

Caracterización química y contenido mineral en vinos comerciales venezolanos

Chemical characterization and mineral content in Venezuelan commercial wines

V. Fernández, M. Berradre, B. Sulbarán, G. Ojeda de Rodríguez y J. Peña

Laboratorio de Alimentos. Facultad de Ciencias. Universidad del Zulia. Venezuela.

Resumen

Se evaluaron las características químicas: acidez titulable, pH, acidez volátil, grado alcohólico y dióxido de azufre (libre y total) y el contenido (mg.L^{-1}) de los minerales: calcio, cobre, magnesio, sodio y potasio, usando espectrometría atómica con llama (FAAS), en ocho muestras comerciales de vinos tintos y blancos (cosecha 2003). Los resultados obtenidos muestran que los parámetros evaluados se encuentran dentro del intervalo permisible por las legislaciones nacionales e internacionales así como valores publicados en estudios previos realizados en vino. No se detectaron cantidades cuantificables de Cu lo que indica su ausencia o contenidos inferiores a los límites de detección del estudio (Ld: 0,03ppm). El mineral presente en mayor contenido fue el potasio mientras que el de menor concentración fue el zinc.

Palabras clave: vino, características químicas y contenido de minerales.

Abstract

The chemical characteristics in this study were: titrable acidity, pH, volatile acidity, alcoholic degree and sulphur dioxide (free and total) and the mineral content (mg.L^{-1}): calcium, copper, magnesium, sodium and potassium, by using flame spectrometry atomic (FAAS), in eight commercial samples red and white wines (2003). The results show that the evaluated parameters are within the permissible interval by the national and international legislations likewise values published in previous studies. Quantifiable amounts of Cu were not detected in wines which indicate its absence or low contents to the study detection limits (Ld: 0.03ppm). Potassium was the most abundant mineral in wines whereas zinc was the less abundant one.

Key words: wine, chemical characteristics and mineral content.

Recibido el 4-4-2008 ● Aceptado el 21-4-2009

Autor de correspondencia e-mail: marinaty@gmail.com

Introducción

El vino es el producto de la fermentación del mosto de uvas, por células de levaduras; su calidad organoléptica está íntimamente relacionada con el buen manejo de la cosecha y cuidado del mosto desde su obtención, pasando por las diferentes etapas de vinificación y almacenamiento antes de su comercialización (Berradre *et al.*, 2007). Es un producto complejo, además de agua y alcohol contiene una gran variedad de sustancias orgánicas e inorgánicas (Álvarez *et al.*, 2007). Dentro de los principales minerales que se encuentran en vinos se tienen cobre, sodio, potasio, calcio y hierro; su determinación es de gran importancia debido al efecto que ejercen a nivel fisiológico en el hombre, posible riesgo toxicológico, regulaciones alimentarias y la estabilidad del vino como producto (Vasantha y Cleeg, 2007). El perfil de minerales también se ha propuesto como una posible "Huella Dactilar" que puede ser usada para caracterizar los vinos de una región geográfica específica (Taylor *et al.*, 2003). Según Álvarez *et al.*, (2007) el contenido de minerales en vinos puede estar influenciado por varios factores como niveles en el suelo, condiciones y prácticas de fertilización; las características climáticas determinan la necesidad de aplicación de fungicidas lo que puede variar el contenido de hierro, cobre, sodio, potasio y calcio en las uvas y por ende en los vinos, la edad de la planta y las condiciones edafológicas. A su vez existen diversos factores que afectan la

Introduction

Wine is a product of grape must fermentation, by yeast cells; its sensorial quality is close related to the good management of harvest and must care from its obtaining, through the different wine-making and storage stages before its commercialization (Berradre *et al.*, 2007). It is a complex product, besides of water and alcohol have a great variety of organic and inorganic substances (Álvarez *et al.*, 2007). As a part of the main minerals present in wines it is possible to mention copper, sodium, potassium, calcium and iron; its determination is important because the effect exerted at physiological level in man, possible irrigation, toxicological risk, nutrition regulations and the wine stability like product (Vasantha and Cleeg, 2007). The mineral profile also has been proposed like a possible "Digital Fingerprint" that can be used to characterize wines of a geographical region (Taylor *et al.*, 2003). According to Álvarez *et al.* (2007), minerals content in wines can be influenced by several factors like soil levels, conditions and fertilization practices; the climatic characteristics determine the fungicides apply necessity which can vary the iron content, copper, sodium, potassium and calcium in grapes and subsequently in wines, the plant age and edaphological conditions. There are different factors that affect the chemical composition of wines in general and they appears through the processing chain; from the strain used

composición química en general de los vinos y aparecen a lo largo de la cadena de procesamiento; desde la cepa empleada hasta obtener el vino como producto y ser distribuido al consumidor. Las características de la variedad de la vid, composición del suelo, prácticas agrícolas, el clima, las técnicas enológicas, el pretratamiento de la uva y del mosto, el tipo de levadura de fermentación, la temperatura del proceso, el tiempo de fermentación, son parámetros determinantes para garantizar la calidad organoléptica del vino (García *et al.*, 1997).

En Venezuela, la industria vitivinícola ha experimentado un marcado crecimiento en los últimos años contando hoy en día con una gran variedad de vinos, entre los cuales se encuentran: vinos de crianza corta (tintos y blancos), vinos varietales (*Sauvignon*), reserva, gran reserva (5-6 años en barrica de madera) y los tipo Champaña (Aguirrezabala y Carreño, 1993). Sin embargo, no existe información referente a las características químicas y perfil mineral en estos vinos, por esta razón, el objetivo de este trabajo fue evaluar la calidad química y contenido de minerales en vinos blancos y tintos, de origen comercial y elaborado con uvas cosechadas en viñedos nacionales.

Materiales y métodos

Muestras Analizadas. Se analizaron un total de 8 botellas de vinos comerciales venezolanos: cuatro genéricos blancos (elaborados con uvas de las variedades *Chenin*, *Macabeu* y *Malvoisie*) y cuatro genéricos tintos (elaborados con uvas de las variedades

until to obtain wine as a product and be distributed to consumer. The wine variety characteristics, soil composition, agricultural practices, climate, ecological techniques, grape and must pre-treatment, type of fermentation yeast, process temperature, fermentation time, are determinant parameters to guarantee wine sensorial quality (García *et al.*, 1997).

In Venezuela, the wine-making industry have experimented a marked growth in the last years counting from now with a great wines variety, among them: wines of short breeding (red and white), varietal wines (*Sauvignon*), reserve, great reserve (5-6 years in wood barrel) and those Champagne type (Aguirrezabala and Carreño, 1993). However, there is no information referent to chemical characteristics and mineral profile in these wines, for this reason, the objective of this paper was to evaluate the chemical quality and mineral content of white and red wines of commercial origin and done with grapes harvested from national vineyards.

Materials and methods

Analyzed samples. A total of 8 Venezuelan commercial wines bottles: four generic white (made with grapes of varieties *Chenin*, *Macabeu* and *Malvoisie*) and four generic red ones (made with grapes of varieties "*Tempranillo*", "*Syrah*" and "*Petit Verdot*"), harvest 2003.

Analysis methods. Chemical parameters were evaluated according those indicated by Amerine and Ough

des *Tempranillo*, *Syrah* y *Petit Verdot*), cosecha 2003.

Métodos de Análisis. Los parámetros químicos fueron evaluados según lo indicado por Amerine y Ough (1976) de acuerdo a las siguientes metodologías: acidez iónica (pH) mediante potenciometría selectiva usando un pHmeter ORION modelo 420A; acidez total (g ácido tartárico) por titulación ácido-base en presencia del indicador fenolftaleína; acidez volátil (g ácido acético.100 mL⁻¹) previa destilación de la fracción acética y posterior titulación con solución de hidróxido de sodio y dióxido de azufre (total y libre) por valoración yodométrica. El grado alcohólico se determinó utilizando un cromatógrafo de Gases Perkin Elmer modelo XL System con una columna capilar Quadrex (NW Haven, CT, USA) de 15m de longitud, 530 µm de diámetro interno, 1µm de espesor de película y fase estacionaria OV-225 (007-225). Las condiciones de operación para la medición de etanol fueron: Presión del gas de arrastre, (He): 7,5 psi; temperatura de inyección: 70 C; temperatura de la columna: 110 C; temperatura del detector: 250 C; tiempo de la corrida 3min (Berradre *et al.*, 2007).

Contenido de Minerales. Se realizó por espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS), empleando un espectrómetro de AA SHIMADZU AA 6650, el tratamiento de la muestra se realizó con una versión modificada de la metodología empleada por Olalla *et al.*, (2004). En la figura 1 se muestra el procedimiento utilizado para el tratamiento de las muestras.

Minerales Analizados. Se evaluó el contenido de los minerales: Co-

(1976) according to the following methodologies: ionic acidity (pH) by selective potentiometry by using a ORION pH meter, model 420A; total acidity (g tartaric acid) by titration acid-base in presence of phenolftalein indicator; volatile acidity (g acetic acid.100 mL⁻¹) previous distillation of acetic fraction and later titration with sodium hydroxide solution and sulphur oxide (total and free) by iodometric valuation. The alcoholic degree was determined by using a Gas Chromatograph Perkin Elmer model XL System with a capillary column Quadrex (NW Haven, CT, USA) of 15m length, 530 µm internal diameter, 1µm width film and stationery phase OV-225 (007-225). Operation conditions for the ethanol measurement were: dragging gas pressure, (He): 7.5 psi; injection temperature: 70°C; column temperature: 110°C; detector temperature: 250°C; run time 3min (Berradre *et al.*, 2007).

Minerals content. It was carried out by flame atomic absorption spectrometry FAAS by using an spectrometer of AA SHIMADZU AA 6650, the simple treatment was done with a modified version of methodology used by Olalla *et al.* (2004). The procedure used for sample treatment is shown in figure 1.

Minerals analyzed. The minerals content was: Copper (Cu), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Potassium (K), Sodium (Na) and Zinc (Zn).

Method validation. It was done through a recovery study by using the standard addition technique. For the minerals Cu, Ca,

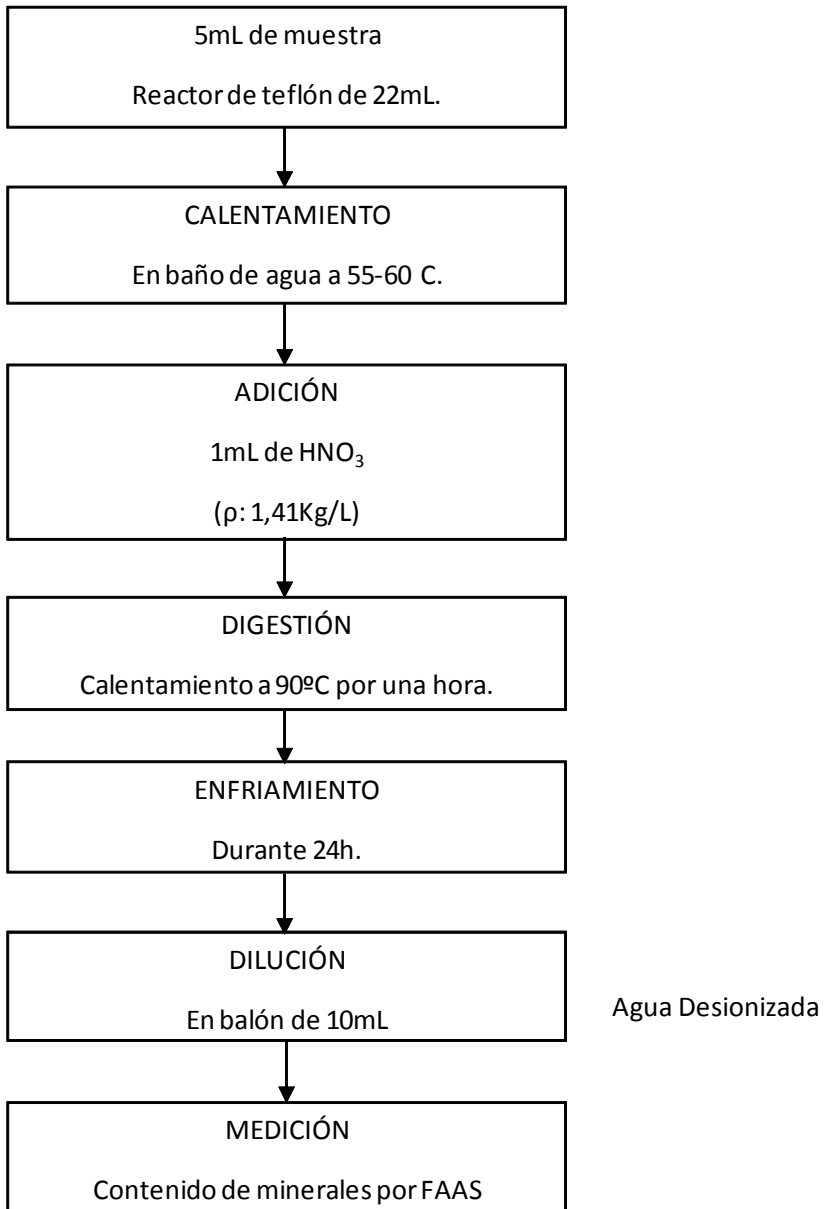


Figura 1. Tratamiento de la muestra para la determinación del contenido de minerales.

Figure 1. Sample treatment for minerals content determination.

bre (Cu), Calcio (Ca), Magnesio (Mg), Potasio (K), Sodio (Na) y Zinc (Zn).

Validación del Método: Se realizó mediante un estudio de recuperación empleando la técnica de adición estándar. Para los minerales Cu, Ca, Mg, y Zn se adicionaron concentraciones de 1, 2 y 3ppm del patrón respectivo, mientras que para el Na y K se adicionaron 0,5; 1 y 1,5 ppm de solución patrón. Las muestras y fueron tratadas bajo las mismas condiciones usadas para los vinos y analizadas por FAAS.

Diseño del experimento: En una muestra de 8 botellas de vino comercial (cosecha 2003) tomadas al azar se estudiaron los parámetros químicos: acidez total (g ácido tartárico. L⁻¹) acidez iónica, acidez volátil, dióxido de azufre libre y total (mg.L⁻¹) y grado alcohólico así como el contenido de los minerales: Ca, Mg, Na, K, Cu y Zn por FAAS. Las determinaciones se realizaron por triplicado con un diseño experimental totalmente aleatorizado.

Análisis Estadístico: Se utilizó el Test de comparaciones múltiples de Duncan del Sistema de Análisis Estadístico SAS versión 8.01 (SAS, 2001).

Resultados y discusión

I. Caracterización Química.

La acidez titulable y pH de las muestras (cuadro 1) presentaron valores de medias usuales y comparables con los publicadas en la bibliografía (García *et al.*, 1999; Amerine y Ough, 1976; Carazola y Xirau, 2005; COVENIN, 1997; Dominique *et al.*, 2003; Girad, 2003). Los vinos tintos suelen tener mayor acidez que los vi-

Mg, and Zn concentrations of 1, 2 and 3ppm of respective pattern were added, whereas for the Na and K, 0.5; 1 and 1.5 ppm of pattern solution were also added. Samples were treated under same conditions used for wines and analyzed by FAAS.

Experimental design: In a sample of 8 bottles of at random commercial wine (harvest 2003) taken, the chemical parameters studied were: total acidity (g tartaric acid. L⁻¹) ionic acidity, volatile acidity, free and total sulphur dioxide (mg.L⁻¹) and alcoholic degree likewise the minerals content: Ca, Mg, Na, K, Cu and Zn by FAAS. Determinations were accomplished by triplicate with a completely random design.

Statistical analysis: The Duncan multiple comparisons Test of the Statistical Analysis SAS version 8.01 (SAS, 2001).

Results and discussion

I. Chemical characterization

The titrable acidity and pH of samples (table 1) showed common and comparables means and those published in bibliography (García *et al.*, 1999; Amerine and Ough, 1976; Carazola and Xirau, 2005; COVENIN, 1997; Dominique *et al.*, 2003; Girad, 2003). The red wines usually have higher acidity than white ones (Amerine and Ough, 1976), which is related to the proper characteristics of red varieties; these results agree with those obtained in this research. Total acidity in wines is constituted by its valuable acids, mainly the tartaric and malic, other acids take part in a lesser degree

Tabla 1. Caracterización Físicoquímica de vinos tintos y blancos.**Table 1. Physical and chemical characterization of red and white wines.**

Parámetro	Vino Tinto	Vino Blanco
Acidez Titulable (g ácido tartárico .L ⁻¹)	4,8±0,01 ^a	4,0±0,1 ^b
pH	3,48±0 ^a	3,25±0,03 ^b
Acidez Volátil (g ácido acético.100 mL ⁻¹)	0,47±0,04 ^a	0,41±0 ^b
Grado Alcohólico	12,39±0,26 ^a	12,26±1,05 ^b
SO ₂ (libre) (mg.L ⁻¹)	17,4±0,05 ^a	21,2±0,05 ^b
SO ₂ (total) (mg.L ⁻¹)	21,8±0,5 ^a	35,8±0,5 ^b

^{a,b}Indices de Duncan (P<0,05). Letras diferentes evidencian diferencias significativas

nos blancos (Amerine y Ough, 1976), lo cual se relaciona con las características propias de las variedades tintas estos resultados concuerdan con los obtenidos en el presente trabajo. En los vinos la acidez total esta constituida por los ácidos valorables del vino, principalmente el tartarico y málico, otros ácidos intervienen en menor grado (láctico y acético), pero todos aportan propiedades interesantes que no deben ser despreciadas. Finalmente, la presencia conjunta de todos estos ácidos contribuye al desarrollo de aromas por la esterificación de alcoholes (Girad, 2003).

La acidez volátil de las muestras fue 0,47±0,04 y 0,41±0 g ácido acético. 100 mL⁻¹ (cuadro 1), para vinos tintos y blancos respectivamente; según Cazorla y Xirau (2005) la acidez volátil está formada por ácidos grasos de la serie acética de bajo punto de ebullición, lo que los hace fácilmente destilables; permite apreciar el grado de conservación del vino, si ha sufrido alguna alteración o adulteración, en todo caso no deberá ser mayor a 1,5 g ácido acético. 100 mL⁻¹ para no ser con-

(lactic and acetic), but all of them contributes with interesting and no rejectable properties. Finally, the presence of every acid contributes to the aromas development by the alcohols esterification (Girad, 2003).

The volatile acidity of samples was 0.47±0.04 and 0.41±0 g acetic acid. 100 mL⁻¹ (table 1), for red and white wines respectively; according Cazorla and Xirau (2005) the volatile acidity is formed by the fatty acids of acetic serial of low ebullition point, which makes them easily distillable; also permit to appreciate the wine conservation degree, in case of any change or alteration, any case, it would not be superior to 1.5 g acetic acid. 100 mL⁻¹ for not to be consider like a vinegar. The results obtained are adjusted to the limits established by the European Community Rule 1493/99: 1999 (Carazola and Xirau, 2005) and the Venezuelan Commission of COVENIN Rules 3342 (1997) whose reference values are <1.2 and <1.0 g acetic acid/100 mL for red and white wines, respectively.

The alcoholic degree of the

siderado vinagre. Los resultados obtenidos se ajustan a los límites establecidos por el Reglamento de la Comunidad Europea 1493/99: 1999 (Carazola y Xirau, 2005) y la Comisión Venezolana de Normas COVENIN 3342 (1997) cuyos valores referencia son $<1,2$ y $<1,0$ g ácido acético/100 mL para vinos tintos y blancos, respectivamente.

El grado alcohólico de los vinos tintos y blancos analizados fue de $12,39 \pm 0,26$ y $12,26 \pm 1,05$ grado (cuadro 1), éstos se encuentran dentro del intervalo establecido por COVENIN 3342 (1997) (min. 7 - máx. 14 de tolerancia en etiqueta $\pm 0,5$ grados alcohólicos) para bebidas alcohólicas denominadas como vino de uvas. Por definición el grado alcohólico son los mililitros de etanol y de sus homólogos (metanol, alcoholes superiores, 2,3-butanodiol, etc.) contenidos en 100 mL de vino, medido a la temperatura de 20 C, los cuales provienen originalmente de la uva o se forman durante la fermentación (Carazola y Xirau, 2005; Amerine y Ough, 1976). A nivel comercial, este parámetro es de gran importancia ya que los vinos y otras bebidas alcohólicas se comercializan y cotizan según su grado alcohólico (Carazola y Xirau, 2005). También es importante conocer la concentración de etanol debido a su relación con las sensaciones sensoriales que mejoran la calidad del vino; los vinos con bajo contenido de alcohol poseen un carácter sin cuerpo, por el contrario los vinos que tienen un elevado contenido de alcohol, generalmente son de carácter "insulso" y "ardiente" (Amerine y Ough, 1976).

La utilización de dióxido de azu-

analyzed red and white wines was of 12.39 ± 0.26 and 12.26 ± 1.05 degrees (table 1), these are within the interval established by COVENIN 3342 (1997) (7 min – 14 max, of tolerance in label ± 0.5 alcoholic degrees) for alcoholic beverages called grape wine. As a definition, the alcoholic degree correspond to the ethanol ml and its similar compounds (methanol, superior alcohols, 2,3-butanodiol, etc.) contents in 100 mL of wine, measured at temperature of 20°C, which originally comes from grape bagasee are formed during fermentation (Carazola and Xirau, 2005; Amerine and Ough, 1976). At commercial level, this parameter is important because wines and other alcoholic beverages are commercialized and valued according its alcoholic degree (Carazola and Xirau, 2005). Also, it is important to know the ethanol concentration because its relationship with sensorial sensations that improves wine quality; wines with low alcohol content have a without body character; on the contrary, wines having a high alcohol content, generally have a "insipid" and "hot" character (Amerine and Ough, 1976).

The use of sulphur dioxide (SO₂) like antiseptic agent in wines is of ancient origin, this practice inhibits the undesirable bacteria and yeast growth during winemaking and the action of the polyphenoloxidase enzyme that makes the product dark (Amerine and Ough, 1976; Dominique *et al.*, 2003; Girad, 2003). In wine, the SO₂ is present like gas, bisulfite (HSO₃⁻) and sulfite (SO₃⁻²) and is called free and combined sulphur dioxide with the acetic aldehyde,

fre (SO_2) como agente antiséptico en vinos es de origen antiguo, esta práctica inhibe el crecimiento de bacterias y levaduras indeseables durante la vinificación y la acción de la enzima polifenoloxidasas que oscurece el producto (Amerine y Ough, 1976; Dominique *et al.*, 2003; Girad, 2003). En el vino el SO_2 está presente como gas, bisulfito (HSO_3^-) y sulfito (SO_3^{2-}) y es el llamado dióxido de azufre libre y combinado con el aldehído acético, azúcares, taninos, colorantes, entre otros, constituye el dióxido de azufre combinado. Esta distinción es importante para efectos prácticos ya que el dióxido de azufre con acción antiséptica es el libre, mientras que el combinado constituye la reserva necesaria para la fracción libre (Carazola y Xirau, 2005; Dominique *et al.*, 2003). En este estudio, la concentración de SO_2 (mg.L^{-1}) libre y total fue de: $17,4 \pm 0,05$; $21,2 \pm 0,05$ y $21,8 \pm 0,5$; $35,8 \pm 0,5$ (cuadro 1) para vinos tintos y blancos respectivamente, estos valores son menores a los establecidos por la Comisión Venezolana de Normas Industriales (COVENIN 3342:1997) y la Comunidad Europea (Reglamento CE 1493:1999) con límites máximo permisible de 250 mg.L^{-1} y 210 mg.L^{-1} en forma total para vinos tintos y blancos, esta diferencia podría atribuirse a las prácticas enológicas empleadas durante la elaboración del vino, por ejemplo una menor concentración de metabisulfito durante el proceso de vinificación; así mismo la acción antimicrobiana y antioxidante del "sulfitado" puede sustituirse con otros aditivos como ácido ascórbico, ácido sórbico, ácido cítrico y lisozima o por procesos de

sugars, tannins, colorants, among others, constitutes the combined sulphur dioxide. This distinction is important to practical effects since sulphur dioxide with antiseptic action is the free one, whereas the combined one the necessary reserve for the free fraction (Carazola and Xirau, 2005; Dominique *et al.*, 2003). In this study, SO_2 free and total concentration (mg.L^{-1}) was: 17.4 ± 0.05 ; 21.2 ± 0.05 and 21.8 ± 0.5 ; 35.8 ± 0.5 (table 1) for red and white wines respectively; these values are lower than those established by the Venezuelan Commission of Industrial Rules (COVENIN 3342:1997) and the European Community (Rule CE 1493:1999) with permissible maximum limits of 250 mg.L^{-1} and 210 mg.L^{-1} as a total way for red and white wines, this difference could be attributed to the enological practices used during wine making, for instance, a lower metabisulfite concentration during the winemaking process; likewise the antimicrobial and antioxidant action of SO_2 adjustment could be substituted by other additives like ascorbic acid, sorbic acid, citric acid and lysozyme or by pasteurization excess (Girad, 2003). Although SO_2 do not exist in natural way in grapes, some yeast strains present in musts produce SO_2 in high or lower quantity in the fermentation course (Dominique *et al.*, 2003). The metabolism of SO_2 formation from yeast begin when strains takes the SO_4^{2-} through root, yeast when fermenting uses all the oxygen from environment and reduces the oxidize compounds, changing the sulphates to sulfite, from which sulphur is formed and this finally

pasteurización (Girad, 2003). Aunque el SO_2 no existe de forma natural en las uvas, ciertas cepas de levaduras presentes en los mostos producen SO_2 en mayor o menor cantidad en el transcurso de la fermentación (Dominique *et al.*, 2003). El metabolismo de formación de SO_2 a partir de la levadura comienza cuando la cepa toma el $\text{SO}_4^{=}$ a través de la raíz, las levaduras al fermentar utilizan todo el oxígeno del medio y reducen los compuestos oxidados, pasando los sulfatos a sulfito, del cual se forma el azufre y éste finalmente da origen al sulfhídrico el cual durante la crianza se oxida y de este modo el vino puede resultar de un modo natural con un contenido de sulfuroso total de hasta 40 mg.L^{-1} (Carazola y Xirau, 2005; Dominique *et al.*, 2003).

II. Contenido de Minerales

Los resultados del estudio de recuperación para los minerales determinados en las muestras de vino se presentan en el cuadro 2; los mismos oscilaron entre 97,32 y 108,44% con coeficientes de variación en todos los casos (excepto sodio) menores al 5%, por lo que son indicativos de la validez y aplicabilidad del método analítico usado.

1. Cobre

No se detectaron cantidades cuantificables de cobre en las muestras analizadas, esto puede atribuirse a la incapacidad de la fruta para absorber este nutriente del suelo (Azcon y Talon, 2000) ó debido a que las concentraciones de este mineral en la muestra están por debajo de los límites de detección. En los vinos la concentración de cobre puede ser exógena o endógena, la mayoría de la

gives origin to sulfidric, that during aging is oxidize and in such a way, wine can result in a natural way with a total sulphurous content until 40 mg.L^{-1} (Carazola and Xirau, 2005; Dominique *et al.*, 2003).

II Minerals content

Results of this recovery study for minerals determined in wine samples are shown in table 2; they oscillate between 97.32 and 108.44% with the variation coefficients in every case (except sodium) lower to 5%, thus, they shows the validity and applicability of analytical method used.

1. Copper

Copper quantifiable quantities were undetected in the analyzed samples, which could be attributed to the incapability of fruit to absorb this soil nutrient (Azcon and Talon, 2000) or because concentrations of this mineral in sample are below of detection limits. The copper concentration in wines could be exogenous or endogenous; the most of those endogenous comes from copper sulphate used to prevent mildew growth in wines (Nikolakaki *et al.*, 2002) and also from copper liberation by several metals (brass or bronze) in contact with wine harvest or must. Copper from vineyard is eliminated during winemaking (Girad, 2003); practices like the fining with bentonite, tannin or proteic fining agents participates in the copper part elimination (Dominique *et al.*, 2003). The pressed also can diminish content of this metal; in general, during the first pressed is possible to observe the higher concentration of this mineral but it decrease with the following pressed done to obtain juice or must

Tabla 2. Estudio de Recuperación.**Table 2. Recovery study.**

Mineral	% Recuperación	%CV
Calcio	98±1,13	2,13
Cobre	104,88±2,03	1,95
Magnesio	100,04±0,01	0,014
Sodio	100,91±1,07	1,01
Potasio	108,44±6,35	5,86
Zinc	97,32±2,38	2,31

endógena proviene del sulfato de cobre usado para prevenir el crecimiento de mohos en los vinos (Nikolakaki *et al.*, 2002) y de la liberación de cobre por parte de ciertos metales (látón o bronce) en contacto con la vendimia o el mosto. El cobre originario de la viña es eliminado durante la vinificación (Girad, 2003); prácticas como el encolado con bentonita, tanino o colas proteicas participan en la eliminación de una parte del cobre (Dominique *et al.*, 2003). El prensado también puede disminuir el contenido de este metal; en general durante el primer prensado se suele observar la mayor concentración de este mineral pero la misma va disminuyendo con los siguientes prensados realizados para obtener el jugo o mosto (Olalla *et al.*, 2004). Por otro lado, los contenidos excesivos de cobre pueden provenir del contacto posterior del mosto o el vino con utensilios en los cuales se empleó este metal para su realización (Girad, 2003), sin embargo, el uso cada vez más frecuente de acero inoxidable reduce estos riesgos (Dominique *et al.*, 2003).

2. Calcio.

En enología, conocer la concen-

(Olalla *et al.*, 2004). On the other hand, the excessive copper contents could come from the posterior content of must or wine with tools in which this metal was used for its making (Girad, 2003), however, the more frequent of stainless steel reduces these risks (Dominique *et al.*, 2003).

2. Calcium

In enology, to know the calcium concentration is very important because an excess of this cation could generate in bottle a crystalline precipitate of calcium tartrate (Carazola and Xirau, 2005). Calcium content in wines analyzed was: $83.15 \pm 0.52 \text{ mg.L}^{-1}$ and $48.40 \pm 0.4 \text{ mg.L}^{-1}$ for red and white wines, respectively (table 3). These contents differ of value 62 mg.L^{-1} in red wines (*Cabernet Sauvignon*) and white ones (*Chardonnay*) reported by Vasantha and Clegg (2007), however, it is important to detach that its concentration and other minerals differs according to the origin geographical region and is directly related to the soil composition (Álvarez *et al.*, 2007). In case of red wines the calcium content was lower

Tabla 3. Contenido de minerales (mg.L⁻¹) para vinos tintos y blancos.**Table 3. Minerals content (mg.L⁻¹) for red and white wines.**

Mineral (mg /L)	Vino Tinto	Vino Blanco
Calcio	83,15±0,52 ^a	48,40±0,4 ^b
Cobre	ND* (**Ld:0,03) ^a	ND* (**Ld:0,03) ^b
Magnesio	72,15±0,25 ^a	93,13±0,23 ^b
Sodio	45,87±0,59 ^a	62,02±0,11 ^b
Potasio	1722,15±0,60 ^a	1100±0,95 ^b
Zinc	0,40±0,05 ^a	0,398±1,0 ^b

^{a,b} Indices de Duncan (P<0,05). Letras diferentes evidencian diferencias significativas

* ND: no detectable ** Ld: limite de detección.

tración de calcio es de sumo interés, porque un exceso de este catión puede generar en la botella un precipitado cristalino de tartrato de calcio (Carazola y Xirau, 2005). El contenido de calcio en los vinos analizados fue de: 83,15±0,52 mg.L⁻¹ y 48,40±0,4 mg.L⁻¹ para vinos tintos y blancos, respectivamente (cuadro 3). Estos contenidos difieren del valor 62 mg.L⁻¹ en vinos tintos (*Cabernet Sauvignon*) y blancos (*Chardonnay*) reportado por Vasantha y Clegg (2007), sin embargo, es importante señalar que la concentración de éste y otros minerales difieren de acuerdo a la zona geográfica de origen y está directamente relacionada con la composición del suelo (Álvarez *et al.*, 2007). En el caso de los vinos tintos el contenido de calcio fue menor al encontrado por Vasantha y Clegg (2007) y al valor de 65,4 mg.L⁻¹ publicado por Álvarez *et al.* (2007) esta diferencia puede atribuirse al igual que en vinos blancos a características específicas del suelo en cuanto a su composición mineral, factores determinantes de la presencia o no de

to those found by Vasantha and Clegg (2007) and to the value of 65.4 mg.L⁻¹ published by Álvarez *et al.* (2007) this difference can be attributed to the soil specific characteristics just likely the white wines in relation to its mineral composition, determinant factors of this mineral presence in wines (Amerine and Ough, 1976). Additionally, calcium is a grape component, also it is true that different enological practices like the desacidification (CaCO₃ addition) or the CaSO₄ addition used like stabilizing and alternative anti bacterial agent could increase level of this mineral in wines (Scollary, 1997). Values found in this research are lower in comparison to the permissible maximum of 300 mg.L⁻¹ established by COVENIN (3342 Rule).

3. Magnesium

Tartrate stabilizing and the acid taste of wines seems to be related with its magnesium concentration, therefore, the mineral determination have charged enological importance

este mineral en los vinos (Amerine y Ough, 1976). Adicionalmente, si bien el calcio es un componente natural de las uvas, también es cierto que diversas prácticas enológicas como la desacidificación (adición de CaCO_3) o la adición de CaSO_4 usado como estabilizador y agente antibacteriano alternativo pueden incrementar el nivel de este mineral en los vinos (Scollary, 1997). Los valores encontrados en este trabajo son mucho menores al máximo permisible de 300mg.L^{-1} establecidos por COVENIN (Norma 3342).

3. Magnesio.

La estabilización del tartrato y el sabor ácido de los vinos parece estar relacionado con la concentración de magnesio en el mismo, por esta razón, la determinación de este mineral ha cobrado importancia enológica (Amerine y Ough, 1976). El contenido de magnesio (mg.L^{-1}) en el vino tinto fue de: $72,15 \pm 0,25$ mientras que para el vino blanco es de $93,13 \pm 0,23$ resultando comparable al valor obtenido por Álvarez *et al.*, (2007) y Vasantha y Clegg (2007) $72,1\text{mg.L}^{-1}$ y 108mg.L^{-1} respectivamente. Sin embargo, algunos autores indican que las variaciones en la concentración son causadas por la composición del suelo (Nikolakaki *et al.*, 2002). Por otro lado, Amerine y Ough (1976) señalan que en el contenido de magnesio influye la utilización de agentes filtrantes, el almacenamiento en recipientes de hormigón, los tratamientos de afinado, el uso de resina de intercambio, la concentración de alcohol y otros constituyentes como el tartrato y sulfatos, el pH, tiempo y temperatura de almacenamiento.

(Amerine and Ough, 1976). The magnesium content (mg.L^{-1}) in red wine was: 72.15 ± 0.25 whereas for white wine is 93.13 ± 0.23 being comparable to that value obtained by Álvarez *et al.* (2007) and Vasantha and Clegg (2007) 72.1mg.L^{-1} and 108mg.L^{-1} respectively. Nevertheless, some authors say that changes in concentration are caused by soil composition (Nikolakaki *et al.*, 2002). On the other hand, Amerine and Ough (1976) establish that magnesium content influencing on the filtering agents use, the storage in concrete recipients, the wine maturation treatments, the use of exchange resin, the alcohol concentration and others constituents like sulphate tartrate, pH, time and storage temperature.

4. Potassium

The potassium content knowledge in wines has become necessary because the new agricultural techniques of manure and fertilization are increasing the potassium level in grapes and subsequently, the wine pH also increases, thus, the acidity lost causes a change on characteristics and wine authenticity (Carazola and Xirau, 2005). Potassium concentrations for red wines was $1722.15 \pm 0.60\text{mg.L}^{-1}$ and for white ones $1100 \pm 0.95\text{mg.L}^{-1}$. Potassium was the predominant cation in both wines types, showing a concentration superior to those published other authors in authors in similar wines (Álvarez *et al.*, 2007; Vasantha and Clegg, 2007). According to Amerine and Ough (1976) the potassium content in musts is function of grapes

4. Potasio.

El conocimiento del contenido de potasio en vinos se ha hecho necesario ya que las nuevas técnicas agrícolas de abonado y fertilización están elevando el nivel de potasio en uvas y con ello elevan el pH del vino, por lo que la pérdida de acidez provoca una modificación de las características y tipicidad del vino (Carazola y Xirau, 2005). Las concentraciones de potasio para vinos tintos fue de $1722,15 \pm 0,60$ mg.L⁻¹ y para los blancos de $1100 \pm 0,95$ mg.L⁻¹. El potasio fue el catión predominante en ambos tipos de vinos, presentándose una concentración mayor a la publicada por otros autores en vinos similares (Álvarez *et al.*, 2007; Vasantha y Cleeg, 2007). Según Amerine y Ough (1976) el contenido de potasio en mostos es función de la variedad de uvas, las condiciones climatológicas de su desarrollo y del tiempo de recolección junto a otras variables como son la temperatura de fermentación y almacenamiento, duración del mismo, pH, porcentaje de alcohol, uso de resinas de intercambio iónico, agentes de acabado, auxiliares de filtración y otros, todos los cuales influyen en el contenido de potasio en el vino terminado.

5. Sodio

El contenido de sodio en las muestras analizadas fue de: $45,87 \pm 0,59$ (vino tinto) y $62,02 \pm 0,11$ (vino blanco) estos resultados son comparables a los valores encontrados por Vasantha y Clegg (2007), quienes publicaron un contenido de 48 mg.L⁻¹ en vinos tintos y 52 mg.L⁻¹ para vinos blancos. Los valores encontrados en este trabajo se encuentran por debajo del máximo de 60mg.L⁻¹ suge-

variety, the climatologic conditions of its development and reaction time, besides other variables like fermentation temperature and storage, its duration, pH, alcohol percentage, use of ionic exchange resins, finish agents, filtration auxiliary and others, all of them influencing on potassium content in wine.

5. Sodium

Sodium content in samples analyzed was: 45.87 ± 0.59 (red wine) and 62.02 ± 0.11 (white wine) these results are similar to values found by Vasantha and Clegg (2007), who published a content of 48 mg.L⁻¹ to red wines and 52 mg.L⁻¹ to red wines. Values found in this research are below maximum of 60mg.L⁻¹ suggested by La Office International de la Vigne (O.I.V) (Amerine and Ough, 1976), nevertheless, they are lower to those found by Álvarez *et al.* (2007) with a content of 24.5 mg.L⁻¹. These differences could be related to variables like soil type, winemaking methods, fungicides composition, fertilizers and insecticides used in the wine industry (Nikolakaki *et al.*, 2002).

6. Zinc

Zinc was the mineral found in lower concentration in wines samples analyzed with mean values of: 0.40 ± 0.05 and 0.398 ± 1 mg.L⁻¹, respectively, to red and white wines. Results found are lower than those obtained by Álvarez *et al.* (2006) with a content of 0.53mg.L⁻¹. The Zinc content is influenced by factors such as agricultural practices, machinery quality used during processing and pesticide agents used for pest control

rido por La Office International de la Vigne (O.I.V) (Amerine y Ough, 1976), sin embargo, son menores a los señalados por Álvarez *et al.*, (2007) con un contenido de 24,5mg.L⁻¹. Estas diferencias pueden estar relacionadas a variables como el tipo de suelo, métodos de vinificación, composición de fungicidas, fertilizantes e insecticidas usados en la industria vinícola (Nikolakaki *et al.*, 2002).

6. Zinc.

El zinc fue el mineral encontrado en menor concentración en las muestras de vinos analizadas con valores promedio de: 0,40±0,05 y 0,398±1 mg.L⁻¹, respectivamente para vinos tintos y blancos. Los resultados encontrados son menores a los obtenidos por Álvarez *et al.*, (2006) con un contenido de 0,53 mg.L⁻¹. El contenido de Zinc está influenciado por factores como: prácticas agrícolas, calidad de la maquinaria usada durante el procesamiento y agentes plaguicidas usados para el control de plagas (Nikolakaki *et al.*, 2002). Adicionalmente, factores climáticos y ecológicos los cuales influyen en la variabilidad de los patrones nutricionales de los alimentos y por ende de los productos obtenidos a partir de ellos (Azcon y Talon, 2000).

Conclusiones

Los resultados obtenidos en la caracterización química se encuentran dentro del intervalo permisible por las normativas nacionales e internacionales.

El contenido de minerales en vinos blancos y tintos es similar al publicado en investigaciones previas. El

(Nikolakaki *et al.*, 2002). Also, climatic and edaphologic factors that influence on nutritional patterns variability and depends on products obtained (Azcon and Talon, 2000).

Conclusions

Results obtained in chemical characterization are below the permissible interval by the national and international rules.

Minerals content in red and white wines is similar to those previously published. Potassium was the mineral found in higher concentration in studied wines whereas Zinc content was the lower one.

End of english version

potasio fue el mineral presente en mayor concentración en los vinos estudiados mientras que el contenido de zinc resulto ser el mas bajo.

Literatura citada

- Aguirrezabala, M. y R. Carreño. 1993. Evaluación de la calidad de vinos blancos producidos en la villa Tocuyana, Instituto de la uva. UCLA. I Taller y III Seminario Internacional de Viticultura y Enología Tropical. *Rev. Fac. Agrom. LUZ.* 10: 73-76.
- Álvarez, M., I. Moreno., I. Jos., A. Camean y G. González. 2007. Study of mineral profile Montilla – Moriles «fino» wines using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry methods. *J. Food Comp. Anal.* 20: 391-395.
- Amerine. M. y C. Ough. 1976. Análisis de vinos y mostos. Editorial Acribia. Zaragoza, España. 153 p.

- Azcon, J. y M. Talon. 2000. Fundamentos de fisiología vegetal (2^{da} impresión). McGraw Hill Interamericana, Barcelona, España. 704 p.
- Berradre, M., G. Páez., E. Ramones., Z. Mármol y J. Ferrer. 2007. Control de oxidación de vinos blancos obtenidos bajo condiciones tropicales. *Rev. Fac. Agron. LUZ.* 24: 89-101.
- Carazola, J y M. Xirau. 2005. Técnicas usuales de análisis en enología. Panreac Química. Barcelona, España. 113 p.
- Comisión venezolana de normas industriales (COVENIN). 1997. Comisión venezolana de normas industriales. Norma 3342. Vinos y sus derivados. Requisitos.
- Dominique, M., C. Maillard y D. Maisondieu. 2003. El Vino del análisis a la elaboración. Editorial Acribia. S.A. España. 224 p.
- García, E., M. Cabezudo., E. Bravo y C. Peris, C. 1999. Características químicas de los vinos. Alimentación, equipos y tecnología. 18 (2): 51-57.
- Girard, G. 2003. Bases Científicas y Tecnológicas de la Enología. Editorial Acribia, S.A. Zaragoza – España. 238 p.
- Nikolakaki, G., N. Kallitharakas y A. Katsanos. 2002. Trace element analysis of Cretan wines and wine products. *Sci. Total Env.* 285: 155-163.
- Olalla, M., J. Fernández., C. Cabrera., M. Navarro., R. Jiménez y C. López. 2004. "Nutricional Study of Copper and zinc in Grapes and Commercial Grape Juices from Spain". *J. Agric. Food Chem.* 9: 2715-2720.
- SAS. 1990. User s Guide. 2001. Statistics. SAS Institute Inc, Cary, North Carolina.
- Scollary, G., 1997. Metals in wine: contamination, spoilage and toxicity. *Analysis* 25: 26-30.
- Taylor, V., H. Longerich y J. Greenough. 2003. Multielement analysis of Canadian wines by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and multivariate statistics. *J Agr Food Chem.* 51: 856-860.
- Vasantha, H y S. Clegg. 2007. Total antioxidant capacity, total phenolic content, mineral elements, and histamine concentrations in wines of different fruit sources. *J. Food Comp. Analy.* 20: 133–137.