

# DETERMINACIÓN DE METABOLITOS SECUNDARIOS LIBRES Y GLICOSILADOS DE VARIEDADES CULTIVADAS EN LA D.O. VALDEORRAS (GALICIA)

*Mar Vilanova<sup>1</sup>, Zlatina Genisheva<sup>2</sup>, Pilar Canosa<sup>1</sup>, Jorge Mazaira<sup>3</sup>,  
Antón Masa<sup>1</sup> y José María Oliveira<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> *Misión Biológica de Galicia (CSIC). PO BOX 28, 38080, Pontevedra*

<sup>2</sup> *IBB-Institute for Biotechnology and Bioengineering, Centre of Biological Engineering, Universidade do Minho, 4710-057 Braga (Portugal)*

<sup>3</sup> *Consejo Regulador de la Denominación de Origen Valdeorras*

*Corresponding author: [mvilanova@mbg.cesga.es](mailto:mvilanova@mbg.cesga.es)*

**Area temática:** Viticultura

## **Resumen**

En este estudio nos hemos planteado analizar los metabolitos secundarios libres y ligados de las variedades más cultivadas en D.O. Valdeorras (Ourense), la blanca Godello y las tintas Mencía, Merenzao, Brancellao y Sousón. La identificación y cuantificación de compuestos se realizó mediante GC-MS. Se han cuantificado 7 familias de compuestos: compuestos en C<sub>6</sub>, alcoholes, monoterpenos, ácidos volátiles, fenoles volátiles, C<sub>13</sub>-norisoprenoides y compuestos carbonilados en sus fracciones libres y ligadas. La concentración total fue mayor para la variedad tinta Merenzao. A nivel de fracción libre la mayor concentración correspondió a la variedad tinta Sousón y en la fracción ligada fue Merenzao la que presentó mayor fracción ligada, mostrando esta última un gran potencial aromático. La variedad blanca Godello se caracteriza por altos contenidos C<sub>13</sub>-norisoprenoides ligados.

## **Palabras clave**

D.O. Valdeorras, Composición aromática, Godello, Merenzao, Brancellao, Sousón, Mencía

## 1. INTRODUCCIÓN

Valdeorras, la comarca más oriental de la provincia de Ourense, está situada en la Galicia próxima a la provincia de León, en el noroeste de España.

El clima es mediterráneo-oceánico (con influencia atlántica), presenta inviernos fríos, veranos cálidos y otoños y primaveras suaves. La temperatura mínima es de 8°C, media de 11° C y máxima de 33°C. La pluviometría se sitúa entre 850 y 1.000 mm anuales. Este clima es ideal para vinos secos de primera calidad con un óptimo por encima de los 450 m. de altitud, siendo Valdeorras privilegiada al situarse toda la comarca entre los 300m y los 700m de Altitud, y estando así toda ella en la Zona I de Winkler.

La Denominación de Origen Valdeorras presenta una gran diversidad de suelos para la superficie de viñedo inscrita que posee, 1.300 hectáreas: aluviales-llanura, aluviales-terrazza, calizos, pizarra, arcillo-ferrosos y graníticos.

El río Sil atraviesa la comarca de este a oeste, originando un valle con marcado carácter asimétrico: laderas con mucha pendiente en su margen izquierdo y más suaves en el derecho, esencialmente, en los municipios de O Barco, A Rúa y Vilamartín.

Otros ríos menos caudalosos como el Xares, Bibei, Cigüeño y Casaio; en las tierras de O Bolo, Larouco, Rubiá y Carballeda, no llegan a formar valles, pero proporcionan laderas donde se cultiva el viñedo, pudiendo observarse bancales en pendientes del Bibei y Xares. Estos suelos de exposición sur, siempre han sido considerados de vocación vitícola, al proporcionar menos fertilidad y buen drenaje, lo que garantiza un rendimiento más moderado y con uvas de maduración adecuada.

Las variedades cultivadas en Valdeorras son, dentro de las blancas, Godello, Dona Branca y Palomino fino y dentro de las tintas, Mencía, María Ordoña o Merenzao, Brancellao, Sousón, Garnacha, Negreda, Grao Negro y Tempranillo.

En Valdeorras son característicos, fundamentalmente, dos vinos monovarietales, el elaborado con la variedad Godello y con la Mencía. Un estudio sobre las características sensoriales de los vinos elaborados con la variedad Godello en la D.O. Valdeorras definió estos vinos con los descriptores manzana y frutos tropicales (Vilanova, 2006).

El objetivo de nuestro estudio fue definir las características aromáticas, compuestos libres y glicosilados, de las variedades Godello, Mencía, Merenzao, Brancellao y Sousón cultivadas en la D.O. Valdeorras y conocer el potencial aromático de cada una de ellas.

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1. Muestras

Muestras de uva (3 Kg) de las variedades Godello, Mencía, Brancellao, Merenzao y Sousón de los viñedos de la Denominación de Origen Valdeorras fueron recogidos en el momento óptimo de su maduración en la cosecha 2009. Las uvas fueron despalladas de forma manual y trituradas con termomix durante 15 segundos a velocidad 5. El mosto extraído se congeló a -20°C hasta el momento de su análisis.

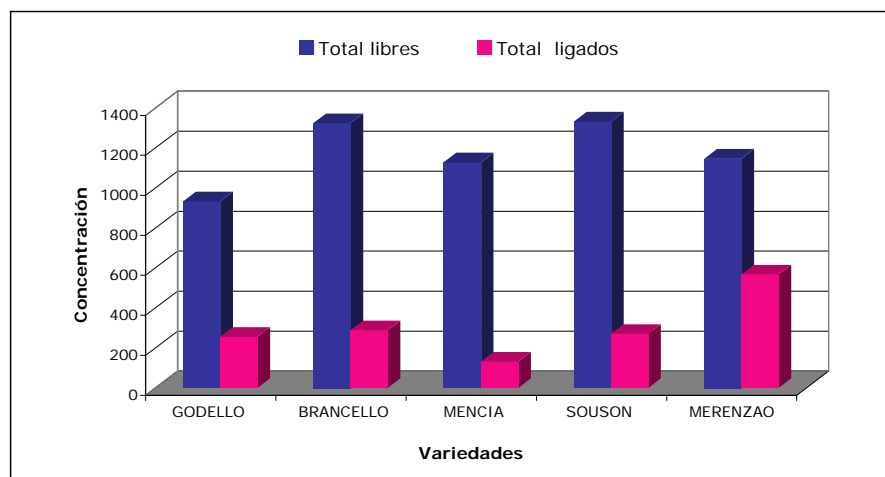
### 2.2. Análisis de compuestos libres y ligados por GC-MS

Los mostos descongelados fueron centrifugados. La extracción de compuestos libres y ligados se realizó siguiendo la metodología de Oliveira et al (2008). Los análisis cromatográficos de los compuestos extraídos se realizaron mediante GC-MS. La identificación fue realizada comparando los espectros de masas y los índices de retención con los compuestos patrón. Todos los compuestos fueron cuantificados como equivalentes del 4-nonanol.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra las concentraciones totales de compuestos libres y glicosilados encontrados en las variedades de vid analizadas. Las variedades tintas Brancellao y Sousón mostraron las mayores concentraciones en composición libre, mientras que la variedad tinta Merenzao la que presentó mayor concentración de precursores aromáticos.

**Figura 1.** Concentración libre y glicosilada de las variedades de Valdeorras.



La concentración total (libre y ligada) fue mayor para la variedad tinta Merenzao y la variedad que presentó menor concentración de compuestos volátiles fue la blanca Godello.

A nivel de familias de compuestos libres (Tabla 1) los compuestos en C<sub>6</sub>, seguido por los alcoholes fueron los que mostraron mayor concentración, destacando la variedad tinta Sousón (compuestos en C<sub>6</sub>) y Mencía (alcoholes) con mayor concentración frente al resto de las variedades estudiadas. Los compuestos en C<sub>6</sub> están relacionados con el origen varietal (Coelho et al. 2007; Oliveira et al. 2008)

**Tabla 1.** Concentración (µg/L) de compuestos libres agrupados por familias cuantificados en los mostos de Valdeorras

Compuestos libres (µg/L)	Variedades D.O. Valdeorras				
	GODELLO	BRANCELLAO	MENCÍA	SOUSÓN	MERENZAO
Compuestos en C <sub>6</sub>	846,4	1247,0	928,6	1149,3	991,4
Alcoholes	75,4	67,1	180,7	173,3	143,6
Monoterpenos	5,7	3,5	6,3	2,6	6,3
Ácidos	3,3	2,4	8,9	3,6	2,5
Fenoles volátiles	1,1	3,6	1,8	2,7	0,3
Compuestos carbonilados	2,4	1,5	2,6	1,2	2,7

A nivel de familias de compuestos ligados (Tabla 2), los alcoholes fueron los compuestos que mostraron mayor concentración en todas las variedades estudiadas, destacando la variedad tinta Merenzao.

**Tabla 2.** Concentración (µg/L) de compuestos glicosilados agrupados por familias cuantificados en los mostos de Valdeorras.

Compuestos ligados	Variedades de la D.O. Valdeorras				
	GODELLO	BRANCELLAO	MENCÍA	SOUSÓN	MERENZAO
Compuestos en C <sub>6</sub>	7,9	17,3	7,7	25,0	29,1
Alcoholes	92,5	102,4	49,1	114,9	293,4
Monoterpenos	19,8	48,9	7,1	15,1	41,0
C <sub>13</sub> -Norisoprenoides	61,2	43,4	30,3	41,6	115,0
Ácidos	9,0	26,1	20,9	16,6	17,0
Fenoles volátiles	58,2	49,5	16,3	56,3	68,4
Compuestos carbonilados	7,4	0,5	0,8	0,8	3,0

Los C<sub>13</sub>-norisoprenoides (ligados) muestran también altas concentraciones en la variedad Merenzao, al igual que los fenoles volátiles. Los C<sub>13</sub>-norisoprenoides también presenta altas concentraciones en la variedad blanca Godello. Las familias de monoterpenos y ácido volátiles ligados presentan las más altas concentraciones en la variedad tinta Brancellao.

Monoterpenos y C<sub>13</sub>-norisoprenoides son considerados compuestos muy importantes a la hora de determinar el aroma de las variedades de uva ya que marcan el carácter varietal (Rocha et al. 2007), por este motivo hemos analizado de forma más detallada estos compuestos. En este estudio hemos identificado y cuantificado 6 terpenos libres, 11 terpenos ligados y 7 C<sub>13</sub>-norisoprenoides ligados

La Tabla 3 muestra la composición en terpenos libres de las cinco variedades estudiadas.

**Tabla 3.** Concentración (µg/L) de monoterpenos libres en las variedades de vid de Valdeorras.

Monoterpenos Libres	GODELLO	BRANCELLO	MENCÍA	SOUSÓN	MERENZAO
Linalol	1,0	1,8	1,3	1,1	0,8
Oxido piránico de linalool trans	0,2	0,3	nd	nd	0,4
Oxido piránico de linalool cis	nd	nd	nd	0,1	0,4
Citronelol	0,2	nd	0,7	nd	0,6
Nerol	0,7	nd	0,7	nd	1,0
Geraniol	3,5	1,5	3,6	1,4	3,1

El compuesto mayoritario fue el geraniol para todas las variedades con excepción el Brancellao, donde fue el linalol el compuesto que presentó mayor concentración.

En cuanto a los monoterpenos ligados (Tabla 4), (Z)-8-hidroxisinalol fue el compuesto mayoritario y este fue el mayor en la variedad Brancellao junto con el linalol ligado. Destaco el  $\alpha$ -terpineol ligado en la variedad Merenzao, que fue la única variedad de las estudiadas en la que estuvo presente el  $\beta$ -citronelol. El  $\alpha$ -terpineol cuando es liberado aporta un aroma floral a las uvas (Ribereau Gayon et al. 1975)

Los monoterpenos ligados minoritarios en todas las variedades estudiadas fueron el ho-trienol,  $\beta$ -citronelol e hidroxicitronelol, todos ellos con aromas cítricos.

Por último los norisoprenoides, solo presentes en la fracción ligada (Tabla 4), estuvieron dominados por el 3-oxo-ionol en todas las variedades estudiadas, cuya concentración fue superior en la variedad tinta Merenzao. En la variedad Merenzao también destaco la alta concentración de 3-oxo-7,8-dihidro- $\alpha$ -ionol respecto del resto de las variedades. Los C<sub>13</sub>-norisoprenoides ligados tambien presentan altas concentraciones en la variedad blanca Godello.

El compuesto 3-hidroxi- $\beta$ -damascona ligado fue el mayoritario en la variedad Godello y mostró una concentración superior al resto de las variedades estudiadas.

La  $\beta$ -damascenona fue el compuesto minoritario en todas las variedades estudiadas.

**Tabla 4.** Concentración ( $\mu\text{g/L}$ ) de monoterpenos y C13-norisoprenoides ligados en las variedades de vid de Valdeorras.

Monoterpenos Ligados	GODELLO	BRANCELLAO	MENCÍA	SOUSÓN	MERENZAO
Linalol	0,8	13,7	0,5	1,7	1,6
HO-trienol	nd	nd	nd	0,2	nd
$\alpha$ -terpineol	0,3	3,3	2,0	0,3	15,2
oxido piránico de linalol trans	1,5	1,2	0,4	0,6	1,4
oxido piránico de linalol cis	1,1	0,5	0,7	1,3	2,7
$\beta$ -citronelol	nd	nd	nd	nd	0,3
Nerol	0,9	0,8	0,4	0,4	3,2
Geraniol	4,5	3,1	1,2	2,3	5,8
Hidroxicitronelol	0,2	nd	0,2	0,1	0,2
(E)-8-hidroxilinalol	4,0	3,5	1,7	2,3	3,5
(Z)-8-hidroxilinaool	6,6	22,8	nd	5,9	7,1
<b>Norisoprenoides</b>					
$\beta$ -damascona	0,2	0,4	0,3	0,3	0,4
3-hidroxi- $\beta$ -damascona	18,0	6,7	9,4	5,5	12,3
3-oxo- $\alpha$ -ionol	14,7	13,7	9,1	14,0	45,5
3-hidroxi-7,8-dihidro- $\beta$ -ionol	3,2	8,3	2,0	6,2	5,0
4-oxo-7,8-dihidro- $\beta$ -ionol	7,5	3,2	2,5	4,6	13,9
3-oxo-7,8-dihidro- $\alpha$ -ionol	10,9	5,2	4,3	7,3	30,5
3-hidroxi-7,8-dehidro- $\beta$ -ionol	6,8	5,9	2,8	3,9	7,3

## CONCLUSIONES

Este es un primer estudio sobre e la composición volátil de las variedades de vid cultivadas en la D.O. Valdeorras (Galicia).

Compuestos en C<sub>6</sub> dentro de la fracción libre y alcoholes en la fracción ligada fueron las familias de compuestos con mayor concentración en todas las variedades estudiadas.

El compuesto 3-hidroxi-β-damascona ligado fue el mayoritario en la variedad Godello y mostró una concentración superior al resto de las variedades estudiadas.

La concentración total (libre y ligada) fue mayor para la variedad tinta Merenzao, caracterizada por los alcoholes, C<sub>13</sub>-norisoprenoides y también altas concentraciones de fenoles volátiles todos ellos en sus fracciones ligadas, lo que muestra el alto potencial aromático de esta variedad. Los C<sub>13</sub>-norisoprenoides ligados también presenta altas concentraciones en la variedad blanca Godello.

## Agradecimientos

Los autores desean mostrar su agradecimiento al Consejo Regulador de la D.O. Valdeorras por su colaboración en este trabajo. Mar Vilanova desea mostrar también su agradecimiento al Programa Isidro Parga Pondal financiado por la Xunta de Galicia.

## Bibliografía

- COELLO E., ROCHA S.M., BARROS A.S., DELGADILLO I. AND COIMBRA M.A. (2007). Screening of variety- and pre-fermentation-related volatile compounds during ripening of white grapes to define their evolution profile. *Anal. Chem. Acta* 597,257-264.
- OLIVEIRA J.M., MAIA M.O., BAUMES R.L. AND BAYONOVE C.L. (2000). Free and bound aromatic components of Loureiro and Alvarinho grape varieties from the Vinhos Verdes region. *Vitic. Enol. Sci.* 55, 13-20.
- OLIVEIRA, JM., OLIVEIRA, P., BAUMES, RL. AND MAIA, MO. (2008) Volatile and glycosidically bound composition of Loureiro and Alvarinho wines. *Food Sci. Technol. Int.* 14, 341-353.
- RIBEREAU GAYON P., BOIDRON J.N. AND TERRIER A. (1975). Aroma of Muscat grape varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 23, 1042-1047.
- ROCHA S.M., COUTINHO P., BARROS A., DELGADILLO I. AND COIMBRA M.A. (2007). Establishment of the varietal volatile profile of musts from white *Vitis vinifera* L. varieties. *J Sc. Food Agric.* 87, 1667-1676.
- RIBEREAU GAYON P., BOIDRON J.N. AND TERRIER A. (1975). Aroma of Muscat grape varieties. *J. Agri. Food Chem.* 23, 1042-1047.
- VILANOVA M. AND SIEIRO C. (2006) Determination of free and bound compounds in Albariño win. *J. Food Comp. Anal.* 19(6-7) 694-697