 relativament temperat i més humit), dos nivells de vigor del cep (feble i alt) i la part distal del raïm (superior i inferior).

Les vinyes de cada varietat presenten un terrer primerenc on s'enregistren temperatures altes i humitats relatives baixes amb sòls de baixa retenció d'aigua, i un terrer tardà amb un ambient amb temperatures menys elevades i més humitat relativa i sòls més profunds i argilosos amb més capacitat de retenció hídrica. Conseqüentment, tot i que els ceps estan equilibrats en quant a vegetació i producció; a les vinyes primerenques els ceps mostren un vigor vegetatiu i productiu feble, mentre que les vinyes tardanes posseeixen ceps de vigor més alt i produccions més elevades. Talment, el vigor vegetatiu i productiu dels ceps depèn de la climatologia de l'anyada i les característiques del sòl. Així mateix, la composició dels raïms varia en funció de l'anyada i la vinya de procedència. Les mesures de microclima de la planta corroboren que els ceps de vigor alt intercepten més radiació solar que els de vigor feble preservant els raïms de les temperatures més elevades (Smart, 1985). La conductància estomàtica de les fulles disminueix abans en condicions de vigor feble, especialment a la Garnatxa, palesant una major sensibilitat d'aquesta varietat a l'ambient que l'envolta (Schultz, 2003; Soar *et al.* 2006).

L'estudi de la uniformitat de maduració de les baies superiors i les baies inferiors d'un mateix raïm pretén ser l'aport novedós d'aquesta tesi a la comunitat científica, tot i que ja existeix un nombre reduït de treballs (Kasimatis *et al.* 1975, Tarter i Keuter, 2005; Pagay i Cheng, 2010) que demostren que s'ha de tenir present la influència de la varietat i la climatologia de l'anyada sobre la maduració de les parts distals. Igualment, els resultats de la present tesi també evidencien una clara influència del vigor sobre aquesta maduració de les parts distals.

Per saber si la composició dels raïms és homogènia, les seves parts superior i inferior s'analitzen per separat, revelant que la cinètica de maduració i l'acumulació de compostos en verema d'ambdues varietats varien més segons l'anyada i el vigor del cep que de la part distal del raïm de la qual procedeixen. Durant la maduració, cal emfasitzar que els canvis bruscos en la cinètica d'acumulació dels compostos de la pell i la polpa són deguts a les temperatures elevades enregistrades a la vinya (Jackson i Lombard, 1993; Pereira *et al.* 2006; Mori *et al.* 2007). Carinyena presenta uniformitat de les parts distals en l'evolució de la polpa, la pell i les llavors, mentre que Garnatxa mostra certa heterogeneïtat en l'evolució d'acumulació d'antocians de les parts superior i inferior.

L'estudi de la influència del vigor revela que les condicions que limiten el vigor de la planta com la més alta radiació solar, la temperatura o l'estrès hídric condueixen normalment a pesos de baia menors i concentracions de sucre i compostos fenòlics més elevades en ambdues varietats (Bergqvist *et al.* 2001; Haselgrove *et al.* 2000; Ojeda *et al.* 2002; Sivilotti *et al.* 2005). Però no només és influent el vigor sinó també la climatologia de l'anyada. L'any temperat i el vigor alt afavoreixen l'acumulació d'antocians a la Garnatxa, mentre que les mateixes condicions a Carinyena causen una manca de maduració. Downey *et al.* (2004) i Cortell i Kennedy (2006) demostraren que els raïms que rebien menys insolació sintetitzaven menys antocians. Altrament, també es pot atribuir la baixa concentració de compostos fenòlics dels raïms de vigor alt a un efecte de dilució degut a la mida de la baia (Coombe *et al.* 1987).

Tenint en compte els resultats en verema de les tres anyades de l'estudi conjuntament, la composició antocianica dels raïms de Carinyena està més concentrada en vigor feble, i els raïms de la vinya tardana no

maduren completament donades les concentracions de sucres i antocians que mostren. En canvi, els raïms de Garnatxa assoleixen una maduració completa de la polpa i les pells, mentre que les llavors resten immadures no només per un factor climàtic sinó també genètic (Romeyer *et al.* 1986). Per tant, cal conèixer la composició del raïm en funció del comportament de cada varietat i l'emplaçament on es cultiva per decidir com gestionar la canòpia i optimitzar la qualitat de la verema per obtenir raïms amb nivells òptims de sucres i compostos fenòlics i, conseqüentment, vins negres de qualitat. És a dir que la Carinyena requereix una bona exposició dels raïms mentre que la Garnatxa insta condicions més suaus per evitar l'aturada del metabolisme secundari (Kliewer, 1977; Spayd *et al.* 2002; Schultz i Stoll, 2010).

Quan es quantifiquen cromatogràficament les concentracions d'antocians de la baia en verema, els resultats evidencien que el perfil antociànic tant de Carinyena com de Garnatxa pot ser modificat per diversos factors, a pesar de la bibliografia que indica que el perfil antociànic en verema és un caràcter fenotípic característic de cada varietat de vinífera i que esdevé una eina quimiotaxonòmica potent (Ryan i Revilla, 2003; Ortega-Regules *et al.* 2006). L'anyada càlida millora l'acumulació d'antocians respecte la temperada, malgrat la resposta també depèn del factor vigor. La Carinyena acumula més antocians en raïms de vigor feble entretant la Garnatxa aplega més antocians en vigor alt. En funció de l'estructura molecular dels flavonoides, en ambdues varietats, la síntesi dels antocians acilats està més afavorida en vigor alt, doncs és ben conegut l'efecte positiu de l'ombreig sobre la biosíntesi d'acilats (Haselgrove *et al.* 2000; Downey *et al.* 2006; Tarara *et al.* 2008).

La síntesi d'antocians no-acilats dioxigenats (cy-glc, pn-glc) i trioxigenats (mv-glc, pt-glc, dp-glc) sota la influència de la temperatura i l'ombreig ha estat àmpliament estudiada, revelant també una variabilitat notable en funció de la varietat i la zona vitícola (Guidoni *et al.* 2002; Downey *et al.* 2004; Cortell i Kennedy 2006; Ristic *et al.* 2007; Guidoni *et al.* 2008; Tarara *et al.* 2008; Chorti *et al.* 2010). A la Terra Alta, a Carinyena s'afavoreix més la síntesi de trioxigenats que de dioxigenats sobretot l'any càlid. En Garnatxa s'afavoreix sobretot la síntesi de mv-glc (trioxigenat) però també la de pn-glc (dioxigenat) al marge de l'anyada i del nivell de vigor, ambdós flavonoides sintetitzats a la darrera etapa de la via.

El perfil antociànic del raïm i del vi discorden conforme a les variacions en l'extracció d'antocians (de Villiers *et al.* 2004). Les quantitats relatives d'antocians al vi gairebé només difereixen per l'anyada, sent l'any càlid quan la proporció d'acilats és més elevada, inclús superant la d'altres vins de la península elaborats a partir de les mateixes varietats (Arozarena *et al.* 2000; Revilla *et al.* 2001; García-Beneytez *et al.* 2002). A més, a l'hora d'elaborar un vi s'haurà de tenir en compte que tant el raïm com el vi de la Carinyena tenen una proporció més elevada d'antocians acilats que els de la Garnatxa, i que els acilats afavoreixen els processos de copigmentació i estabilització del color del vi (Boulton, 2001; Darías-Martín *et al.* 2007).

L'heterogeneïtat d'acumulació d'antocians a les parts distals s'evidencia més a la varietat Carinyena que la Garnatxa. Però en general, els antocians no-acilats s'acumulen més a la part superior del raïm l'any càlid i a les parts inferiors l'any temperat, mentre que els acilats tendeixen a acumular-se preferentment a les baies inferiors. Variabilitat que pràcticament desapareix en els vins degut a l'extracció.

L'anàlisi cromatogràfica de la concentració de les procianidines de la llavor al llarg de la maduració indica que l'evolució depèn principalment de la disminució dels monòmers flavan-3-ol, fet que ocorre més ràpidament a la Garnatxa que a la Carinyena i que té lloc, generalment, en dues etapes sent la primera de velocitat més ràpida, la qual esdevé durant les dues setmanes següents al verol (Kennedy *et al.* 2000a,b; Harbertson *et al.* 2002; de Freitas and Glories, 1999). Però la cinètica d'aquesta evolució no només varia en funció de la varietat sinó també en funció de l'anyada i el vigor del cep. En Carinyena aquesta evolució està més afavorida l'anyada càlida i especialment sota condicions de vigor feble. En Garnatxa, la disminució dels

monòmers està fortament afavorida l'anyada càlida i en vigor alt, mentre que a la resta de tractaments l'evolució de procianidines de la llavor d'aquesta varietat no es completa o bé per una aturada del metabolisme secundari degut a la sensibilitat de la varietat a les condicions ambientals extremes, o bé per una manca de maduració.

En verema, l'any temperat, les llavors presenten, generalment, nivells elevats de monòmers flavan-3-ol i una polimerització baixa de les procianidines, és a dir que la maduració de la llavor és incompleta. Fet que ocorre a les dues vinyes de Garnatxa, i més a la vinya de vigor alt de Carinyena que a la de vigor feble. L'any càlid afavoreix que la polimerització dels flavan-3-ols augmenti amb una notable dependència de la varietat i el vigor; les llavors de Carinyena de vigor feble i alt augmenten l'índex de polimerització mentre que la Garnatxa de vigor feble presenta llavors amb un elevat contingut de procianidines monomèriques i un índex de polimerització baix palesant una sensibilitat front les temperatures elevades i la baixa humitat relativa enregistrades en aquesta vinya. És a dir, que la composició de procianidines depèn primerament de l'anyada en ambdues varietats, tanmateix Garnatxa també depèn fortament del vigor, mentre que a Carinyena el vigor no té un efecte tan destacat. L'heterogeneïtat de la composició de procianidines en les llavors de Carinyena i Garnatxa només es fa palès l'any càlid, quan les llavors superiors maduren més en vigor feble i les inferiors en vigor alt.

Tenint en compte totes les evolucions estudiades en aquesta tesi al llarg de la maduració, tant de pell, de polpa com de llavor d'ambdues varietats, es confirma que el metabolisme primari i secundari té una cinètica més lenta en els ceps de vigor vegetatiu i productiu alt que en els de vigor feble.

I en verema, les anyades càlides, els raïms de les dues varietats presenten bona maduració de les pells particularment en vigor feble a Carinyena i en vigor alt a Garnatxa, i part distal superior; i, també, bona maduració de les llavors sota condicions de vigor feble i de la part superior del raïm; mentre que les anyades temperades també afavoreixen la maduració de les pells dels raïms de Carinyena de vigor feble i de Garnatxa de vigor alt, però especialment de les parts inferiors, i en canvi no ajuden a què les llavors acabin de madurar ni en Carinyena ni sobretot en Garnatxa.

Segons la composició química del raïm, caldria esperar que els vins de Carinyena d'anyades càlides continguin nivells mitjans de compostos fenòlics, és a dir que siguin vins de qualitat mitjana. I segons el vigor dels ceps, poder diferenciar dos estils de vi: en el terror primerenc, vins amb tendència a més alts nivells d'alcohol i d'antocians; i en el terror tardà, vins més lleugers, amb menor volum alcohòlic i contingut de compostos fenòlics. I que els vins de Garnatxa assoleixin un grau alcohòlic elevat totes les anyades. Malgrat les característiques dels vins sempre estaran supeditades a la vinificació.

L'anàlisi sensorial dels vins de Carinyena i Garnatxa negra posa de manifest que són molt poc distingibles segons la part distal del raïm de la qual procedeixen, raó per no haver de vinificar les parts superior i inferior dels raïms separadament.

No obstant, caldrà tenir en compte que, en el cas de la Garnatxa, en funció del vigor del cep i la part distal del raïm, existeix una petita distinció a nivell químic i sensorial en quant a la presència de les procianidines, donat que el taní verd destaca en els vins de vigor alt i parts inferiors d'anyada temperada degut a un contingut més elevat de monòmers. Per evitar que aquesta tanicitat sigui massa intensa organolèpticament, convindria escurçar el temps de maceració de la sansa.

Referències bibliogràfiques

1. Arozarena I., Casp A., Marín R. and Navarro M., 2000. Differentiation of some Spanish wines according to variety and region based on their anthocyanin composition. *Eur. Food Res. Technol.*, **212**, 108-112.
2. Bergqvist J., Dokoozlian N. and Ebisuda N., 2001. Sunlight exposure and temperature effects on berry growth and composition of Cabernet Sauvignon and Grenache in the Central San Joaquin Valley of California. *Am. J. Enol. Vitic.*, **52**, 1-7.
3. Boulton R.B., 2001. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine. A critical review. *Am. J. Enol. Vitic.*, **52**, 67-87.
4. Chorti E., Guidoni S., Ferrandino A. and Novello V., 2010. Effect of different cluster sunlight exposure levels on ripening and anthocyanin accumulation in Nebbiolo grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, **61**, 23-30.
5. Coombe B.G., Bovio M. and Schneider A., 1987. Solute accumulation by grape pericarp cells: v. relationship to berry size and the effects of defoliation. *J. Exp. Bot.*, **38**, 1789-1798.
6. Cortell J.M. and Kennedy J.A., 2006. Effect of shading on accumulation of flavonoid compounds in (*Vitis vinifera* L.) Pinot noir fruit and extraction in a model system. *J. Agr. Food Chem.*, **54**, 8510-8520.
7. Darías-Martín J., Carrillo-López M., Echavarri-Granado J.F. and Díaz-Romero C., 2007. The magnitude of copigmentation in the colour of aged red wines made in the Canary Islands. *Eur. Food Res. Technol.*, **224**, 643-648.
8. De Freitas VAP, Glories Y, 1999. Concentration and compositional changes of procyanidins in grape seeds and skin of white *Vitis vinifera* varieties. *J. Sci. Food Agric.*, **79**, 1601-1606.
9. De Villiers A., Vanhoenacker G., Majekc P. and Sandra P., 2004. Determination of anthocyanins in wine by direct injection liquid chromatography-diode array detection–mass spectrometry and classification of wines using discriminant analysis. *J. Chromatogr. A*, **1054**, 195-204.
10. Downey M.O., Harvey J.S. and Robinson S.P., 2004. The effect of bunch shading on berry development and flavonoid accumulation in Shiraz grapes. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **10**, 55-73.
11. Downey M.O., Dokoozlian N.K. and Krstic M.P., 2006. Cultural practice and environmental impacts on the flavonoid composition of grapes and wine. A review of recent research. *Am. J. Enol. Vitic.*, **57**, 257-268.
12. García-Beneytez E., Revilla E. and Cabello F., 2002. Anthocyanin pattern of several red grape cultivars and wines made from them. *Eur. Food Res. Technol.*, **215**, 32-37.

- 13.Guidoni S., Pierpaolo Allara P. and Schubert A., 2002. Effect of cluster thinning on berry skin anthocyanin composition of *Vitis vinifera* cv. Nebbiolo. *Am. J. Enol. Vitic.*, **53**:3, 224-226.
- 14.Guidoni S., Ferrandino A. and Novello V., 2008. Effects of seasonal and agronomical practices on skin anthocyanin profile of Nebbiolo grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, **59**, 22-29.
- 15.Harbertson J.F., Kennedy J.A. and Adams D., 2002. Tannin in skins and seeds of Cabernet Sauvignon, Syrah, and Pinot noir berries during ripening. *Am. J. Enol. Vitic.*, **53**, 54-59.
- 16.Haselgrove L., Botting D., Van Heeswijck R., Hoj P.B., Dry P.R., Ford C. and Iland P.G., 2000. Canopy microclimate and berry composition: The effect of bunch exposure on the phenolic composition of *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz grape berries. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **6**, 141-149.
- 17.Jackson D.I. and Lombard P.B., 1993. Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality – A review. *Am. J. Enol. Vitic.*, **44**, 409-429.
- 18.Kasimatis A.N., Vilas E.P., Swanson F.H. and Baranek P.P., 1975. A study of the variability of Thompson Seedless berries for soluble solids and weight. *Am. J. Enol. Vitic.*, **26**, 37-42.
- 19.Kennedy J.A., Matthews M.A. and Waterhouse A.L., 2000a. Changes in grape seed polyphenols during fruit ripening. *Phytochemistry*, **55**, 77-85.
- 20.Kennedy J.A., Troup G.J., Pilbrow J.R., Hutton D.R., Hewitt D., Hunter C.R., Ristic R., Iland P.G. and Jones G.P., 2000b. Development of seed polyphenols in berries from *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **6**, 244-254.
- 21.Kliewer W.M., 1977. Influence of temperature, solar radiation and nitrogen on coloration and composition of Emperor grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, **28**, 96-103.
- 22.Mori K., Goto-Yamamoto N., Kitayama M. and Hashizume K., 2007. Loss of anthocyanins in red-wine grape under high temperature. *J. Exp. Bot.*, **58**, 1935-1945.
- 23.Ojeda H., Andary C., Kraeva E., Carbonneau A. and Deloire A., 2002. Influence of pre- and postveraison water deficit on synthesis and concentration of skin phenolic compounds during berry growth of *Vitis vinifera* L. cv. Shiraz. *Am. J. Enol. Vitic.*, **53**, 261-267.
- 24.Ortega-Regules A., Romero-Cascales I., López-Roca J.M., Ros-García J.M. and Gómez-Plaza E., 2006. Anthocyanin fingerprint of grapes: environmental and genetic variations. *J. Sci. Food Agr.*, **86**, 1460-1467.
- 25.Pagay V. and Cheng L., 2010. Variability in berry maturation of Concord and Cabernet franc in a cool climate. *Am. J. Enol. Vitic.*, **61**, 61-67.

26. Pereira G.E., Gaudillere J.P., Pieri P., Hilbert G., Maucourt M., Deborde C., Moing A. and Rolin D., 2006. Microclimate influence on mineral and metabolic profiles of grape berries. *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 6765-6775.
27. Revilla E., García-Beneytez E., Cabello F., Martín-Orteta G. and Ryan J., 2001. Value of high-performance liquid chromatographic analysis in the differentiation of red grape cultivars and red wines made from them. *J. Chromatogr. A*, **915**, 53-60.
28. Ristic R., Downey M.O., Iland P.G., Bindon K., Francis I.L., Herderich M. and Robinson S.P., 2007. Exclusion of sunlight from Shiraz grapes alters wine colour, tannin and sensory properties. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **13**, 53-65.
29. Romeyer F.M., Macheix J.J., Goiffon J.P., Reminiac C.C. and Sapis J.C., 1983. The browning capacity of grapes. III. Changes and importance of hydroxycinnamic acid-tartaric acid esters during development and maturation of the fruit. *J. Sci. Food Agric.*, **31**, 346-349.
30. Ryan J.M. and Revilla E., 2003. Anthocyanin composition of Cabernet Sauvignon and Tempranillo grapes at different stages of ripening. *J. Agr. Food Chem.*, **51**, 3372-3378.
31. Schultz H.R., 2003. Differences in hydraulic architecture account for near-isohydric and anisohydric behaviour of two field-grown *Vitis vinifera* L. cultivars during drought. *Plant Cell Environ.*, **26**, 1393-1405.
32. Schultz H.R. and Stoll M., 2010. Some critical issues in environmental physiology of grapevines: future challenges and current limitations. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **16**, 4-24.
33. Sivilotti P., Bonetto C., Paladin M. and Peterlunger E., 2005. Effect of soil moisture availability on Merlot: from leaf water potential to grape composition. *Am. J. Enol. Vitic.*, **56**, 9-18.
34. Smart R.E., 1985. Principles of grapevine canopy microclimate manipulation with implications for yield and quality. A review. *Am. J. Enol. Vitic.*, **36**, 230-239.
35. Soar C.J., Speirs J., Maffei S.M., Penrose A.B., McCarthy M.G. and Loveys B.R., 2006. Grape vine varieties Shiraz and Grenache differ in their stomatal response to VPD: apparent links with ABA physiology and gene expression in leaf tissue. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **12**, 2-12.
36. Spayd S.E., Tarara J.M., Mee D.L. and Ferguson J.C., 2002. Separation of sunlight and temperature effects on the composition of *Vitis vinifera* cv. Merlot berries. *Am. J. Enol. Vitic.*, **53**, 171-182.
37. Tarara J.M., Lee J., Spayd S.E. and Scagel C.F., 2008. Berry temperature and solar radiation alter acylation, proportion, and concentration of anthocyanin in Merlot grapes. *Am. J. Enol. Vitic.*, **59**, 235-246.
38. Tarter M.E. and Keuter S.E., 2005. Effect of rachis position on size and maturity of Cabernet Sauvignon berries. *Am. J. Enol. Vitic.*, **56**, 86-89.

6. CONCLUSIONS FINALS

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

Tot i que la fisiologia bàsica de la maduració del raïm ha estat llargament descrita, queda molt per aprendre sobre els processos bioquímics subjacents. Aquesta tesi aporta dades sobre la composició variable dels raïms de les varietats Carinyena i Garnatxa negra, cultivades a la comarca vitícola de la Terra Alta, en funció de diversos factors (anyada, vigor i part distal del raïm). Els resultats obtinguts indiquen que la composició del raïm i del subsegüent vi es pot millorar manipulant els processos de maduració i vinificació mitjançant l'aplicació de diferents pràctiques vitivinícoles.

Com a resultat de l'estudi es conclou que:

- A la Terra Alta, a les vinyes primerenques s'enregistren temperatures altes i humitats relatives baixes; i a les vinyes tardanes, temperatures menys elevades i més humitat relativa, palesant l'existència de diferents mesoclimas malgrat les vinyes es trobin a distàncies properes.
- Les característiques edafoclimàtiques d'una vinya afecten notablement el vigor vegetatiu i productiu dels seus ceps, doncs els ceps de mesoclima primerenc, cultivats en sòls amb baixa retenció d'aigua, presenten un vigor vegetatiu i productiu feble, mentre que els ceps de mesoclima tardà, ubicats en sòls més profunds amb més capacitat de retenció hídrica, assoleixen un vigor més alt i produccions més elevades.
- La cinètica de maduració i l'acumulació de compostos en verema, varien més en funció de l'anyada i el vigor del cep o terrer que en funció de la part distal del raïm de la qual procedeixen.
- El metabolisme primari i secundari té, generalment, una cinètica més lenta en els ceps de vigor alt i producció elevada en ambdues varietats que els de vigor feble.
- Les condicions ambientals afecten en menor o major grau la maduració del raïm de les vinyes de vigor feble en funció de la sensibilitat de la varietat. La Garnatxa és més susceptible que la Carinyena, i en condicions extremes afecta la composició del raïm. Tanmateix, les llavors de Garnatxa mostren un elevat contingut de procianidines monomèriques i índex de polimerització baix, degut a un alentiment del metabolisme secundari (en situació d'anyada càlida i/o vigor feble) però també per una manca de maduració (en anyada temperada).
- Els raïms de Carinyena que creixen en vinyes tardanes i condicions més temperades, haurien d'allargar el període de permanència en els ceps per assolir el nivell òptim de sucres, antocians i proantocianidines necessari per a l'elaboració de vins negres de qualitat.
- El perfil antociànic de Carinyena i Garnatxa s'altera segons l'anyada i el vigor, motiu pel qual es conclou que s'ha d'anar en compte a l'hora d'utilitzar-lo com a eina diferenciadora de varietats.

- L'equilibri vegetatiu i productiu del cep, conforme a les condicions ambientals que l'envolten, és fonamental per obtenir raïms amb una concentració òptima de sucres i compostos fenòlics. La gestió de la canòpia ha de procurar una bona exposició dels raïms de Carinyena a la radiació solar per afavorir la maduració de la pell, la polpa i les llavors. Contràriament, els raïms de Garnatxa s'han de preservar de la radiació directa per evitar la resposta isohídrica i l'alentiment o aturada del metabolisme secundari. Per evitar la maduració heterogènia d'un raïm, el maneig de la canòpia també ha d'afavorir que les seves dues parts distals estiguin exposades de manera similar.

- Per pal·liar els efectes del canvi climàtic global que auguren l'augment de la temperatura mitjana ambiental, en terrers molt secs i càlids es suggereix la implementació d'eines com el reg i la manipulació de la canòpia per augmentar la síntesi i l'acumulació de sucres i compostos fenòlics de qualitat en el raïm.

- Per aconseguir vins negres d'alta qualitat, l'entrada del raïm al celler s'hauria de fer no només en funció de la concentració de sucre i àcids, sinó també, en funció de la concentració fenòlica.

- En funció de la varietat, l'anyada i el vigor es poden elaborar diferents estils de vi i adaptar la vinificació. Per tant, el procés de vinificació haurà de tenir en compte l'excés de proantocianidines de polimerització baixa en Garnatxa que confereix un excés de taní verd als vins, prevenint-los d'un atribut tànic massa intens reduint el temps de maceració de pells i llavors.

- Els vins de Carinyena i Garnatxa negra no són sensorialment distingibles segons la part distal del raïm de la qual procedeixen, fet que justifica no vinificar ambdues parts per separat.

Finalment, el present estudi obre dues possibles línies de recerca:

- 1) analitzar la concentració de proantocianidines de la pell i no només la de les llavors per esbrinar la contribució d'ambdues als vins resultants. A més, seria interessant investigar per separat el mecanisme de la biosíntesi de proantocianidines que es produeix a les llavors i a la pell per tal d'establir una base més sòlida per al maneig de la canòpia i, en conseqüència, el procés d'elaboració del vi.

- 2) efectuar mesures de potencial hídric per valorar, en funció de la varietat i el vigor, la necessitat o no d'instal·lar reg de suport, i fer-ne un estudi exhaustiu a la zona de la Terra Alta.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

MADURACIÓ DE CARINYENA I GARNATXA NEGRA A LA TERRA ALTA. COMPOSICIÓ FENÒLICA DEL RAÏM I DEL VI

Maite Edo Roca

DL: T 1099-2014