

## Caracterización fisicoquímica de vinos tinto Malbec con diferente tiempo de añejamiento\*

### Physicochemical characterization of Malbec red wines with different aging time

Enrique Almanza Aguilera<sup>1</sup>, Juan José Figueroa González<sup>2</sup>, María Dolores Alvarado Nava<sup>2</sup>, María Guadalupe Herrera Hernández<sup>3</sup> y Salvador Horacio Guzmán Maldonado<sup>3§</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Querétaro. Programa de Posgrado (PROPAC). Av. Hidalgo s/n, Cerro de las Campanas, Querétaro, Querétaro. Tel. 01 461 1194629. (phdhenry@hotmail.cm). <sup>2</sup>Campo Experimental Zacatecas. Carretera Zacatecas-Fresnillo, km 24.5. A. P. Núm. 18. Calera de V. R., Zacatecas. C. P. 98500. Tel. 01 478 9850198. (jfigueroa@zacatecas.inifap.gob.mx). <sup>3</sup>Unidad de Biotecnología. Campo Experimental Bajío. Carretera Celaya-San Miguel Allende, km 6.5. C. P. 38110. Celaya, Guanajuato. Tel. 01 461 6115323. Ext. 128. Fax. 01 461 6115431. (herrera.mariagudalupe@inifap.gob.mx). <sup>§</sup>Autor para correspondencia: guzman.horacio@inifap.gob.mx; horaciosgm@live.com.mx.

## Resumen

El Campo Experimental Zacatecas (INIFAP) históricamente ha producido y almacenado vinos de sus viñedos; sin embargo, no se conoce su calidad enológica de estos vinos. En 2011 se evaluó la calidad de catorce vinos tintos Malbec producidos de 1976 a 2009 en este Campo. A las muestras se les determinó la acidez total y volátil, pH, contenido de alcohol, extracto seco, sólidos precipitados, pigmentos monoméricos y poliméricos y el color CIELAB. Las características fisicoquímicas de los vinos producidos en 1980, 1985 y 2009 estuvieron dentro del rango recomendado por la industria vinatera. Los datos sugieren que tanto las temperaturas máxima ( $\sim 22^{\circ}\text{C}$ ) y mínima ( $\sim 7^{\circ}\text{C}$ ) así como la precipitación media del estado (22.9-29.7 mm) afectaron positivamente las características del vino. Por otro lado, varias muestras presentaron altos niveles de acidez volátil que sugiere contaminaciones por acetobacterias. Los vinos con un pH alto presentaron un color de mala calidad para un vino tinto. Se encontró una correlación significativa ( $r=0.63$ ,  $p<0.05$ ) entre los pigmentos poliméricos pequeños y el tiempo de añejamiento lo cual afectó el color del vino con excepción de las muestras producidas en 1980, 1985 y 2009. Dada las características enológicas de algunos vinos,

## Abstract

The Experimental Field Zacatecas (INIFAP) historically has produced and stored wines from its vineyards; however, enological quality of these wines is unknown. In 2011 we assessed the quality of fourteen Malbec red wines produced from 1976 to 2009. All the samples were analyzed for total and volatile acidity, pH, alcohol content, dry extract, solid precipitates, monomeric and polymeric pigments and CIELAB color. The physicochemical characteristics of the wines produced in 1980, 1985 and 2009 were within the range recommended by the winery industry. These data suggest that, high ( $\sim 22^{\circ}\text{C}$ ) and minimum temperatures ( $\sim 7^{\circ}\text{C}$ ), as well as the average rainfall in the State (22.9-29.7 mm) positively affected the characteristics of wine. In addition, several samples showed high levels of volatile acidity that suggests contamination by *Acetobacter*. Wines with high pH had a poor color for a red wine. We found a significant correlation ( $r=0.63$ ,  $p<0.05$ ) between small polymeric pigments and aging time, which affected the color of wine with the exception of the samples produced in 1980, 1985 and 2009. Given the enological characteristics of some wines, it is possible to carry out its marketing. It is

\* Recibido: enero de 2012  
Aceptado: junio de 2012

es posible llevar a cabo su comercialización. Es importante llevar a cabo la caracterización química, aceptación sensorial y evaluar el efecto del ambiente sobre la calidad de los vinos producidos en Zacatecas.

**Palabras clave:** almacén, ambiente, calidad enológica, vino.

## Introducción

El efecto benéfico del consumo del vino tinto sobre el corazón ha llamado la atención en los últimos años (Renaud y de Lorgeril, 1992). Esta propiedad del vino se atribuye a la capacidad antioxidante y otros efectos biológicos de los compuestos fenólicos presentes (Booyse *et al.*, 2007; Alén-Ruiz *et al.*, 2009). Sin embargo, la aceptación por parte del consumidor, se basa en el color, sabor y cuerpo de un vino. Estas propiedades son el resultado de la presencia de compuestos pigmentantes, ácidos orgánicos y sólidos residuales, entre otros factores (Cliff *et al.*, 2002; Escudero *et al.*, 2002). Por ejemplo, se sabe que el color, sabor y cuerpo de un vino son afectadas por el proceso de vinificación (Girard *et al.*, 2001), la región de producción de la uva (Vilanova y Soto, 2005; Goldner y Zamora, 2007), las prácticas agrícolas (Jackson y Lombard, 1993), el patrón de ácidos orgánicos (Lawless *et al.*, 1996; Kallithraka *et al.*, 1997), el contenido de polifenoles (Preys *et al.*, 2006), tipo de añejamiento (barrica o botella) y el añejamiento en sí (Gómez-Plaza *et al.*, 2000).

La producción de vino en México tuvo una reducción considerable de 2000 a 2009. Los principales estados productores en México son Baja California, Aguascalientes, Coahuila, Durango, Querétaro, Sonora y Zacatecas (CMV, 2011). Sin embargo, en los últimos años no sólo se ha incrementado el consumo de vino en México (de 45 millones de litros en 2009 a 63 millones a octubre de 2011), también el número de casas productoras que, en tan sólo una década, pasaron de 20 a 90. Ejemplo de lo anterior es el estado de Zacatecas donde se han establecido casas que están produciendo vino de variedades de uva que se producen en el mismo estado.

Esto con el fin de lograr su denominación de origen. Por su parte, el Campo Experimental Zacatecas del INIFAP tiene una larga tradición en la producción de vinos con variedades de uva que produce en sus terrenos. La cava del INIFAP conserva vinos Malbec que fueron producidos a fines de los 70's y hasta la fecha. Sin embargo, nunca se ha realizado

important to perform a chemical characterization, sensory acceptance and evaluate the environmental effect on the quality of the wines produced in Zacatecas.

**Key words:** environment, enological quality, wine, warehouse.

## Introduction

The beneficial effect of red wine consumption on the heart has drawn attention in recent years (Renaud and Lorgeril, 1992). This property of wine is attributed to the antioxidant and other biological effects of phenolic compounds (Booyse *et al.*, 2007; Alen-Ruiz *et al.*, 2009). However, consumer acceptance is based on the wine's color, flavor and body. These properties are the result of the presence of compounds, pigments, organic acids and residual solids, among other factors (Cliff *et al.*, 2002; Escudero *et al.*, 2002). For example, it is known that, color, flavor and body of a wine are affected by the winemaking process (Girard *et al.*, 2001), the region of grape production (Vilanova and Soto, 2005; Goldner and Zamora, 2007), agricultural practices (Jackson and Lombard, 1993), the pattern of organic acids (Lawless *et al.*, 1996; Kallithraka *et al.*, 1997), polyphenol content (Preys *et al.*, 2006), type of aging (barrel or bottle) and, aging itself (Gómez-Plaza *et al.*, 2000).

Wine production in Mexico had a significant reduction from 2000 to 2009. The major producing States are Baja California, Aguascalientes, Coahuila, Durango, Querétaro, Sonora and Zacatecas (CMV, 2011). However, in recent years not only has increased wine consumption in Mexico (45 million liters in 2009 to 63 000 000 in October 2011), also the number of production houses that, in just a decade passed from 20 to 90. An example of this is the State of Zacatecas where they have established houses that are producing wine grape varieties produced in the same State.

This in order to get its designation of origin. The Experimental Field Zacatecas INIFAP has a long tradition in wine production from grape varieties produced on their own land. INIFAP's cellar retains Malbec wines produced in the late 70's to date. However, there has never been a comprehensive study to assess the current status of these wines. Such information would not only document the effect

un estudio exhaustivo para evaluar el estado actual de esos vinos. Dicha información permitiría no solo documentar el efecto del tiempo de añejamiento sobre los vinos, también podría generar información sobre la calidad del vino añejado en botella para normar criterios para la producción futura con fines de comercialización. El objetivo del presente trabajo fue llevar a cabo la caracterización fisicoquímica vinos Malbec producidos de 1979 a 2009 en el Campo Experimental Zacatecas con el fin de conocer la calidad enólica de los mismos.

## Materiales y métodos

**Material biológico.** Se utilizaron muestras de vino tinto producidos con la variedad de uva Malbec (Cuadro 1). La uva fue cosechada en el Campo Experimental Zacatecas y el vino se preparó con el método tradicional de vinificación: 1) prensado; 2) maceración por tres semanas; y 3) fermentación por 10 días; y 4) crianza y añejamiento en botella. En octubre de 2010 se retiraron de la cava de este Campo dos botellas de vino de 200 mL de los años que se muestran en el Cuadro 1. Estas botellas han sido conservadas bajo una temperatura y humedad relativa promedio de 25 °C y 80%, respectivamente.

**Cuadro 1. Año, código asignado a muestras de vino Malbec producidas en el Campo Experimental Zacatecas y condiciones de temperatura y precipitación anual en este estado.**

**Table 1. Year, assigned code to Malbec wine samples produced in the Experimental Field Zacatecas and, conditions of temperature and annual precipitation in this State.**

Año de producción	Código asignado	Datos climáticos		
		Temperatura máxima (°C)	Temperatura mínima (°C)	Precipitación pluvial (mm)
1979	M-79	22.2	5.3	18.0
1980	M-80	22.2	5.6	22.9
1981	M-81	21.1	5.4	33.5
1982	M-82	22.6	6.0	27.3
1984	M-84	21.6	6.8	39.1
1985	M-85	22.8	7.4	29.7
1987	M-87	22.4	7.4	44.8
1989	M-89	24.1	7.7	27.1
1994	M-94	23.3	8.4	41.2
1996	M-96	23.8	7.9	19.9
2000	M-00	23.9	7.1	27.9
2003	M-03	22.9	8.2	45.5
2005	M-05	23.2	7.6	28.9
2009	M-09	22.2	7.2	24.6

of aging time on wine, it could also generate information on the quality of wine aged in bottles for regulating the criteria for future production, for marketing purposes. The aim of this study was to perform a physicochemical characterization of Malbec wines produced from 1979 to 2009 in the Experimental Field Zacatecas to knowing the winemaking quality.

## Materials and methods

**Biological material.** Samples of red wine produced with Malbec grape variety were used (Table 1). The grapes were harvested in the Experimental Field Zacatecas and the wine was prepared with the traditional method of winemaking: 1) pressing; 2) maceration for three weeks; y 3) fermentation for 10 days; and 4) aging in bottle. In October, 2010, two bottles of 200 mL were taken from the cellar of this field, Table 1. These bottles were stored under a temperature and relative humidity of 25 °C and 80%, respectively.

The bottles were opened in a chamber saturated with one inert atmosphere (N<sub>2</sub> food grade) in the absence of light. Before opening each bottle it was stirred in order to achieve a uniform distribution of the precipitated

Las botellas se abrieron en una cámara saturada con una atmósfera inerte ( $N_2$  grado alimenticio) en ausencia de luz. Antes de abrir cada botella se agitó con el fin de lograr una distribución uniforme de los sólidos precipitados. El contenido de cada botella se distribuyó en tres frascos ámbar los cuales fueron sellados bajo la misma atmósfera y almacenados a 4 °C hasta su análisis. Al momento del análisis las muestras fueron sometidas a vacío para retirar el bióxido de carbono disuelto.

**Acidez total.** Una alícuota de cada vino se diluyó en agua (25:10, v/v) y se le añadieron 5 mL de una solución buffer de fosfatos (NaOH 0.029 M, fosfato de potasio dibásico 0.05 M, pH 7.0). Inmediatamente después, se le adicionó 1 mL de azul de bromotimol (4% en agua) y se tituló con NaOH (0.1 M) hasta que el color rojo de la muestra virara a un color verde-azul (OIV, 2009). La acidez total (AT) se reportó en gramos equivalentes de ácido tartárico por litro de vino (g EAT/L). La AT fue calculada de acuerdo con las siguientes fórmulas:

$$\begin{aligned} A' &= FDx \\ AT &= (0.075)(A') \end{aligned}$$

Donde: FD = factor de dilución; x= ml gastados de NaOH; AT= acidez total; 0.075= g equivalentes de ácido tartárico que son neutralizados por un mL de NaOH (0.1 M).

**Acidez volátil.** En un matraz se colocaron 10 mL de vino y se sometió a una destilación. Los primeros 5 mL de destilado fueron desechados y se recuperó el resto. A 3.2 mL de destilado se le adicionaron 5 gotas de fenolftaleína (1% en agua, p/v) y la muestra se tituló con NaOH (0.02 M) (OIV, 2009). La acidez volátil (AV) se calculó de la siguiente manera:

$$AV = (0.366)(V)$$

Donde: V= volumen gastado de NaOH (0.02 M); 0.366= g equivalentes de ácido acético neutralizados por mL de NaOH (0.02 M); la AV se expresó en gramos equivalentes de ácido acético por litro de vino (g EAA/L).

**pH.** Se determinó con un potenciómetro (Hanna Instruments HI 255. Garden Grove, CA. USA).

**Contenido de alcohol.** El grado alcohólico se determinó colocando 20 mL de vino en un matraz de destilación y añadiéndole 1 mL de una solución de CaOH (2 M). Inmediatamente después, la muestra se sometió a una

solids. The contents of each bottle were distributed in three amber bottles, sealed under the same atmosphere and stored at 4 °C for analysis. At the time of analysis, the samples were subjected to vacuum to remove dissolved carbon dioxide.

**Total acidity.** An aliquot of each wine was diluted in water (25:10, v/v) adding 5 mL of a phosphate buffer solution (NaOH 0.029 M, dibasic potassium phosphate 0.05 M, pH 7). Immediately thereafter, 1 mL of blue bromothymol was added (4% in water) and was tagged as NaOH (0.1 M) until the red changed to green-blue (OIV, 2009). Total acidity (TA) was reported in equivalent grams of tartaric acid per liter of wine (EAT g/L). AT was calculated according to the following formula:

$$\begin{aligned} A' &= FDx \\ AT &= (0.075)(A') \end{aligned}$$

Where: FD=dilution factor, x=spent ml of NaOH; AT=total acidity; 0.075= equivalent g of tartaric acid, neutralized by one mL of NaOH (0.1 M).

**Volatile acidity.** In a flask, 10 mL of wine were placed and subjected to distillation. The first 5 mL of distillate were discarded and the rest recovered. A 3.2 mL of distillate were added 5 drops of phenolphthalein (1% in water, w/v) and the sample was tagged NaOH (0.02 M) (OIV, 2009). Volatile acidity (AV) was calculated as follows:

$$AV = (0.366)(V)$$

Where: V=volume of NaOH used(0.02 M)=0366 equivalent g of acetic acid, neutralized per mL of NaOH (0.02 M), AV is expressed in equivalent grams of acetic acid per liter of wine (EAA g/L).

**pH.** determined with a potentiometer (Hanna HI 255 Istruments. Garden Grove, CA. USA).

**Alcohol content.** The alcoholic level was determined by placing 20 mL of wine in a distillation flask and adding 1 mL of a solution of CaOH (2 M). Immediately thereafter, the sample was subjected to distillation to recover a 3/4 of the original volume of the wine. The distillate was placed in a 20 mL flask, graduated with deionized water. The sample was placed in a test tube of 25 mL, taking the temperature and introduced an alcoholometer. The alcohol content was reported by comparing the reading device, and the

destilación a hasta recuperar  $\frac{3}{4}$  del volumen original del vino. El destilado se colocó en un matraz de 20 mL y se aforo con agua desionizada. La muestra se colocó en una probeta de 25 mL, se le tomó la temperatura y se introdujo un alcoholímetro. El contenido de alcohol se reportó comparando la lectura del alcoholímetro y la temperatura con los valores de la Tabla II (MA-E-A312-02-TALVOL) (OIV, 2009). El contenido de alcohol se reportó en mililitros por 100 mL (%).

**Extracto seco.** Se colocaron 4.5 g de tiras de papel filtro (2.2 x 1 cm) en un vaso de precipitados y se añadieron 80 mL de una solución acuosa de  $H_2SO_4$  (0.2 %, v/v). Las tiras de papel se retiraron de la solución de ácido sulfúrico después de 2 h, se dejaron reposar en agua por 5 min y se enjuagaron cuatro veces con agua. Después de los enjuagues, las tiras se colocaron en una caja Petri y se secaron en un horno (RIOSA H-91, Monterrey, N. L.) a 70 °C por 4 h. Después de tomar el peso de las tiras de papel, se sumergieron en 10 mL de vino y se llevaron nuevamente a un horno (70 °C, 4 h). Cuando el vino se secó las tiras de papel se retiraron, se enfriaron en un desecador y se pesaron. El contenido de extracto seco se calculó por diferencia de peso y se reportó en gramos por litro de vino (g/L) (OIV, 2009).

**Sólidos precipitados.** Después de medir el volumen de vino de cada frasco ámbar, el vino se centrifugó a 5000 rpm por 30 min. Después de la centrifugación el sobrenadante se regresó al frasco ámbar y se recuperó la pastilla (los sólidos precipitados). Los sólidos precipitados se colocaron en una caja Petri tarada y se llevaron a sequedad a 70 °C por 2 h en horno de convección. Después del secado la caja de Petri con la muestra se pesó y los sólidos precipitados se calcularon por diferencia de peso y se reportaron en gramos por litro de vino (g/L) (OIV, 2009).

**Compuestos pigmentantes mono y poliméricos.** La metodología está basada en el efecto blanqueador que el bisulfito tiene sobre los compuestos pigmentantes monoméricos (PM, básicamente antocianinas) y en la capacidad de los compuestos pigmentantes poliméricos pequeños (PPP) y grandes (PPG) de precipitar cuando forman complejos con proteínas (Harbertson *et al.*, 2003). En resumen, la muestra de vino se diluyó al 12% con una solución de etanol que contenía 5 g de bitartrato de potasio (pH 3.3). En un tubo Eppendorf se colocó 1 mL de un buffer de ácido acético/NaCl (200 mM ácido acético, 170 mM NaCl, pH 4.9) y 500  $\mu$ L de la muestra diluida en etanol.

temperature of the values of Table II (E-MA-A312-02-TALVOL) (OIV, 2009). The alcohol content is reported in milliliters per 100 mL (%).

**Dry extract.** 4.5 g of filter paper strips (2.2 x 1cm) were placed in a beaker and 80 mL of an aqueous solution of  $H_2SO_4$  (0.2% v/v) was added. The paper strips were removed from the sulfuric acid solution after 2 h allowing to stand in water for 5 min and rinsed four times with water. After these, the strips were placed in a Petri dish and dried in an oven (Riosa H-91, Monterey, NL) at 70 °C for 4 h. After taking the weight of the paper strips were immersed in 10 mL of wine and carried again to an oven (70 °C, 4 h). When wine is dried, the paper strips were removed, cooled in a desiccator and weighed. The dry matter content was calculated by weight difference and reported in grams per liter of wine (g/L) (OIV, 2009).

**Precipitated solids.** After measuring the volume of wine from each amber bottle, the wine was centrifuged at 5000 rpm for 30 min. After the centrifugation, the supernatant is returned to the amber flask and recovered the tablet (the precipitated solids). The precipitated solids were placed in a Petri dish tared and taken to dryness at 70 °C for 2 h in a convection oven. After drying, the Petri dish with the sample was weighed and the precipitated solids were calculated by difference in weight and are reported in grams per liter of wine (g/L) (OIV, 2009).

**Pigment compounds mono and polymeric.** The methodology is based on the bleaching effect that the bisulfite has on monomeric pigment compounds (PM, basically anthocyanins) and, the compounds' ability of small (PPP) and large polymeric pigments (PPG) to precipitate when forming complexes with protein (Harbertson *et al.*, 2003). In fewer words, wine samples were diluted with 12% ethanol solution containing 5 g of bitartrate potassium (pH 3.3). In an Eppendorf tube was placed 1 mL of a buffer of acetic acid/NaCl (200 mM acetic acid, 170 mM NaCl, pH 4.9) and 500 L of the diluted sample in ethanol.

The sample got stirred and transferred to a cell to be read in a spectrophotometer (Janway 6305, Swedesboro, NJ, USA) at 520 nm (reading A). The sample is returned to the Eppendorf tube and 80  $\mu$ L of metabisulfite potassium (0.36 M) were added, stirred and allowed to stand for 10 min at room temperature. Immediately read at 520 nm (reading B). In another Eppendorf tube was placed 1 mL of acetic acid buffer and 1 mg of bovine serum albumin. The sample

La muestra se agitó y se transfirió a una celda para ser leída en un espectrofotómetro (Janway 6305, Swedesboro, NJ, USA) a 520 nm (lectura A). La muestra se regresó al tubo Eppendorf y se le agregaron 80 µL de metabisulfito de potasio (0.36 M), se agitó y se dejó reposar 10 min a temperatura ambiente. Inmediatamente después se leyó a 520 nm (lectura B). En otro tubo Eppendorf se colocó 1 mL del buffer de ácido acético y 1 mg de seroalbúmina bovina. La muestra se agitó y se le adicionaron 500 µL de vino. La mezcla se dejó incubar con agitación por 15 min a temperatura ambiente. Después de la incubación, la mezcla se centrifugó a 13 500 g por 5 min. Se recuperó 1 mL del sobrenadante y se leyó a 520 nm (lectura C). El contenido de PM, PPP y PPG se realizó de acuerdo con las siguientes fórmulas:

$$PM = \text{lectura A} - \text{lectura B}$$

$$(PPP) = \text{lectura C}$$

$$(PPG) = \text{lectura B} - \text{lectura C}.$$

**Color CIELAB.** La muestra de vino se filtró a través de una membrana de poro de 0.45 µm. El filtrado se recuperó en una celda de cuarzo y se leyó en un espectrofotómetro UV-vis (HP 8453, Agilent Technologies, Madrid, España). Se tomaron lecturas cada 2 nm a lo largo del espectro visible de 380 a 770 nm. Los parámetros CIELAB de C\* (croma) y H\* (tono) fueron calculados con base en los valores de a\* que mide la tendencia del rojo al verde y b\* que mide la tendencia del amarillo al azul (datos no mostrados) (Heredia *et al.*, 2004; OIV, 2009). Para calcular C\* y H\* el software ChromaLab® acoplado al espectrofotómetro utiliza las siguientes fórmulas:

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$$

$$H^* = \arctan(b^*/a^*)$$

**Análisis estadísticos.** Todos los análisis se realizaron por duplicado (dos botellas por año) con tres repeticiones para cada botella. Los resultados obtenidos se reportan como la media ± desviación estándar ( $n=6$ ). Las diferencias significativas entre medias se realizaron mediante un análisis de ANOVA y una prueba de Tukey, usando un nivel de significancia de 0.05. Para el cálculo de las correlaciones estadísticas entre variables se realizaron análisis de asociación no paramétrica y se determinaron los coeficientes Tau de Kendall. El programa estadístico empleado para estos análisis fue el JMP® versión 5.0.1.

La muestra se agitó y se transfirió a una celda para ser leída en un espectrofotómetro (Janway 6305, Swedesboro, NJ, USA) a 520 nm (lectura A). La muestra se regresó al tubo Eppendorf y se le agregaron 80 µL de metabisulfito de potasio (0.36 M), se agitó y se dejó reposar 10 min a temperatura ambiente. Inmediatamente después se leyó a 520 nm (lectura B). En otro tubo Eppendorf se colocó 1 mL del buffer de ácido acético y 1 mg de seroalbúmina bovina. La muestra se agitó y se le adicionaron 500 µL de vino. La mezcla se dejó incubar con agitación por 15 min a temperatura ambiente. Después de la incubación, la mezcla se centrifugó a 13 500 g por 5 min. Se recuperó 1 mL del sobrenadante y se leyó a 520 nm (lectura C). El contenido de PM, PPP y PPG se realizó de acuerdo con las siguientes fórmulas:

$$PM = \text{lectura A} - \text{lectura B}$$

$$(PPP) = \text{lectura C}$$

$$(PPG) = \text{lectura B} - \text{lectura C}.$$

**CIELAB color.** The wine sample was filtered through a membrane pore of 0.45 microns. The filtrate was recovered in a quartz cell and read on a UV-vis spectrophotometer (HP 8453, Agilent Technologies, Madrid, Spain). Readings were taken every 2 nm over the visible spectrum of 380 to 770 nm. CIELAB parameters of C\* (chroma) and H\* (hue) were calculated based on the values of a\* which measures the tendency of red to green and, b\* measuring the tendency yellow to blue (data not shown) (Heredia *et al.*, 2004; OIV, 2009). In order to calculate C\* and H\*, ChromaLab® software coupled to the spectrophotometer using the following formulas:

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$$

$$H^* = \arctan(b^*/a^*)$$

**Statistical analysis.** All analyzes were performed in duplicate (two bottles per year) with three replicates for each bottle. The results are reported as mean ± standard deviation ( $n=6$ ). Significant differences between means were performed using ANOVA and Tukey's test, using a significance level of 0.05. In order to calculate the statistical correlations between the variables, nonparametric association analysis was performed and determining the Tau coefficients of Kendall. The statistical program used for these analyzes was JMP® version 5.0.1.

## Results and discussion

**Total acidity.** The desirable concentration of total acidity (TA) that represents the sum of the volatile and nonvolatile acids of a table wine is in the range of 5.5 to 8.5 g EAT/L (Jackson, 2008). In this sense, all the wines analyzed presented a TA within the recommended range, except for

## Resultados y discusión

**Acidez total.** La concentración deseable de acidez total (AT) que representa la suma de los ácidos volátiles y no volátiles, de un vino de mesa se encuentra en el rango de 5.5 a 8.5 g EAT/L (Jackson, 2008). En este sentido, todos los vinos analizados presentan una AT dentro del rango recomendado con excepción de las muestras M-79 y M-80 (Cuadro 2). El alto contenido de AT de estas muestras pudiera estar relacionado a contaminaciones de acetobacterias en la uva que actúan en la maceración y fermentación del vino (Jackson, 2008). Por otro lado, se sabe que un vino será de mejor calidad si su AT es más parecido al nivel óptimo inferior que, como ya se indicó, es de 5.5 g EAT/L. En este sentido, las muestras M-82 y M-94 presentan valores de AT de 5.59 y 5.48 g EAA/L, respectivamente, lo que sugiere que estos vinos son los de mejor calidad. Hay otros vinos que presentan valores de AT un poco más alto que podrían considerarse de buena calidad también (Cuadro 2).

**Cuadro 2. Acidez total, acidez volátil y pH de vinos tintos Malbec con diferente tiempo de añejamiento.**

**Table 2. Total acidity, volatile acidity and pH of Malbec red wines with different aging time.**

Muestra de vino	Acidez total (g EAT/L)	Acidez volátil (g EAA/L)	pH
M-79	8.85 ± 0.05 b	0.47 ± 0.01 k	3.33 ± 0.04 h
M-80	10.0 ± 0.16 a	0.43 ± 0.011	3.48 ± 0.01 f
M-81	5.78 ± 0.05 j	1.21 ± 0.05 f	3.79 ± 0.03 bc
M-82	5.59 ± 0.05 k	0.98 ± 0.01 g	3.76 ± 0.01 c
M-84	5.93 ± 0.00 i	0.68 ± 0.03 j	3.61 ± 0.03 e
M-85	6.33 ± 0.01 h	0.66 ± 0.00 j	3.92 ± 0.12 a
M-87	7.88 ± 0.00 e	0.75 ± 0.03 i	3.73 ± 0.04 c
M-89	8.06 ± 0.05 d	0.83 ± 0.01 h	3.47 ± 0.01 f
M-94	5.48 ± 0.001	2.32 ± 0.03 d	3.91 ± 0.01 a
M-96	5.79 ± 0.03 j	3.15 ± 0.05 b	3.81 ± 0.01 b
M-00	7.20 ± 0.00 g	2.88 ± 0.01 c	3.50 ± 0.01 e
M-03	8.42 ± 0.03 c	5.03 ± 0.03 a	3.54 ± 0.01 d
M-05	7.54 ± 0.05 f	1.41 ± 0.03 e	3.43 ± 0.00 g
M-09	7.46 ± 0.05 f	0.46 ± 0.03 k	3.77 ± 0.03 bc

Promedios con letras similares en la misma columna son estadísticamente iguales (Tukey, 0.05). EAT=equivalentes de ácido tartárico; EAA=equivalentes de ácido acético.

**Acidez volátil.** Se ha reportado que el valor óptimo de acidez volátil en vinos (AV) es de 0.3 g EAA/L (OIV, 2009). En este sentido, todas las muestras analizadas en este trabajo presentaron un nivel de AV, no obstante los vinos M-79, M-80 y M-09 presentaron niveles de AV muy cercanos a 0.3 EAA/L (Cuadro 2). No obstante, se ha reportado que el

the samples M-79 and M-80 (Table 2). The high AT content of these samples could be related to the contamination of *Acetobacter* in grapes that act in the maceration and fermentation of wine (Jackson, 2008). Furthermore, it is known that a higher quality wine will be if, the AT is closer to the optimum level below which, as already indicated, is 5.5 g EAT/L. In this sense, the samples M-82 and M-94 presented values of 5.59 and 5.48 ATEAAg/L, respectively, suggesting that these wines are the best quality. There are other wines with AT values slightly higher than could be considered of good quality as well (Table 2).

**Volatile acidity.** It has been reported that, the optimal value of volatile acidity in wines (AV) is 0.3 g EAA/L (OIV, 2009). In this sense, all the analyzed samples in this study showed a level of AV, nevertheless the wines M-79, M-80 and M-09 showed levels quite close to 0.3 AV EAA/L (Table 2). However, it has been reported that, the major volatile acid in wine is the acetic acid, while the formic acid, propionic and butyric acids are present in very low concentrations (Cabanis, 2003).

Acetic acid acts as a desirable flavor which adds complexity to the smell and taste of wine (Jackson and Lombard, 1993). Moreover, the greatest contribution of acetic acid is the production of esters of ethyl acetate which provided the wine fruit flavor characteristics. Therefore a balance must exist in the wine's AV level because, when it's too strong, it may

ácido volátil mayoritario en vinos es el acético mientras que el ácido fórmico, butírico y propiónico están presentes en muy bajas concentraciones (Cabanis, 2003).

El ácido acético actúa como un saborizante deseable el cual añade complejidad al olor y sabor del vino (Jackson y Lombard, 1993). Además, la mayor aportación del ácido acético es la producción de ésteres de acetato de etilo que proporcionan al vino características de sabor a frutales. Por lo tanto debe existir un equilibrio en el nivel de AV de un vino porque cuando es muy alto puede llegar a conferir un sabor a vinagre. Desafortunadamente, esta característica no se pudo definir solo basándose en el nivel de AV dado que afecta la variedad de uva, el proceso y añejamiento por lo que al final, la degustación de cada vino es vital.

Por lo que sería deseable realizar una evaluación sensorial para confirmar la contribución de la AV al sabor del vino. Por otro lado, también se ha reportado niveles con AV mayores a 2 g EAA/L están asociados a la presencia de acetobacterias en la uva (Jackson, 2008). Por lo tanto es altamente deseable llevar a cabo acciones postcosecha para evitar este problema.

**pH.** Esta característica también afecta el sabor de un vino debido a que los ácidos tartárico, málico y láctico son los que influyen principalmente en el pH de un vino. Se ha reportado que el pH óptimo de un vino tinto debe ser de 3.3 a 3.6 (Jackson y Lombard, 1993; Jackson, 2008). En este sentido, aproximadamente la mitad de los vinos analizados presentan un pH dentro del rango recomendado; las muestras M-81, M-82, M-87, M-94, M-96 y M-09 que presentan un pH mayor de 9 (Cuadro 2). Se sabe que los vinos con pH mayores a 3.9 son susceptibles a la oxidación y pérdida del color, tornándose azul. Valores de pH menores a 3.6, dan estabilidad al color rojo característico de las antocianinas.

**Contenido de alcohol.** Todos los vinos presentaron un contenido de alcohol dentro de los límites recomendados (9 - 15% v/v) (Cuadro 3). El contenido óptimo que presentan las muestras de alcohol probablemente contribuye a la estabilidad durante el añejamiento y a las propiedades sensoriales del vino. La acción inhibitoria del etanol, junto con niveles de pH recomendados actúan sobre algunos microorganismos que producen olores indeseables, sobre la acidez del vino y permiten que el vino permanezca estable por años (Jackson, 2008).

confer vinegar-like taste. Unfortunately, this feature could not be defined only based on the level of AV as it affects the variety of grapes, and aging process at the end, the tasting of each wine is vital.

So, it would be desirable to perform a sensory evaluation to confirm AV's contribution for the taste of wine. On the other hand, it has also been reported with AV levels higher than 2 g EAA/L associated with the presence of *Acetobacter* in the grapes (Jackson, 2008). It is therefore highly desirable to carry out post-harvest activities to avoid this problem.

**pH.** This feature also affects the flavor of a wine because tartaric, malic and lactic acids are those which influence mainly on the pH of a wine. It is reported that, the optimum pH of a red wine must be from 3.3 to 3.6 (Jackson and Lombard, 1993; Jackson, 2008). In this regard, approximately half of the wines analyzed have a pH within the recommended range, the samples M-81, F-82, F-87, F-94, F-96 and M-09 have a pH higher than 9 (Table 2). It is known that wines with pH higher than 3.9 are susceptible to oxidation and loss of color, turning blue. pH values below 3.6 are characteristic of red color stability of anthocyanins.

**Alcohol content.** All wines showed an alcohol content within the recommended range (9-15% v/v) (Table 3). The optimum alcohol content present in the samples likely contributes to the stability during aging and sensory properties of wine. The inhibitory action of ethanol, together with pH levels recommended act on certain microorganisms that produce undesirable odors, on the acidity of the wine, allowing the wine remains stable for years (Jackson, 2008).

**Dry samples.** M-79, M-80, M-85, M-89, M-03, M-05 and 09 had values within the recommended optimal range, from 25 to 35 g/L (OIV, 2009) (Table 3). This parameter together with the alcohol content provides an idea of the body and the structure of the wine in the mouth. It is known that, the higher dry matter content of wine will present a better body. According to wine experts, the concept of dry is quite important as content below 25 g/L define a wine as loose and light on the palate, while dry matter content higher than 35 g/L is characteristic of a wine defined as ordinary rough, hard, as might be the case of the sample M-87.

**Precipitated solids.** Given that, OIV (2009) or the literature have reported the optimum content of precipitated solids (SP), there is a point of comparison with the wines evaluated

**Cuadro 3. Contenido de alcohol, extracto seco y sólidos precipitados de vinos tintos Malbec con diferente tiempo de añejamiento.**

**Table 3. Alcohol content, dry matter and precipitated solids of Malbec red wines with different aging time.**

Muestra de vino	Alcohol (% v/v)	Extracto seco (g/L)	Sólidos precipitados (g/L)
M-79	9.0 ± 1.4 d	31.6 ± 0.0 d	0.96 ± 0.3 d
M-80	10.1 ± 0.4 d	33.7 ± 0.0 c	0.72 ± 0.0 f
M-81	11.0 ± 1.4 cd	20.7 ± 0.1 i	3.58 ± 0.0 a
M-82	11.0 ± 1.3 cd	18.1 ± 0.0 k	1.07 ± 0.0 c
M-84	10.6 ± 0.4 d	16.7 ± 0.01	1.79 ± 0.0 b
M-85	10.8 ± 0.4 d	33.5 ± 0.3 c	0.74 ± 0.0 e
M-87	13.2 ± 1.4 a	45.1 ± 0.0 a	0.31 ± 0.0 j
M-89	10.3 ± 0.4 d	35.2 ± 0.0 b	0.39 ± 0.1 i
M-94	11.7 ± 0.1 c	22.6 ± 0.0 g	0.65 ± 0.10 g
M-96	10.9 ± 0.7 cd	18.9 ± 0.0 j	0.40 ± 0.0 i
M-00	11.1 ± 0.00 cd	22.0 ± 0.4 g	0.60 ± 0.0 h
M-03	9.1 ± 0.00 e	29.2 ± 0.0 e	0.65 ± 0.0 g
M-05	11.1 ± 0.00 cd	27.3 ± 0.0 f	0.56 ± 0.4 h
M-09	12.0 ± 0.00 b	33.6 ± 0.0 c	0.69 ± 0.3 g

Promedios con letras similares en la misma columna son estadísticamente iguales (Tukey, 0.05).

**Extracto seco.** Las muestras M-79, M-80, M-85, M-89, M-03, M-05 y 09 presentaron valores dentro del rango óptimo recomendado de 25 a 35 g/L (OIV, 2009) (Cuadro 3). Este parámetro junto con el contenido de alcohol, proporciona una idea del cuerpo y la estructura del vino en la boca. Se sabe que a mayor contenido de extracto seco el vino presentará un mejor cuerpo. De acuerdo a los expertos en vinos, el concepto del extracto seco es muy importante ya que un contenido por debajo de 25 g/L definirá a un vino como flojos y ligeros al paladar; mientras que un contenido de extracto seco mayor a 35 g/L será característico de un vino definido como ordinario, áspero y duro, como podría ser el caso de la muestra M-87.

**Sólidos precipitados.** En vista que la OIV (2009) ni la literatura han reportado el contenido óptimo de sólidos precipitados (SP), no hay un punto de comparación con los vinos evaluados en este trabajo. La presencia de SP en el vino no altera su calidad; sin embargo, para consumidores con poca experiencia esta característica es poco deseable (Cabanis, 2003). Por tanto, es comprensible que los vinos con el menor contenido de SP podrían ser de mejor aceptación para consumidores poco experimentados. En este sentido, las muestras M-87, M-89 y M-96, con un nivel de SP de 0.31, 0.39 y 0.40 g/L, respectivamente (Cuadro 3), son vinos que pudieran tener mejor aceptación para el consumidor casual.

in this work. The presence of SP in the wine does not alter its quality; however, for the consumers with limited experience, this characteristic is undesirable (Cabanis, 2003). It is therefore understandable that the wines with the lowest content of SP may be more acceptable to consumers with little experience. In this sense, the samples M-87, M-89 and M-96, with SP level of 0.31, 0.39 and 0.40 g/L, respectively (Table 3) are wines that might be more acceptable to the casual consumer.

Moreover, SP are mostly crystallized salts of potassium acid, tartrate and insoluble complexes formed by polymers of flavanols linked together and with other compounds, a phenomenon occurring in general in wines with prolonged periods of aging (Jackson and Lombard, 1993; Waterhouse, 2002; Jackson, 2008). This behavior was observed at some degree in the wines analyzed, *i.e.*, the samples M-79 to M-85 have a higher content than the samples M-00 to M-09. However, the samples M-87, M-89 and M-96 had lower SP content of the younger wines. Based on the analysis performed here, it cannot explain this behavior.

**Monomeric pigments (MP), small polymeric (PPP) and large polymeric (PPG).** The samples M-80, M-85 and M-09 showed the highest level of PM (1052-1323 AU)

Por otro lado, los SP son sales cristalizadas en su mayoría de tartrato ácido de potasio y complejos insolubles formados por polímeros de flavanoles unidos entre sí y con otros compuestos, fenómeno que se da en general en vinos con períodos prolongados de añejamiento (Jackson y Lombard, 1993; Waterhouse, 2002; Jackson, 2008). Este comportamiento se observó en cierto grado en los vinos analizados; es decir, las muestras M-79 a M-85 presentan mayor contenido de SP que las muestras M-00 a M-09. Sin embargo, las muestras M-87, M-89 y M-96 presentaron menor contenido de SP que los vinos más jóvenes. Con base en los análisis realizados aquí, no es posible explicar este comportamiento.

**Pigmentos monoméricos (PM), poliméricos pequeños (PPP) y poliméricos grandes (PPG).** Las muestras M-80, M-85 y M-09 presentaron el mayor nivel de PM (1.052-1.323 UA) comparado con el resto de las muestras (Cuadro 4). Se ha reportado que los PM son antocianinas que además del beneficio demostrado sobre la salud, contribuyen al color y la apariencia del vino y son un criterio de control de calidad útil en las especificaciones de venta de vinos y jugos de frutas (Lee *et al.*, 2005). El alto contenido de PM en estas muestras se refleja en el color del vino (Figura 1). Por el contrario, las muestras M-81 y M-84 cuyo contenido es 0.023 y 0.025 UA, respectivamente, presentan un vino con un color de muy baja calidad. Por otro lado, la intensidad del color de las muestras M-00 a M-05 fue menor que las muestras M-80, M-85 y M-09 y mayor que M.81 y M.84, correspondiente a su contenido intermedio de PM (Cuadro 4, Figura 1).

compared to the rest of the samples (Table 4). It has been reported that PM are anthocyanins, also shown benefit on health, contribute to the color and appearance of wine and are a criterion of quality control specifications useful in sales of wines and fruit juices (Lee *et al.*, 2005). The high content of PM in these samples is reflected in the wine's color (Figure 1). By contrast, the samples M-81 and M-84 whose content is 0.023 and 0.025 AU, respectively, have a wine color with very low quality. Furthermore, the color intensity of the samples M-00 to M-05 was lower than the samples M-80, F-85 and M-09 and higher than M.81 and M.84, corresponding to intermediate content of PM (Table 4, Figure 1).

De Beer *et al.* (2004) reported that only the content of PPP confers specific dye color shade of wine, has a significant correlation ( $r=0.56, p<0.01$ ) with aging time. These results agree with those of the present work, since PPP showed a similar significant correlation ( $r=0.63, p<0.01$ ). On the other hand, the relation PPG/PPP shows that in eight of the fourteen wines dominated the content of PPP over PPG ( $PPG/PPP < 1$ ), if we compare this result with the color (Figure 1), it can be seen that wines with a higher ratio of PPG/PPP to a lighter color present in the sample except M-96.

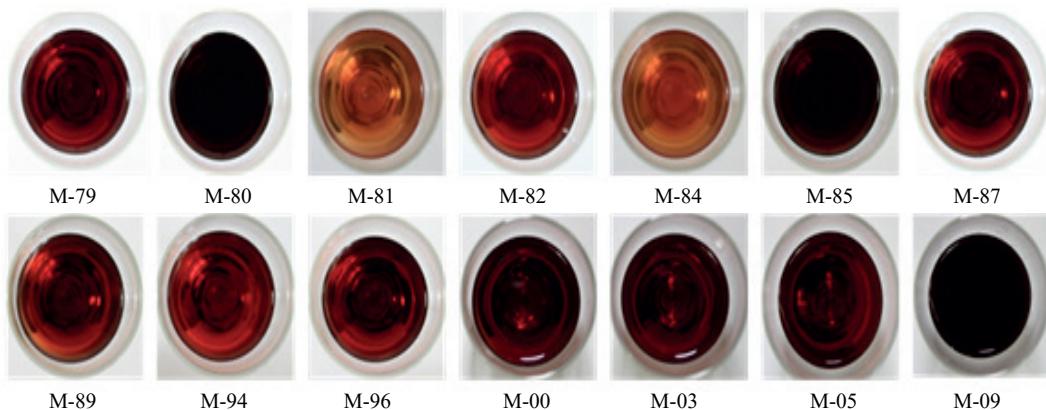
It can be observed that, the wines M-00 to M-09 presented a color way more attractive than many of the older wines. This result agrees with that reported by Versari *et al.* (2008) who indicated that PPP and PPG contribute less significantly

**Cuadro 4. Contenido de pigmentos monoméricos (PM), pigmentos poliméricos pequeños (PPP) y pigmentos poliméricos grandes (PPG), Tono (H\*) y Croma (C\*) de vinos Malbec.**

**Table 4. Monomeric pigments content (MP), small polymeric pigments (PPP) and large polymeric pigments (PPG), Hue (H \*) and Chroma (C \*) of Malbec wine.**

Muestra de vino	PM	PPP	PPG	PPG/PPP	H*	C*
M-79	0.123 ± 0.03 j	0.254 ± 0.005 h	0.776 ± 0.003 b	3.1	65.7 ± 0.1 c	34.0 ± 0.8 h
M-80	1.052 ± 0.02 c	0.640 ± 0.004 e	0.426 ± 0.011 e	0.6	33.0 ± 0.2 j	72.0 ± 0.6 a
M-81	0.023 ± 0.03 m	0.129 ± 0.002 j	0.159 ± 0.009 h	1.2	77.5 ± 0.2 b	11.4 ± 0.0 k
M-82	0.091 ± 0.02 k	0.178 ± 0.001 i	0.470 ± 0.003 d	2.6	60.1 ± 0.0 e	29.8 ± 0.1 i
M-84	0.025 ± 0.01 m	0.117 ± 0.004 k	0.127 ± 0.005 i	1.1	83.8 ± 0.0 a	13.6 ± 0.1 j
M-85	1.198 ± 0.04 b	0.923 ± 0.018 b	0.713 ± 0.046 c	0.7	25.0 ± 0.3 k	67.7 ± 0.0 b
M-87	0.218 ± 0.01 h	0.656 ± 0.001 d	0.342 ± 0.005 f	0.5	62.4 ± 0.0 d	56.5 ± 0.1 d
M-89	0.448 ± 0.01 g	0.256 ± 0.004 h	2.377 ± 0.015 a	9.2	68.2 ± 0.2 c	38.0 ± 0.4 f
M-94	0.069 ± 0.02 l	0.496 ± 0.006 f	0.767 ± 0.010 b	1.6	54.7 ± 0.0 f	36.2 ± 0.2 g
M-96	0.188 ± 0.01 i	0.632 ± 0.001 e	0.411 ± 0.012 e	0.7	47.5 ± 0.0 h	46.3 ± 0.1 e
M-00	0.805 ± 0.01 e	0.443 ± 0.008 g	0.272 ± 0.007 g	0.6	49.3 ± 0.3 g	38.5 ± 0.1 f
M-03	0.960 ± 0.03 d	0.459 ± 0.032 fg	0.241 ± 0.031 g	0.5	42.5 ± 0.0 i	35.2 ± 0.3 h
M-05	0.733 ± 0.05 f	0.678 ± 0.004 c	0.060 ± 0.000 j	0.1	51.1 ± 0.5 g	46.5 ± 0.1 e
M-09	1.323 ± 0.02 a	1.005 ± 0.028 a	0.263 ± 0.004 g	0.3	24.4 ± 0.2 k	63.3 ± 0.1 c

Promedios con letras similares en la misma columna son estadísticamente iguales (Tukey, 0.05). UA= unidades de absorbanzia.



**Figura 1. Color de vinos de uva Malbec con diferente tiempo de añejamiento. M-79= vino Malbec producido en 1979, etc.**  
**Figure 1. Malbec wines' color with different aging time. M-79= Malbec wine produced in 1979, etc.**

De Beer *et al.* (2004) reportaron que únicamente el contenido de PPP, que confieren un tinte específico en la tonalidad del color del vino, presenta una correlación significativa ( $r=0.56, p<0.01$ ) con el tiempo de añejamiento. Estos resultados concuerdan con los del presente trabajo dado que los PPP presentaron una correlación significativa muy similar ( $r=0.63, p<0.01$ ). Por otro lado, la relación PPG/PPP muestra que en ocho de los catorce vinos predomina el contenido de PPP sobre los PPG ( $\text{PPG}/\text{PPP} < 1$ ); si se compara este resultado con el color (Figura 1) se puede observar que los vinos con una relación mayor de PPG/PPP a 1 presentan colores más claros con excepción de la muestra M-96.

También se puede observar que los vinos M-00 a M-09 presentan un color más atractivo que muchos de los vinos más viejos. Este resultado concuerda con lo reportado por Versari *et al.* (2008) quienes indicaron que los PPP y en menor grado los PPG contribuyen significativamente al tinte que confieren los PM al color en vinos jóvenes; es decir, con poco tiempo de añejamiento. En general hay una tendencia a disminuir el contenido de PPP en comparación a los PPG, conforme el tiempo de añejamiento se reduce (Cuadro 4). Esta reducción en el contenido de los PPP puede deberse a que precipitan como formas polimerizadas (Versari *et al.*, 2007).

**Parámetros de color CIELAB.** De acuerdo con la escala establecida para el Tono ( $H^*$ ) que define al rojo= 0, rojo-naranja=45, amarillo=90 verde=180 y azul=270 (Heredia *et al.*, 2004), las muestras M-80, M-85 y M-09 que presentaron los valores más bajos de  $H^*$ , muestran un color rojo intenso acorde con la escala para el Tono. Es importante indicar que los vinos M-80, M-85 y M-09 presentan el mayor contenido de PM, que, como ya se indicó son antocianinas y confieren

to give the PM dye color in young wines, *i.e.* at short aging. In general there is a tendency to decrease the content of PPP compared to PPG, as aging time is reduced (Table 4). This reduction in the content of the PPP may be due as they precipitate in polymerized form (Versari *et al.*, 2007).

**CIELAB color parameters.** According to the scale set for the Hue ( $H^*$ ) that defines red= 0, red-orange= 45, yellow= 90, green= 180 and blue= 270 (Heredia *et al.*, 2004), the samples M-80, M-85 and M-09 that showed the lowest values of  $H^*$ , show an intense red color in keeping with the scale for the tint. Importantly, the wines M-80, M-85 and M-09 presented the highest content of PM, which, as already indicated are anthocyanins and give the characteristic red color of the wine (Table 4, Figure 1) (Hall *et al.*, 2004). Furthermore, the samples N-79, F-82 and M-87 to M-05 tend to have a red-orange and, the samples M-81 and M-84 tend to a yellow color have a  $H^*$  level closer to 90, corresponding to yellow. With respect to the samples M-81 and M-84, these values had Chroma ( $C^*$ ) low, and therefore its color is "low vivo" (light hue) as can be seen in Figure 1. Meanwhile, the colored wines with a "lively" (strong colors) were the samples M-80, M-85 and M-09 that exhibited the highest  $C^*$ .

In general, we observed a pattern color loss with time of aging except for those already discussed (M-80 and M-85). The behavior of these samples can be explained since the changes in the CIELAB parameters evaluated here is due, among other things, to the pigment concentration at the start of aging, the transformation of the pigments in more stable, affected by the conditions of weather and the behavior of each wine during aging (García-Puente *et al.*, 2006; Monagas *et al.*, 2006; Hernández *et al.*, 2007; Castillo-Sánchez *et al.*, 2008).

el color rojo característico del vino (Cuadro 4, Figura 1) (Heredia *et al.*, 2004). Por otro lado, las muestras N-79, M-82 y de M-87 a M-05 tienden a presentar un color rojo-naranja y las muestras M-81 y M-84 que tienden hacia el color amarillo, presentan un nivel de H\* más cercano al 90 que corresponde al amarillo. Con relación a las muestras M-81 y M-84, estas presentaron los valores de Croma (C\*) más bajos y por lo tanto su color es “poco vivo” (tonos débiles) tal y como se puede ver en la Figura 1. Entretanto los vinos con un color “muy vivo” (tonos fuertes) fueron las muestras M-80, M-85 y M-09 que presentaron los valores de C\* más altos.

En general, se observó un patrón en la pérdida de color con el tiempo de añejamiento con las excepciones que ya se ha discutido (M-80 y M-85). El comportamiento de estas muestras puede ser explicado dado que los cambios en los parámetros CIELAB aquí evaluados se debe, entre otras cosas, a la concentración de pigmentos al inicio del añejamiento, a la transformación de los pigmentos en otros más estables, afectado por las condiciones climáticas y por el comportamiento de cada vino durante la crianza y el añejamiento (García-Puente *et al.*, 2006; Monagas *et al.*, 2006; Hernández *et al.*, 2007; Castillo-Sánchez *et al.*, 2008).

## Correlaciones

Se observó una correlación positiva entre C\* y el parámetro a\* (Cuadro 5). Este resultado concuerda con lo observado en la tonalidad del color rojo del vino (Figura 1) característica propia de vinos con colores vivos. La correlación entre C\* y a\* concuerda con la alta correlación encontrada entre PM y los parámetros CIELAB C\* y H\*. Como ya se discutió los PM son mayoritariamente antocianinas cuya característica es un intenso color rojo, los cuales son mostrados por algunas de las muestras de vinos analizadas en este trabajo.

**Cuadro 5. Correlaciones entre los compuestos pigmentantes y los parámetros CIELAB.**

**Table 5. Correlations between pigment compounds and CIELAB parameters.**

	a*	b*	C*	H*	PM	PPP	PPG
a*	1.00						
b*	0.38	1.00					
C*	0.87 *	0.67	1.00				
H*	-0.49	0.12	-0.16	1.00			
PM	0.43	0.30	0.15**	-0.13**	1.00		
PPP	0.52 ***	0.30	0.49	-0.32	0.89	1.00	
PPG	0.12	0.21	0.23	-0.05	0.78	0.79	1.00
PPP + PPG	0.38	0.25	0.36	-0.27*	0.85	0.25	0.23

\*p<0.001; \*\*p<0.005; \*\*\*p<0.05.

## Correlations

There was a positive correlation between the parameter C\* and a\* (Table 5). This result agrees with that observed in the shade of red wine (Figure 1), characteristic of wines with vivid colors. The correlation between C\* and a\* match the high correlation found between PM and CIELAB parameters C\* and H\*. As already discussed, PM are mainly anthocyanins, characterized by an intense red color, displayed by some wine samples analyzed in this paper.

## Conclusions

Based on the results of the wines analyzed, the samples with the best enological properties were M-80, M-85 and M-90. These samples showed values generally within acceptable ranges that define the optimal quality of a wine Malbec. Due to its characteristics, these wines may be available for the general public; however, it is important to perform a sensory test to confirm that the laboratory results are indeed consistent with the acceptance by the panelists. On the other hand, it has been reported that, the quality of a wine produced from a variety of grapes harvested in the same locality is affected mainly by the specific weather conditions of the vintage year (Goldner and Zamora, 2007).

In this regard, in the years 1980, 1985 and 2009 were filed in the State of Zacatecas, an average, maximum and minimum temperature quite similar except for the minimum temperature of 1980 (Table 1). Interestingly, the precipitation in these years was an intermediate precipitation (22.9-29.7 mm) compared to the other years. The data suggest that, these environmental conditions could affect the quality of

## Conclusiones

Con base en los resultados de los vinos analizados, las muestras con las mejores propiedades enológicas fueron M-80, M-85 y M-90. Estas muestras en general presentaron valores dentro de los rangos óptimos aceptables que definen la buena calidad de un vino Malbec. Por sus características, estos vinos podrían ponerse a disposición del público en general; sin embargo, es importante llevar a cabo una prueba sensorial para confirmar que los resultados de laboratorio concuerden con la aceptación por los panelistas. Por otro lado, se ha reportado que la calidad de un vino producido de una variedad de uva cosechada en la misma localidad se ve afectada mayoritariamente por las condiciones climáticas específicas del año de la vendimia (Goldnery Zamora, 2007).

En este sentido en los años 1980, 1985 y 2009 se presentaron en el estado de Zacatecas, temperatura máxima y mínima promedio muy similares con excepción de la temperatura mínima de 1980 (Cuadro 1). Interesantemente, la precipitación en estos años fue una precipitación intermedia (22.9-29.7 mm) en comparación con otros años. Los datos sugieren que estas condiciones ambientales pudieron afectar la calidad de vino. Sin embargo, se hace necesario llevar a cabo más estudios para corroborar estos resultados. Actualmente se están realizando otros análisis a estos vinos para caracterizar su composición bioquímica, capacidad antioxidante, naturaleza de compuestos pigmentantes y aceptación por parte del consumidor.

## Agradecimientos

*In memoriam* al M. C. Agustín F. Rumayor Rodríguez colega del Campo Experimental Zacatecas quien dio todo su apoyo para la realización de este trabajo y fue un gran ejemplo de servicio a su patria.

## Literatura citada

Alén-Ruiz, F.; García-Falcón, M. S.; Pérez-Lamela, M.C.; Martínez-Carballo, E. and Simal-Gándara, J. 2009. Influence of major polyphenols on antioxidant activity in Mencía and Brancellao red wines. Food Chem. 113:53-60.

the wine. However, it is necessary to perform further studies to confirming these results. Currently, further analyses to these wines are being made to characterize its biochemical composition, antioxidant capacity, nature of composite pigments and acceptance by the consumer.

*End of the English version*



- Booyse, F. M.; Pan, W.; Grebttm, G. E. M.; Parks, D. A.; Darley-Usmar, V.M.; Bradley, K. M. and Tabengwa, E. M. 2007. Mechanism by which alcohol and wine polyphenols affect coronary heart disease risk. Ann. Epidemiol. 17(58):S24-S31.
- Cabanis, J. C. 2003. Enología: fundamentos científicos y tecnológicos. Capítulo 1. Ácidos orgánicos, sustancias minerales, vitaminas y lípidos. 2<sup>da</sup>. Edición del francés. Flanzy, C.; Madrid, A.; Vicente y Mundí-Prensa. 2<sup>da</sup>. Edición. Madrid, España. 795 p.
- Castillo-Sánchez, J. X.; García-Falcón, M. S.; Garrido, J.; Martínez-Carballo, E.; Martins-Dias, L. R. and Mejuto, X. C. 2008. Phenolic compounds and colour stability of Vinhao wines: influence of wine-making protocol and fining agents. Food Chem. 106:18-26.
- Cliff, M.; Yuksel, D.; Girard, B. and King, M. 2002. Characterization of Canadian ice wines by sensory and compositional analyses. Am. J. Enol. Viticul. 53:46-53.
- Consejo Mexicano Vitivinícola A. C. (CMV). 2011. Comunicación personal. Almada, R. Director General del Consejo Mexicano Vitivinicola A. C. [www.uvayvino.org](http://www.uvayvino.org).
- De Beer, D.; Harbertson, J.F.; Kilmartin, P.A.; Roginsky, V.; Barsukova, T.; Adams, D. O. and Waterhouse, A. L. 2004. Phenolics: a comparison of diverse analytical methods. Am. J. Enol. Viticul. 55:4-15.
- Escudero, A.; Asensio, E.; Cachom, J. and Ferreira, V. 2002. Sensory and chemical changes of young white wines stored under oxygen. An assessment of the role played by aldehydes and some other important odorants. Food Chem. 77:325-331.
- García-Puente, E.; Alcalde-Eon, C.; Santos-Buelga, C.; Rivas-Gonzálo, J. C. and Escribano-Bailón, M. T. 2006. Behaviour and characterisation of the colour during red wine making and maturation. Analytica Chimica Acta. 563:215-222.

- Girard, B.; Yuksel, D.; Cliff, M. A.; Delaquis, P. and Reynolds, A. G. 2001. Vinification effects on the sensory, colour and GC profiles of Pinot noir wines from British Columbia. *Food Res. Intern.* 34:483-499.
- Goldner, M. C. and Zamora, M. C. 2007. Sensory characterization of *Vitis vinifera* cv. Malbec wines from seven viticulture regions of Argentina. *J. Sen. Studies* 22:520-532.
- Gómez-Plaza, E. R.; Gil-Muñoz, R.; López-Roca, J. M. and Martínez, A. 2000. Color and phenolic compounds of a young red wine. Influence of wine-making techniques, storage temperature, and length of storage time. *J. Agric. Food Chem.* 48:736-741.
- Harbertson, J. F.; Picciotto, E. A. and Adams, D. O. 2003. Measurement of polymeric pigments in grape berry extracts and wines using a protein precipitation assay combined with bisulfite bleaching. *Am. J. Enol. Viticul.* 54:(4)301-306.
- Heredia, F.J.; Álvarez, C.; González-Miret, M. L. y Ramírez, A. 2004. ChromaLab®, análisis de color". Registro general de la propiedad intelectual. SE-1052-04. Sevilla, España.
- Hernández, T.; Estrella, I.; Dueñas, M.; Fernández de Simón, B. and Cadahía, E. 2007. Influence of wood origin in the polyphenolic composition of a Spanish red wine aging in bottle, after storage in barrels of Spanish, French and American oak wood. *European Food Res. Technol.* 224:695-705.
- Jackson, D. I. and Lombard, P. B. 1993. Environmental and management practices affecting grape composition and wine quality. A review. *Am. J. Enol. Viticul.* 44:409-430.
- Jackson, R. S. 2008. Wine Science. Principles and applications. Elsevier. 3<sup>th</sup>. St. Catharine's, Ontario, Canada. 776 p.
- Kallithraka, S.; Bakker, J. and Clifford, M. N. 1997. Red wine and model wine astringency as affected by malic and lactic acid. *J. Food Sci.* 62:416-420.
- Lawless, H. T.; Horne, J. and Giasi, P. 1996. Astringency of acids is related to pH. *Chemistry Senses* 21:397-403.
- Lee, J.; Dust, R. W. and Wrolstad, E. 2005. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study. *J. AOAC Intern.* 88(5):1279-1278.
- Monagas, M.; Martín-Álvarez, P.; Bartolomé, B. and Gómez-Cordovés, C. 2006. Statistical interpretation of the color parameters of red wines in function of their phenolic composition during aging in bottle. *European Food Res. Technol.* 222:702-709.
- OIV. 2009. Compendium of international methods of wine and must analysis. International Organization for grape and wine. 1:2. Electronic version. Paris, France.
- Preys, S.; Mazerolles, G; Courcouz, P; Samson, A.; Fisher, U.; Hanafi, M.; Bertrand, D. and Cheynier, V. 2006. Relationship between polyphenolic composition and some sensory properties in red wines using multiway analysis. *Analytical Chimica Acta* 563:126-136.
- Renaud, S. y de Lorgeril, M. 1992. Wine, alcohol, platelets and the French paradox for coronary heart disease. *Lancet* 339, issue 8808.
- Versari, A.; Parpinello, G. P. and Mattioli, A. U. 2007. Characterization of colour components and polymeric pigments of commercial red wines by using selected UV-Vis spectrophotometric methods. *South African J. Enol. Viticul.* 28(1):6-10.
- Versari, A.; Boulton, R. B. and Parpinello, G. P. 2008. A comparison of analytical methods for measuring the color components of red wines. *Food Chem.* 106:397-402.
- Vilanova, M. y Soto, B. 2005. The impact of geographic origin on sensory properties of *Vitis vinifera* cv. Mencía. *J. Sens. Studies* 20:503-511.
- Waterhouse, A. L. 2002. Wine Phenolics. *Annals of New York Academy of Science* 957:21-36.