

Microoxigenación: Influencia de la dosis y  
momento de aplicación sobre la composición  
fenólica y las características cromáticas de vinos  
Cabernet Sauvignon

Aníbal Catania

Tesis presentada como requerimiento parcial para obtener el grado  
de:  
Doctor en Agronomía

Director: Dr. Federico Casassa  
Codirector: Dr. Martín Fanzone

Facultad de Ciencias Agrarias  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO

Marzo 2024



# Índice general

Índice de figuras	7
Índice de tablas	11
Resumen	15
Abstract	19
Agradecimientos	21
Dedicatoria	23
<b>1. Introducción</b>	<b>25</b>
1.1. Disolución y consumo de oxígeno en el vino . . . . .	26
1.2. La oxidación de los compuestos del vino . . . . .	30
1.2.1. El rol de los compuestos fenólicos . . . . .	30
1.2.2. El rol de los metales . . . . .	33
1.2.3. Mecanismos de oxidación del vino . . . . .	33
1.3. Estrategias de manejo de oxígeno en el vino . . . . .	35
1.3.1. Microoxigenación . . . . .	36
1.4. Fundamento del estudio . . . . .	37
1.5. Hipótesis del estudio . . . . .	38
1.6. Objetivos del estudio . . . . .	39
1.6.1. Objetivo general . . . . .	39
1.6.2. Objetivos específicos . . . . .	39
1.7. Referencias . . . . .	39
<b>2. Monitoreo del proceso de microoxigenación de vinos Cabernet Sauvignon a través de indicadores químicos</b>	<b>47</b>
2.1. Resumen . . . . .	47
2.2. Introducción . . . . .	49
2.3. Materiales y métodos . . . . .	53
2.3.1. Vinificación y tratamientos . . . . .	53
2.3.2. Muestreo . . . . .	56

2.3.3.	Parámetros analíticos generales . . . . .	56
2.3.4.	Mediciones de oxígeno . . . . .	57
2.3.5.	Mediciones de acetaldehído por HPLC . . . . .	58
2.3.6.	Mediciones de anhídrido sulfuroso . . . . .	59
2.4.	Resultados y discusión . . . . .	59
2.4.1.	Evolución del contenido de acetaldehído en los vinos sometidos a microoxigenación . . . . .	59
2.4.2.	Evolución del contenido de anhídrido sulfuroso en los vinos sometidos a microoxigenación . . . . .	61
2.4.3.	Evolución del contenido de oxígeno disuelto en los vinos sometidos a microoxigenación . . . . .	63
2.5.	Conclusión . . . . .	66
2.6.	Referencias . . . . .	67
<b>3.</b>	<b>Composición fenólica de vinos Cabernet Sauvignon obtenidos con distintos tratamientos de microoxigenación</b>	<b>71</b>
3.1.	Resumen . . . . .	71
3.2.	Introducción . . . . .	72
3.2.1.	Tipos de compuestos fenólicos . . . . .	73
3.3.	Materiales y métodos . . . . .	78
3.3.1.	Vinificación y diseño experimental . . . . .	78
3.3.2.	Determinación de parámetros fenólicos globales en vinos . . . . .	80
3.3.3.	Determinación de compuestos fenólicos individuales en los vinos . . . . .	80
3.3.4.	Análisis estadístico . . . . .	82
3.4.	Resultados y discusión . . . . .	84
3.4.1.	Composición fenólica de vinos Cabernet Sauvignon vendimia 2013 (Oakville, USA), expuestos a microoxigenación . . . . .	85
3.4.2.	Composición fenólica de vinos Cabernet Sauvignon vendimia 2014 (Drummond, Argentina), expuestos a microoxigenación . . . . .	87
3.4.3.	Composición fenólica de vinos Cabernet Sauvignon vendimia 2014 (Oakville, USA), expuestos a microoxigenación . . . . .	92
3.4.4.	Discusión general y conclusión . . . . .	94
3.5.	Tablas suplementarias . . . . .	98
3.5.1.	Tablas suplementarias de parámetros fenólicos globales y compuestos fenólicos individuales para los para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville (Vendimia 2013) . . . . .	98
3.5.2.	Tablas suplementarias de parámetros fenólicos globales y compuestos fenólicos individuales para los para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond (Vendimia 2014) . . . . .	107

3.5.3.	Tablas suplementarias de parámetros fenólicos globales y compuestos fenólicos individuales para los para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville (Vendimia 2014)	113
3.6.	Referencias	122
<b>4.</b>	<b>Características cromáticas de vinos Cabernet Sauvignon obtenidos con distintos tratamientos de microoxigenación</b>	<b>129</b>
4.1.	Resumen	129
4.2.	Introducción	131
4.3.	Materiales y métodos	133
4.3.1.	Vinificación y diseño experimental	133
4.3.2.	Determinación de parámetros CIELab	133
4.3.3.	Análisis estadístico	134
4.4.	Resultados y discusión	134
4.4.1.	Análisis de la varianza de los parámetros CIELab	134
4.4.2.	Localización de los vinos obtenidos con distintos tratamientos de microoxigenación en el espacio de color CIELab	141
4.4.3.	Diferencias de color CIELab entre vinos obtenidos con diferentes tratamientos de microoxigenación	143
4.5.	Conclusión	146
4.6.	Referencias	147
<b>5.</b>	<b>Pigmentos derivados de antocianos de vinos Cabernet Sauvignon obtenidos con distintos tratamientos de microoxigenación</b>	<b>151</b>
5.1.	Resumen	151
5.2.	Introducción	153
5.3.	Materiales y métodos	155
5.3.1.	Vinificación y diseño experimental	155
5.3.2.	Determinación de pigmentos derivados de antocianos en vinos Cabernet sauvignon provenientes de Oakville (vendimia 2014)	156
5.3.3.	Determinación de pigmentos derivados de antocianos en vinos Cabernet sauvignon provenientes de Drummond (vendimia 2014).	160
5.3.4.	Análisis estadístico	161
5.4.	Resultados y discusión	162
5.4.1.	Pigmentos derivados de antocianos de vinos Cabernet sauvignon vendimia 2014 (Oakville, USA), expuestos a microoxigenación	162
5.4.2.	Pigmentos derivados de antocianos de vinos Cabernet sauvignon vendimia 2014 (Drummond, Argentina), expuestos a microoxigenación	166
5.5.	Conclusión	172

5.6. Tablas suplementarias . . . . .	174
5.7. Referencias . . . . .	182
<b>6. Discusión y conclusión general</b>	<b>187</b>
6.1. Cabernet sauvignon Oakville 2013 . . . . .	187
6.2. Cabernet sauvignon Drummond 2014 . . . . .	188
6.3. Cabernet Sauvignon Oakville 2014 . . . . .	189
6.4. Conclusión . . . . .	191

# Índice de figuras

1.1. Compuestos fenólicos oxidables: Grupos catecol y pirogalol . . . . .	32
1.2. Equilibrio entre compuestos fenólicos protonados y desprotonados . . . . .	32
1.3. Oxidación de los compuestos fenólicos del vino . . . . .	34
1.4. Descomposición del peróxido de hidrógeno en radical hidroxilo (reacción de Fenton) . . . . .	34
2.1. Diseño experimental y tratamientos de MOX para vinos Cabernet Sauvignon cosecha 2014 (Oakville, CA, USA) . . . . .	54
2.2. Diseño experimental y tratamientos de MOX para vinos Cabernet Sauvignon cosecha 2013 (Oakville, CA, USA) . . . . .	55
2.3. Sistema experimental de suministro y medición de oxígeno (MOX), y puerto de muestreo de vino . . . . .	57
2.4. Evolución del acetaldehído, durante la MOX postFML, en vinos tratados con diferentes niveles de MOX post-FML (0 mg O <sub>2</sub> /L/mes, 4.5 mg O <sub>2</sub> /L/mes y 9 mg O <sub>2</sub> /L/mes) con y sin MOX pre-MLF (20 mg O <sub>2</sub> /L/mes,40 mg O <sub>2</sub> /L/mes). (A) Vinos Cabernet Sauvignon de Oakville, cosecha 2013.(B) Vinos Cabernet Sauvignon de Oakville, cosecha 2014. Letras diferentes entre tratamientos indican diferencia significativa (p < 0.05 para Fig. A y p < 0.1 para Fig. B ) detectada para la mínima diferencia significativa del test de Fisher. Barras de error indican el error estándar. . . . .	60
2.5. Evolución del anhídrido sulfuroso libre en vinos tratados con diferentes niveles de MOX post-FML (0 mg O <sub>2</sub> /L/mes, 4.5 mg O <sub>2</sub> /L/mes y 9 mg O <sub>2</sub> /L/mes) con y sin MOX pre-MLF (20 mg O <sub>2</sub> /L/mes, 40 mg O <sub>2</sub> /L/mes). (A) Vinos Cabernet Sauvignon (Oakville, USA), cosecha 2013.(B) Vinos Cabernet Sauvignon (Oakville, USA) cosecha 2014. Letras diferentes entre tratamientos indican diferencia significativa (p < 0.05) detectada para la mínima diferencia significativa del test de Fisher. Barras de error indican el error estándar. . . . .	62

2.6.	Evolución del oxígeno disuelto en vinos tratados con diferentes niveles de MOX pre-MLF (20 mg O <sub>2</sub> /L/mes ,mg 4O <sub>2</sub> /L/mes 40).(A) Vinos Cabernet Sauvignon, (Oakville, USA) cosecha 2013.(B) Vinos Cabernet Sauvignon (Oakville, USA), cosecha 2014. Letras diferentes entre tratamientos indican diferencia significativa (p < 0.05) detectada para la mínima diferencia significativa del test de Fisher. Barras de error indican el error estándar. . . . .	64
2.7.	Evolución del oxígeno disuelto en vinos tratados con diferentes niveles de MOX post-FML (0 mg O <sub>2</sub> /L/mes, 4.5 mg, O <sub>2</sub> /L/mes and 9 mg O <sub>2</sub> /L/mes) con y sin MOX pre-MLF (20 mg O <sub>2</sub> /L/mes, 40 mg O <sub>2</sub> /L/mes). (A) Vinos Cabernet Sauvignon (Oakville, USA), cosecha 2013.(B) Vinos Cabernet Sauvignon (Oakville, USA), cosecha 2014. Letras diferentes entre tratamientos indican diferencia significativa (p < 0.05) detectada para la mínima diferencia significativa del test de Fisher. Barras de error indican el error estándar. . . . .	65
3.1.	Molécula de flavonoide . . . . .	73
3.2.	Mapa de calor combinado con análisis de clúster de los compuestos fenólicos individuales y parámetros fenólicos globales para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg O <sub>2</sub> /L/mes, 4.5 mg O <sub>2</sub> /L/mes y 9 mg O <sub>2</sub> /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg O <sub>2</sub> /L/mes y 40 mg O <sub>2</sub> /L/mes).(A) Vinos al final de la MOX pre-FML, (B) Vinos al final de la MOX post-FML y (C) Vinos luego de 6 meses de botella. . . . .	88
3.3.	Efectos de interacción: Parámetros fenólicos globales para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville, 2013. Vinos sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg O <sub>2</sub> /L/mes, 4.5 mg O <sub>2</sub> /L/mes y 9 mg O <sub>2</sub> /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg O <sub>2</sub> /L/mes y 40 mg O <sub>2</sub> /L/mes). . . . .	89
3.4.	Mapa de calor combinado con análisis de clúster de los compuestos fenólicos individuales y parámetros fenólicos globales para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg O <sub>2</sub> /L/mes, 4.5 mg O <sub>2</sub> /L/mes y 9 mg O <sub>2</sub> /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg O <sub>2</sub> /L/mes y 40 mg O <sub>2</sub> /L/mes).(A) Vinos al final de la MOX pre-FML, (B) Vinos al final de la MOX post-FML y (C) Vinos luego de 6 meses de botella. . . . .	91
3.5.	Efectos de interacción: vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond, 2014. Vinos sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg O <sub>2</sub> /L/mes, 4.5 mg O <sub>2</sub> /L/mes y 9 mg O <sub>2</sub> /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg O <sub>2</sub> /L/mes y 40 mg O <sub>2</sub> /L/mes). . . .	92

3.6.	Mapa de calor combinado con análisis de clúster de los compuestos fenólicos individuales y parámetros fenólicos globales para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes).(A) Vinos al final de la MOX pre-FML, (B) Vinos al final de la MOX post-FML y (C) Vinos luego de 6 meses de botella.	95
3.7.	Efectos de interacción: para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville, 2014. Vinos sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes).	96
4.1.	Efecto de la interacción de factores (MOX pre y post-FML) para los parámetros CIELab de vinos Cabernet sauvignon de Oakville, USA (vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML	139
4.2.	Parámetros de color CIELAB para vinos Cabernet Sauvignon provenientes (A: Oakville 2013, B: Drummond 2014, C: Oakville 2014). Diagrama colorimétrico (1: $a^*b^*$ , 2: $L^*$ ). Vinos sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes y 40 mg $O_2$ /L/mes).	142
4.3.	Matriz de distancia de color CIELab. A: Oakville 2013. B: Drummond 2014. C: Oakville 2014	144
5.1.	Pigmentos derivados de antocianos de vinos Cabernet Sauvignon de Oakville 2014. Tratamientos con diferentes dosis de MOX post-FML (0, 4,5 y 9 mg $O_2$ /L/mes), con y sin MOX pre-FML (20 mg $O_2$ /L/mes ). Valores representan la media ( $\pm$ EE)de dos réplicas. Letras diferentes indican diferencia significativa ( $p < 0.05$ ) entre los vinos, para la prueba de mínima diferencia significativa de Fisher, a los 6 meses de crianza en botella.	165
5.2.	Regresión parcial de cuadrados mínimos para vinos Cabenet Sauvignon 2014 de Oakville:(A) Loadings de correlación. (B) Scores de los vinos en base a la relación entre los antocianos monómeros y pigmentos derivados de antocianos (Matriz X) y los parámetros CIELab (Matriz Y).	167
5.3.	Pigmentos derivados de antocianos de vinos Cabernet Sauvignon de Drummond 2014. Tratamientos con diferentes dosis de MOX post-FML (0, 4,5 y 9 mg $O_2$ /L/mes) y diferentes dosis de MOX pre-FML (0, 20 y 40 mg $O_2$ /L/mes ). Valores representan la media ( $\pm$ EE)de dos réplicas. Letras diferentes indican diferencia significativa ( $p < 0.05$ ) entre los vinos, para la prueba de mínima diferencia significativa de Fisher, a los 6 meses de crianza en botella.	170

5.4. Regresión parcial de cuadrados mínimos para vinos Cabenet Sauvignon 2014 de Drummond:(A) Loadings de correlación. (B) Scores de los vinos en base a la relación entre los antocianos monómeros y pigmentos derivados de antocianos (Matriz X) y los parámetros CIELab (Matriz Y). . . . .	171
--	-----

# Índice de tablas

2.1. Parámetros analíticos generales de vinos Carbenet Sauvignon de diferentes vendimias . . . . .	57
3.1. Parámetros analíticos generales de vinos Carbenet Sauvignon de diferentes vendimias . . . . .	79
3.2. Compuestos fenólicos cuantificados y codificación utilizada. . . . .	83
3.3. Parámetros fenólicos globales para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes y 40 mg $O_2$ /L/mes). . . . .	99
3.4. Compuestos fenólicos individuales de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes y 40 mg $O_2$ /L/mes). . . . .	100
3.5. Antocianos glicosilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes y 40 mg $O_2$ /L/mes). . . . .	101
3.6. Antocianos acetilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes y 40 mg $O_2$ /L/mes). . . . .	102
3.7. Antocianos cumarilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes y 40 mg $O_2$ /L/mes). . . . .	103
3.8. Flavan-3-oles de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes y 40 mg $O_2$ /L/mes). . . . .	104

3.9. Ácidos fenólicos de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes y 40 mg $O_2$ /L/mes). . . . .	105
3.10. Flavanoles de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes y 40 mg $O_2$ /L/mes). . . . .	106
3.11. Parámetros fenólicos globales de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes y 40 mg $O_2$ /L/mes . . . . .	108
3.12. Antocianinas de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes y 40 mg $O_2$ /L/mes . . . . .	109
3.13. Antocianos glicosilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes y 40 mg $O_2$ /L/mes). . . . .	110
3.14. Antocianos acetilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes y 40 mg $O_2$ /L/mes). . . . .	111
3.15. Antocianos cumarilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes y 40 mg $O_2$ /L/mes). . . . .	112
3.16. Parámetros fenólicos globales de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes . . . . .	114
3.17. Compuestos fenólicos individuales de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes) . . . . .	115
3.18. Antocianos glicosilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes) . . . . .	116

3.19. Antocianos acetilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes) . . . . .	117
3.20. Antocianos cumarilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes) . . . . .	118
3.21. Flavan-3-oles de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes) . . . . .	119
3.22. Ácidos fenólicos de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes) . . . . .	120
3.23. Flavonoles de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg $O_2$ /L/mes, 4.5 mg $O_2$ /L/mes y 9 mg $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg $O_2$ /L/mes) . . . . .	121
4.1. ANOVA bifactorial de los parámetros CIELab de vinos Cabernet Sauvignon 2013 de Oakville. Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML . . . . .	135
4.2. ANOVA bifactorial de los parámetros CIELab de vinos Cabernet Sauvignon 2014 de Drummond. Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML. . . . .	136
4.3. ANOVA bifactorial de los parámetros de vinos Cabernet Sauvignon 2014 de Oakville. Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML . . . . .	138
5.1. Configuración del detector de masas . . . . .	156
5.2. Compuestos cuantificados en Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014) . . . . .	157
5.3. Códigos de compuestos individuales de PLSR Luján de Cuyo . . . . .	160
5.4. ANOVA bifactorial de pigmentos derivados de antocianos en vinos Cabernet sauvignon (Oakville, vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML. . . . .	164
5.5. ANOVA bifactorial de los pigmentos derivados de antocianos de vinos Cabernet Sauvignon 2014 de Drummond. Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML. . . . .	168

5.6.	ANOVA bifactorial de vitisinas tipo B en vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML . . . . .	174
5.7.	ANOVA bifactorial de vitisinas tipo A en vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML. . . . .	175
5.8.	Anova bifactorial de uniones directas en vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML . . . . .	175
5.9.	ANOVA bifactorial de pinotinas (aductos de 4-vinilcatecol) en vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML. . . . .	176
5.10.	ANOVA bifactorial de pinotinas (aductos de 4-vinilguaiacol) en vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML . . . . .	176
5.11.	ANOVA bifactorial de pinotinas (aductos de 4-vinilfenol) en vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML . . . . .	177
5.12.	ANOVA bifactorial de aductos de acetona en vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML . . . . .	177
5.13.	ANOVA bifactorial de flavanil-piranoantocianinas de vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML	178
5.14.	ANOVA bifactorial de vitisinas tipo A y B en vinos Cabernet Sauvignon de Drummond. Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML . . . . .	179
5.15.	ANOVA bifactorial de pinotinas en vinos Cabernet Sauvignon de Drummond. Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML . . . . .	180
5.16.	ANOVA bifactorial de uniones directas y uniones mediadas por puente etilo en vinos Cabernet Sauvignon de Drummond. Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML . . . . .	181

# Resumen

La microoxigenación (MOX) es una herramienta muy utilizada en la elaboración del vino. No obstante, hasta la fecha, hay poca información sobre el efecto de la interacción de distintos momentos de aplicación como así también de distintas dosis. En la presente investigación, se procedió a evaluar el impacto de la aplicación de diferentes dosis de MOX, tanto previa como posterior a la FML, sobre parámetros fenólicos globales, características cromáticas (CIELab), así como compuestos fenólicos individuales (incluyendo antocianinas, ácidos fenólicos, flavan-3-oles, flavonoles y pigmentos derivados de antocianinas). A fin de monitorear el proceso de la MOX se midieron la concentración de acetaldehído (ACH), anhídrido sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ) como así también el oxígeno disuelto (OD). Se implementó un diseño experimental bifactorial, permitiendo el análisis de los efectos independientes de los factores y la posible existencia de interacciones. Los vinos utilizados para este estudio provienen de cepas Cabernet Sauvignon cultivadas en las regiones de Oakville, California (USA) , y Drummond, Mendoza, (Argentina). En este último vino comenzó la FML espontáneamente durante la MOX pre-FML. En cuanto a los indicadores químicos de monitoreo, los resultados muestran que no se encontró aumento de ACH. Por otro lado, hubo una disminución del  $\text{SO}_2$  durante la MOX post-FML. Aquellos vinos que recibieron las mayores dosis pre-FML y post-FML fueron los que más disminución tuvieron. El OD aumentó durante la MOX pre-FML en los vinos microoxigenados. Durante la post-FML MOX hubo un gran incremento sólo en aquellos vinos que recibieron pre-FML y post-MFL en las mayores dosis.

La MOX disminuyó la concentración de Antocianinas y favoreció la formación de pigmentos, aunque cuando las dosis fueron altas, se produjo disminución de pigmentos y fenoles totales. En el mismo sentido, un exceso de MOX provocó una disminución en la concentración de taninos. Con respecto al color, hubo un comportamiento diferencial entre los vinos de ambas procedencias. En los vinos de Oakville, a los 6 meses de botella, el atributo claridad ( $L^*$ ) fue mayor para los vinos microoxigenados. En el caso de los vinos de Drummond los vinos con MOX fueron los que menos claridad tuvieron. En todos los casos sólo fue significativo el efecto de la MOX post-FML, no existiendo interacción entre los momentos de aplicación de la MOX para este parámetro. Con respecto a la tonalidad ( $h_{ab}$ ), en los vinos de Oakville (vendimia 2014) el tratamiento con mayor dosis pre y post-FML mostró los mayores valores de este parámetro, indicando la presencia de matices más rojizos que azulados. Mientras que para los vinos de Drummond los vinos que recibieron la mayor dosis post-FML fueron los que más tonalidad tuvieron. La saturación también fue mayor en este tratamiento para el caso de los vinos de Drummond. En cuanto a los pigmentos derivados de antocianos (PDA), En los vinos de Oakville hubo un efecto de la interacción entre la MOX pre-FML y la post-FML, mientras que en Drummond sólo hubo efecto post-FML. En Oakville las vitisinas A, los pinotines y las uniones directas se incrementaron porcentualmente en todos los vinos que sólo recibieron MOX post-FML comparativamente con los vinos que recibieron MOX pre-FML. Por otro lado, los vinos que recibieron MOX pre-FML, incrementaron su nivel de vitisinas B y flavanil-piranoantocianos. En los vinos de Drummond disminuyeron las uniones directas en los vinos que recibieron la mayor dosis de MOX post-FML. Al explicar el color de los vinos con los antocianos y los PDA también fue diferente para el caso de los vinos de Oakville y de Drummond. Cuando los vinos recibieron MOX pre-FML y post-FML, la tonalidad del vino fue explicado por los compuestos vinculados al ACH (vitisinas B y flavanil-piranoantocianos) aunque no participaron las uniones con puente etilo. En el caso del Cabernet Sauvignon de Drummond que no hubo tantas diferencias,

todos los parámetros CIELab, con excepción de la claridad, fueron explicados por la malvidina-3-glucósido-etil-catequina, las pinotinas y las vitisinas B. La claridad fue explicada mayoritariamente por antocianinas monómeras y uniones directas.

Palabras claves: vino, microoxigenación, fenoles, oxígeno disuelto, estabilización del color



# Abstract

Microoxygenation (MOX) is a widely used tool in wine production. However, to date, there is limited information on the effect of the interaction of different application moments, as well as different doses. In this research, the impact of applying different doses of MOX, both before and after malolactic fermentation (FML) on global phenolic parameters, chromatic characteristics (CIELab), and individual phenolic compounds (including anthocyanins, phenolic acids, flavan-3-ols, flavonols, and pigments derived from anthocyanins) were evaluated. The concentrations of acetaldehyde (ACH), sulfur dioxide ( $\text{SO}_2$ ), and dissolved oxygen (OD) were measured in order to monitor the MOX process. A bifactorial experimental design was implemented, allowing the analysis of the independent effects of the factors and the potential existence of interactions. The wines used for this study were from Cabernet Sauvignon grapes cultivated in the Oakville, California (USA), and Drummond, Mendoza, (Argentina). In the latter wine, FML spontaneously began during pre-FML MOX. Regarding chemical monitoring indicators, the results showed no increase in ACH. On the other hand, there was a decrease in  $\text{SO}_2$  during post-FML MOX. Wines that received the highest doses pre-FML and post-FML experienced the greatest reduction. OD increased during pre-FML MOX in microoxygenated wines. During post-FML MOX, there was a significant increase only in wines that received the highest doses from pre-FML and post-FML MOX. MOX decreased the concentration of anthocyanins and favored the formation of pigments, although at high doses, there was a decrease in pigments and total

phenols. Similarly, an excess of MOX led to a reduction in tannin concentration. Regarding color, there was a differential behavior between wines from both origins. In Oakville wines, at 6 months of bottle aging, the clarity attribute ( $L^*$ ) was higher for microoxygenated wines. In Drummond wines, those with MOX had the least clarity. In all cases, only the post-FML MOX effect was significant, with no interaction between MOX application moments for this parameter. Concerning hue ( $h_{ab}$ ), Oakville wines (2014 vintage) treated with higher pre and post-FML doses showed the highest values, indicating more reddish than bluish hues. For Drummond wines, those receiving the highest post-FML doses had the most hue, and saturation was also higher in this treatment. Regarding anthocyanins derived pigments (PDA), Oakville wines showed an interaction effect between pre-FML and post-FML MOX, while in Drummond wines, there was only a post-FML effect. In Oakville wines, vitisins A, pinotins, and direct unions increased percentage in all wines that only received post-FML MOX compared to wines that received pre-FML MOX. On the other hand, wines that received pre-FML MOX increased their levels of vitisins B and flavanil-pyranoanthocyanins. In Drummond wines, direct unions decreased in wines that received the highest post-FML MOX dose. Explaining the color of wines with anthocyanins and PDA was also different for Oakville and Drummond wines. When wines received both pre-FML and post-FML MOX, the wine's hue was explained by compounds related to ACH (vitisins B and flavanil-pyranoanthocyanins), although ethyl bridge unions did not participate. In the case of Drummond Cabernet Sauvignon, where there were fewer differences, all CIELab parameters, except clarity, were explained by malvidin-3-glucoside-ethylcatechin, pinotins, and vitisins B. Clarity was mainly explained by monomeric anthocyanins and direct unions.

Keywords: wine, microoxygenation, phenols, dissolved oxygen, color stability

# Agradecimientos

A Martín Fanzone y Federico Casassa

A Santiago Sari y Esteban Bolcato

A Anita Oberholster

A Larry Lerno, Raul Girardello y Siriwan Panprivech

A Clara Contardi y todo el equipo de la AER Luján de Cuyo

A Marcos Montoya, Gustavo Aliquo y Germán Aguado

A UC Davis Department of viticulture and Enology

Al Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria (INTA)

A mis compañeros de la Cátedra de Cálculo Estadístico Y Biometría de la FCA  
UNCuyo

A la Facultad de Ciencias Agrarias UNCuyo

A Analia, Teresia, Carlos, Delia, Harpo y Lili



# Dedicatoria

A mi esposa Analía y mi hija Teresia



# Capítulo 1

## Introducción

La oxidación es el proceso químico a través del cual un electrón es removido de un átomo, o grupo de átomos, a través de una reacción que puede o no involucrar adición de oxígeno o pérdida de hidrógeno. En la mayoría de los alimentos, la oxidación está relacionada a efectos negativos como degradación de proteínas o lípidos, pérdida de valor nutricional, desarrollo de aromas y sabores desagradables y amarronamientos. Tradicionalmente la oxidación del vino ha sido asociada a defectos sensoriales o degradación microbiológica, excepto en aquellos productos donde la crianza bajo condiciones oxidativas es esencial para la calidad de dichos productos como es el caso de vinos de Jerez.

Durante la elaboración del vino, el oxígeno es incorporado en diversas etapas como por ejemplo la molienda, los trasiegos, la filtración y otros procesos. El resultado de una oxigenación excesiva se traduce en defectos sensoriales y problemas microbiológicos (P. Ribéreau-Gayon y col. 2006). Para solucionar estos inconvenientes, diversas soluciones tecnológicas han sido implementadas siendo las más efectivas aquellas que minimizan el contacto del vino con el aire (como por ejemplo el uso de gases inertes) y aquellas que previenen las reacciones de oxidación o que limitan el impacto de la oxidación una vez que esta ha ocurrido (como por ejemplo el uso

de anhídrido sulfuroso). Por otro lado, las investigaciones y también la experiencia revelan que cantidades moderadas de oxígeno pueden beneficiar un gran rango de vinos estabilizando el color y reduciendo la astringencia (Atanasova y col. 2002). En 1970, Maynard y col. (1972) escribió “los principales cambios ocurridos en el bouquet y flavor del vino durante la crianza en madera ocurren debido a una lenta oxidación”. Muchos años antes Pasteur (1875) escribió “C’est l’oxygene qui fait le vin”, resaltando nuevamente la importancia de una lenta oxidación. Numerosas publicaciones destacan la importancia de la oxigenación del vino en la estabilidad del color (Cheynier y col. 1990; Danilewicz 2007; Du Toit y col. 2006; Singleton 1987; Waterhouse y Laurie 2006).

## 1.1. Disolución y consumo de oxígeno en el vino

La solubilización del oxígeno en mostos y vinos es un proceso de equilibrio que ocurre cuando el aire u oxígeno entra en contacto con el líquido. El oxígeno se disuelve en el vino por difusión, a través de la interfase vino/aire, en un proceso que puede ser acelerado por una aireación forzada o por la adición deliberada de cantidades controladas de aire u oxígeno.

El oxígeno se disuelve rápidamente en el vino si éste es agitado turbulentamente. La concentración de oxígeno disuelto en mostos y vinos, luego de ser saturado con aire, está aproximadamente entre 9.2 y 8.4 mg  $O_2/L$  a temperatura ambiente y presión atmosférica (Singleton 1987). Sin embargo, estas concentraciones pueden variar debido a la presión parcial del gas en el líquido, a la composición del mosto o vino y a la temperatura. En este último caso, es sabido que a menor temperatura, mayor disolución del oxígeno. Por ejemplo, la concentración del oxígeno disuelto con aire a nivel del mar incrementa desde 7.6 mg  $O_2/L$  a 30 °C hasta 10.1 mg  $O_2/L$  a 15 °C. Debido a esto, para evitar oxidaciones se debe ser muy cuidadoso en aquellas operaciones que se realizan a baja temperatura como por ejemplo la molienda de uva blanca y la estabilización tartárica (Castellari y col. 2004;

Waterhouse y Laurie 2006). En cuanto a la composición de gas, la concentración de oxígeno es 5 veces mayor si el mosto o vino es saturado con oxígeno en vez de aire. Finalmente, la presencia de solutos en altas concentraciones disminuye estos niveles de saturación. Para soluciones hidroalcohólicas como los vinos, la concentración del oxígeno disuelto disminuye cuando el contenido de alcohol aumenta hasta el 30 %, pero aumenta rápidamente desde este punto.

En la práctica, la aireación es prácticamente inevitable en las diferentes etapas de elaboración del vino. Debido a esto, se deberá tener precaución con aquellas operaciones de bodega que impliquen contacto con el aire. Dependiendo de las condiciones particulares de la operación que se va a realizar (temperatura, composición del vino), se observa que la incorporación de oxígeno puede variar en gran cantidad. La molienda y el prensado, como todas aquellas operaciones que impliquen una fuerte agitación en contacto con el aire, pueden llevar a incrementos significativos en los niveles de oxígeno. Por ejemplo, un trasiego puede aumentar los niveles de oxígeno del vino desde 0.1 a 1.3 mg  $O_2/L$  y la filtración y centrifugación puede incrementar desde 0.1 a 1.5 mg  $O_2/L$  (Castellari y col. 2004). En muchos casos, el agregado de oxígeno se hace de manera deliberada para lograr beneficios en el vino final, como por ejemplo, la microoxigenación (MOX) y la hiperoxidación. Vinos microoxigenados muestran incrementos de hasta 2.4 mg  $O_2/L$  versus vinos no microoxigenados que muestran concentraciones tan bajas como 4  $\mu g O_2/L$  (Laurie y col. 2008). El embotellado también incrementa los niveles de oxígeno hasta 0.8 mg  $O_2/L$  (Castellari y col. 2004). A la inversa, la disolución del oxígeno es menor cuando el vino se encuentra quieto (estanco), como es el caso de una bodega donde la superficie expuesta del vino es baja con relación a la exposición del aire. Como resultado, de esta baja exposición, hay lenta disolución y la distribución del oxígeno en capas, que van desde la saturación en la interfase con el espacio de cabeza del tanque a prácticamente cero abajo de los 10 o 20 cm del volumen de vino (Laurie y col. 2008). Un monitoreo apropiado y preciso del oxígeno disuelto requiere el uso de equipos especializados, como así también ciertas precauciones

que incluyen proteger la muestra de la exposición del aire y oxígeno como así también asegurar que la temperatura y el volumen sea el mismo para todas las muestras (Laurie y col. 2008). Sin embargo, la mayoría de las bodegas no mide adecuadamente el oxígeno disuelto en el vino. Se utilizan sondas con insuficiente sensibilidad o en numerosas ocasiones, sin intención, se introduce oxígeno al sacar la muestra de vino. Esta situación seguramente cambiará en el futuro debido a nuevas tecnologías que ya se encuentran disponibles internacionalmente y en la Argentina. Numerosas publicaciones muestran la importancia de las mediciones para el manejo del oxígeno en la bodega. (Atanasova y col. 2002; Laurie y col. 2008; Nevares y Álamo 2008; Nevares y col. 2009).

Con el tiempo, la fracción disuelta de oxígeno de mostos y vinos va disminuyendo. Esta reducción se debe mayoritariamente por el consumo o reacción del mismo con las fracciones biológicas (levaduras activas y no activas) y químicas (compuestos fenólicos y sulfitos) del vino (Fornairon-Bonnefond y col. 2003; Mazauric y Salmon 2005; Rosenfeld y col. 2003; Rossi y Singleton 1966; Silva y Lambri 2006; Singleton 1987). A la inversa que en el caso de la disolución del oxígeno, las bajas temperaturas resultan en menores niveles de consumo de oxígeno (Singleton 1987).

La aireación del mosto es ampliamente usada para promover un correcto proceso fermentativo, promoviendo la producción de biomasa de levaduras y evitando fermentaciones paradas. *Saccharomyces cerevisiae* usa el oxígeno molecular para sintetizar esteroides y ácidos grasos insaturados que son requeridos para mantener la integridad de la membrana plasmática y el crecimiento celular (Ingledeew y Kunkee 1985;

de las enzimas oxidativas como polifenoloxidasas y lacasa, que tienen una actividad dependiente del suministro de oxígeno, consumen oxígeno del mosto (Boulton y col. 2013; Cheynier y col. 1990; Silva y Lambri 2006). Estas reacciones enzimáticas se inician durante la molienda de la uva en un punto que las enzimas de las uvas se mezclan con los fenoles en un ambiente rico en oxígeno. En muchos casos, la

exposición del mosto al oxígeno es realizado para promover la oxidación enzimática de los compuestos fenólicos con la consecuente precipitación de los fenoles oxidados derivados. Dicho proceso se llama hiperoxidación y es usado en algunos vinos blancos para reducir la concentración de ciertos compuestos fenólicos (catequinas) que de otra manera contribuyen con características sensoriales negativas o aumentan la propensión del vino a futuras oxidaciones (Schneider 1998). El rol de los compuestos fenólicos en el consumo de oxígeno del vino ha sido establecido y se ha demostrado que los vinos con alta concentración fenólica son capaces de consumir mayor cantidad de oxígeno que aquellos que tienen baja concentración fenólica. Esto no quiere decir, sin embargo, que cualquier variación en el nivel fenólico se va a trasladar en un cambio notable en la capacidad de consumo de oxígeno del vino. De hecho, algunas sustancias fenólicas interactúan con especies de oxígeno reactivas (EOR), en diferentes niveles, con la consecuente variación en el nivel de oxígeno disuelto (Danilewicz 2003; Rossi y Singleton 1966). Durante la oxidación del vino, los compuestos fenólicos pueden reciclarse y volver a su forma original si el anhídrido sulfuroso o ácido ascórbico están presentes o pueden formar derivados de su forma original. En ambos casos retienen la estructura fenólica original. De esta manera, los compuestos fenólicos son capaces de participar en otras reacciones de oxidación y por este motivo se dice que los compuestos fenólicos tienen una capacidad buffer frente a la oxidación. Esta capacidad de los fenoles de regenerarse frente a la oxidación es consecuente con la capacidad de los vinos con alto nivel de concentración fenólica de consumir mayores niveles de oxígeno sin que se produzcan cambios sensoriales (Singleton 1987). De hecho como se mencionó anteriormente, ha sido bien establecido que en ciertas circunstancias y dependiendo el tipo de vino, la exposición al oxígeno puede mejorar dichas características (Boulton y col. 2013; P. Ribéreau-Gayon y col. 2006; Singleton 1987). El consumo químico de oxígeno, debido a su reacción con moléculas orgánicas requiere un proceso de activación. Este proceso, o bien convierte el oxígeno en estado triplete (que no es reactivo) a su estado singlete o bien convierte el oxígeno triplete en un radical hidropéroxilo

via adición de electrones (Bandy y Davison 1987; Clark y col. 2007; Gee y Davison 1984; Singleton 1987). En un ambiente de vino normal, protegido de los rayos ultravioletas y de las altas temperaturas, la activación del oxígeno se produce por la catálisis de metales de transición como el hierro y el cobre (Danilewicz 2003; Singleton 1987). Es sabido que la luz fluorescente produce cambios no agradables en el gusto del vino (Dozon y Noble 1989). En un lugar con malas condiciones de almacenamiento, la luz solar también está vinculada a la formación de radicales y la formación de EOR a partir de complejos fotoactivos de ácidos orgánicos e iones metálicos (Clark y col. 2007).

## **1.2. La oxidación de los compuestos del vino**

### **1.2.1. El rol de los compuestos fenólicos**

Los compuestos fenólicos son importantes metabolitos secundarios de las plantas. Se encuentran en frutas y vegetales frescos y procesados (Haslam 1998; Shahidi y Naczki 2003). Durante el proceso de elaboración del vino son extraídos de las pieles y semillas, dado que estas partes de la uva contienen más compuestos fenólicos que la pulpa de la uva. También los vinos pueden extraer compuestos fenólicos de la madera dado que algunos vinos son fermentados o conservados en presencia de madera. En el vino, los compuestos fenólicos no sólo contribuyen al color, la astringencia y amargor del producto, también juegan un papel fundamental en la capacidad del vino para afrontar la oxidación y la crianza. El mayor beneficio del vino, con respecto a la salud, ha sido atribuido a la presencia de compuestos fenólicos y su actividad antiradical (Scalbert y Williamson 2000; Soleas y col. 1997). Uno de los posibles mecanismos protectores de los compuestos fenólicos está relacionado a su capacidad de donar un átomo de hidrógeno a especies de radicales libres. De esta manera, producen un radical libre intermedio relativamente estable que es incapaz de comenzar las reacciones de oxidación (Roginsky y col. 2006;

Salah y col. 1995).

Los diferentes tipos y cantidades de compuestos fenólicos en vinos blancos y tintos reside no sólo en las diferencias genéticas de las uvas sino también en los aspectos tecnológicos del cultivo de la vid y del proceso de vinificación. La concentración de compuestos fenólicos determinados por el método de Folin-Ciocalteu ha sido reportado por debajo de 1500 mg/L de equivalentes de catequinas para vinos blancos y menor a 4000 mg/L de equivalentes de catequinas para vinos tintos (De Beer y col. 2004; Ough y Amerine 1988; Slinkard y Singleton 1977).

Dentro de los compuestos susceptibles de oxidación (alcohol, dióxido de azufre, ácidos orgánicos), los compuestos fenólicos son los más importantes para la iniciación y propagación de las reacciones de oxidación debido a su facilidad para reaccionar con las EOR. Además debido a su capacidad para donar electrones a bajo pH, los compuestos fenólicos participan en diversas reacciones de oxidación en cuanto a su estructura química. Los compuestos fenólicos son considerados buenos antioxidantes debido a su capacidad para mantenerse relativamente estables luego de la pérdida de un protón, especialmente por la deslocalización del radical libre resultante sobre el anillo aromático y también debido a su capacidad para formar quelatos con los metales de transición (Vanderhaegen y col. 2006). Los compuestos fenólicos que tienen grupos catecol (Di-hidroxifenol) o pirogalol (trihidroxyfenol) son los más fácilmente oxidables (Fig. 1.1). El primer grupo incluye compuestos como (+)-catequina, (-)-epicatequina, y taninos condensados, mientras que el segundo grupo incluye al ácido gálico, (+)-galocatequina, (-)-epigalocatequina y sus polímeros (Danilewicz 2003; Singleton 1987; Waterhouse y Laurie 2006). Los compuestos fenólicos son más ácidos que el alcohol pero menos ácidos que los ácidos carboxílicos.

En medio ácido, como el mosto o el vino (es decir, con un pH entre 3 y 3.9), el equilibrio entre la forma protónica y la aniónica del fenol, (ion fenolato) se desplazará hacia la forma no ionizada (Fig. 1.2). La oxidación de compuestos

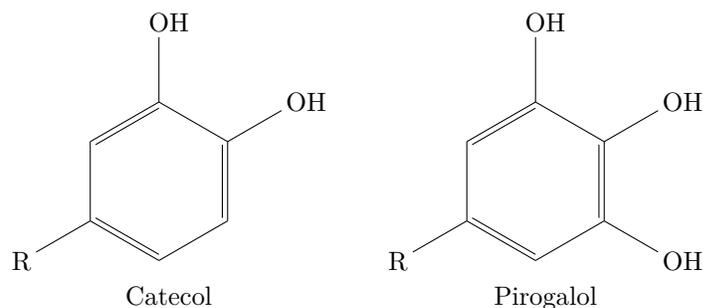


Figura 1.1: Compuestos fenólicos oxidables: Grupos catecol y pirogalol

fenólicos catalizada por metal es más fácil desde el ion fenolato que del fenol no ionizado (Cheynier y col. 2002; Singleton 1987), debido en gran medida al aumento de la interacción entre los iones metálicos y los compuestos fenólicos con valores de pH más altos. Debido a esto, se debe tener precaución cuando el pH es alto, se procesan las uvas o se realizan tratamientos de desacidificación del vino. Estudios a pH moderadamente alto (pH 7 a 9) han demostrado que los compuestos fenólicos con un grupo de pirogalol experimentan oxidación más rápido que los compuestos fenólicos con grupo catecol (Inui y col. 2004; Miura y col. 1998).

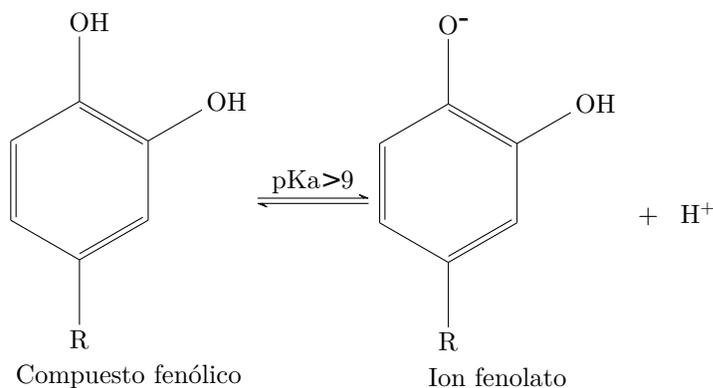


Figura 1.2: Equilibrio entre compuestos fenólicos protonados y desprotonados

### 1.2.2. El rol de los metales

Los iones metálicos juegan un rol clave en la oxidación (Berg y Akiyoshi 1956; Oszmianski y col. 1996), debido a que están vinculados con la activación del oxígeno y la reducción de  $H_2O_2$  en radicales hidroxilos (Danilewicz 2003; Waterhouse y Laurie 2006). Niveles trazas de metales de transición están siempre presentes en el vino, y puede surgir de las propias uvas, así como del polvo, fungicida y de la exposición a equipos de vinificación de acero no inoxidable. Los niveles típicos de concentración de hierro y cobre en el vino se sitúan en un intervalo de entre  $0.11 \pm 3.6$  mg/L y  $0.9 \pm 16$  mg/L respectivamente (Ough y Amerine 1988; Pyrzyńska 2004). De acuerdo a esto, manejar la concentración de metales en el vino, podría ayudar a controlar las reacciones de oxidación y debería ser mayormente explorado. Otras investigaciones en el tema involucran la medición específica de iones metálicos en el vino, es decir la cuantificación de la forma libre del metal y de las formas que se encuentran formando complejos en el vino (Culleré y col. 2007; Green y col. 1997; Wiese y Schwedt 1997). Trabajos preliminares han sido realizados para investigar que forma de los iones de cobre participa en las reacciones de oxidación en vinos blancos (Clark y Scollary 2006).

### 1.2.3. Mecanismos de oxidación del vino

Las hipótesis actuales sobre los mecanismos de oxidación del vino han sugerido las siguientes reacciones (Danilewicz 2003; Waterhouse y Laurie 2006). El oxígeno molecular es activado a radical hidropéroxilo a través de metales que están típicamente presentes en el vino (Ough y Amerine 1988; Pyrzyńska 2004). Esta etapa de activación permite la entrada de oxígeno, en forma de radical hidropéroxilo, en el sistema. Estos radicales reaccionan con compuestos oxidables, como el catecol y el pirogalol, oxidándolos a quinonas y reduciéndose a peróxido de hidrógeno (Fig. 1.3).

Seguidamente, como ocurre en muchos sistemas biológicos donde están presentes

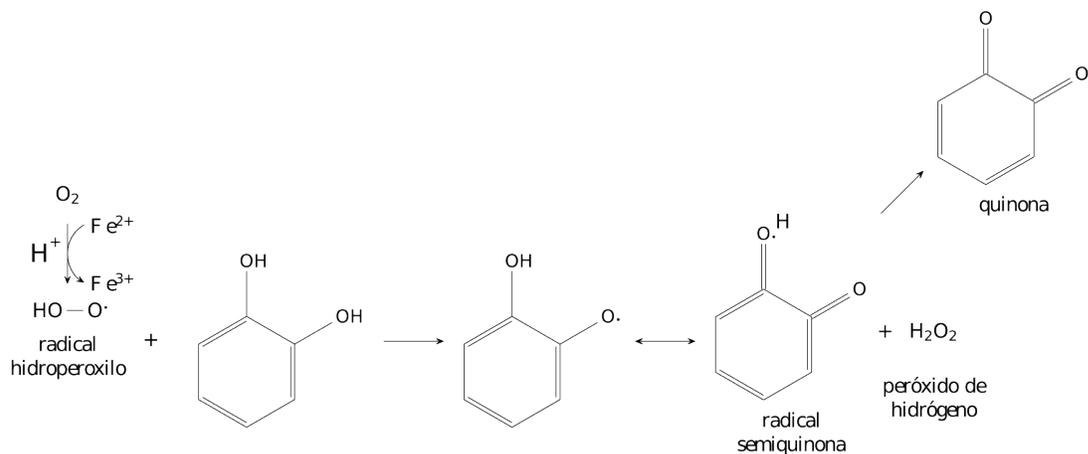


Figura 1.3: Oxidación de los compuestos fenólicos del vino

los metales, los radicales hidroxilos se forman por la descomposición del peróxido de hidrógeno, la cual está catalizada por metales de transición (Fig. 1.4). Los radicales hidroxilos son poderosos antioxidantes. Después del agua, el etanol es el elemento más abundante en el vino y es el primer compuesto sobre el cual actuará los radicales hidroxilos. El radical hidroxilo favorece la abstracción de un átomo de hidrógeno de etanol (Fig. 1.3) para generar un radical etoxi que luego se somete a un pérdida de electrones, ya sea por iones metálicos o por oxígeno molecular (Fig. 1.3), para formar acetaldehído. Es sabido que la abstracción del átomo de hidrógeno alterno del etanol también es producido por los radicales hidroxilo, aunque a menor rendimiento que el acetaldehído.



Figura 1.4: Descomposición del peróxido de hidrógeno en radical hidroxilo (reacción de Fenton)

Después del etanol, el glicerol y los ácidos orgánicos, como el ácido tartárico, son los componentes más abundantes en los vinos secos. Por supuesto, la concentración de azúcares en los vinos dulces puede ser similar o mayor a la del glicerol. Tanto el glicerol como el ácido tartárico son oxidados por los radicales hidroxilos, en un mecanismo similar al etanol, para terminar produciendo aldehídos. Se forman el acetaldehído proveniente del glicerol y el ácido glioxílico proveniente del ácido tartárico (Clark y col. 2007; Laurie y Waterhouse 2006). A pesar de que la reacción de los radicales hidroxilo con los componentes del vino se describe como que ocurre en tasas controladas de difusión, aún no se ha confirmado que ésta sea, de hecho, el caso de los principales componentes del vino en competencia por el radical hidroxilo. Además, no ha sido posible establecer si los aldehídos resultantes del etanol, glicerol y ácido tartárico se generan a niveles proporcionales a la concentración de etanol, glicerol y ácido tartárico en el vino. Otros potenciales compuestos de oxidación por parte del radical hidroxilo podrían ser la fructosa o glucosa en vinos dulces y también el ácido málico en vinos donde su concentración es suficientemente alta. En cualquier caso, son los productos de las reacciones descritas anteriormente (quinonas y compuestos carbonilos) que pueden reaccionar aún más con otros compuestos del vino como antocianinas, dióxido de azufre, compuestos que contienen azufre, y otros, que producen muchos de los efectos organolépticos observado durante la oxidación del vino (Danilewicz 2003; Waterhouse y Laurie 2006).

### **1.3. Estrategias de manejo de oxígeno en el vino**

El manejo de la oxidación del vino es uno de los mayores desafíos durante la evolución y crianza del vino. Hasta la fecha los equipos para medir oxígeno disuelto en bodega son caros y no muy difundidos. De manera similar, no hay una manera adecuada para medir diferentes grados de oxidación o como consistentemente producir cierto grado de oxidación en el vino. De esta manera, los enólogos tienen que seguir basándose en la experiencia cuando tienen que decidir cuanto oxígeno

es requerido para un determinado tipo de vino. Las herramientas para limitar la oxidación incluyen el uso de gases inertes (por ej. nitrógeno y dióxido de carbono) de manera de minimizar el contacto con el aire. El anhídrido sulfuroso es también utilizado para inhibir las reacciones de oxidación a la vez que sirve para enmascarar los efectos de la oxidación formando complejos con los compuestos carbonilos derivados de la oxidación. En contraste, la manera más común y difundida de incorporar oxígeno al vino y promover la oxidación son aquellas que incluyen alguna forma de aireación del vino (por ejemplo remontajes y trasiegos) o el uso de una técnica llamada microoxigenación (Schmidtke y col. 2011) en la cual se logra un mayor control de la dosificación de oxígeno.

### **1.3.1. Microoxigenación**

La MOX del vino puede ser definida como la adición controlada de oxígeno al vino de manera de asegurar la completa transferencia del oxígeno del estado gaseoso al estado disuelto, con una tasa de adición menor que la capacidad del vino de consumir oxígeno a través de reacciones químicas (Rudnitskaya y col. 2009).

La MOX implica el uso de equipos especializados para regular la dosis de oxígeno aplicado. El término no incluye la entrada pasiva de oxígeno que ocurre durante la crianza en barrica ni tampoco las distintas prácticas enológicas como remontajes y delestaje. La MOX fue formalmente desarrollada en Francia en los años 90 en un intento de replicar las condiciones de la crianza del vino en barrica en tanques de acero inoxidable u hormigón (Ducournau y Laplace 1995).

#### **1.3.1.1. Momentos y dosis de la microoxigenación**

La MOX puede ser aplicada en cualquier momento entre la finalización de la fermentación alcohólica y el embotellado. Una adición temprana de oxígeno luego de la fermentación alcohólica, favorece la producción de acetaldehído, el cual es un importante intermediario en las reacciones de condensación de flavonoides (Pérez-

Magariño y col. 2006). Durante las primeras etapas de la elaboración del vino hay gran presencia de sustancias reactivas capaces de consumir oxígeno (borras, levaduras y sólidos) (Salmon 2006; Salmon y col. 2002). Estas especies junto con el dióxido de carbono disuelto alteran el ratio de transferencia de oxígeno, (Devatine y col. 2007) necesitando mayores dosis de oxígeno para que se produzcan las reacciones químicas deseadas. Actualmente no existen modelos que relacionen la composición fenólica de los vinos y los momentos y dosis de aplicación. Por este motivo, las dosis generalmente son extraídas de algunos trabajos publicados que sirven como guía. La dosis de aplicación depende del momento de aplicación del oxígeno. Existe una diferencia entre aplicar MOX antes o después de la FML. La presencia de anhídrido sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ) durante la MOX post-FML inhibe la polimerización de flavanoides debido a que el  $\text{SO}_2$  interviene en algunas reacciones claves de la oxidación. La principal función del  $\text{SO}_2$  es secuestrar el peróxido de hidrógeno producido por la oxidación de los polifenoles (Boulton y col. 2013). El peróxido de hidrógeno puede seguir dos caminos posibles: puede oxidar el bisulfito a sulfato o puede ser reducido por los metales de transición y a través de la reacción de fenton formar un radical hidroperoxilo (Danilewicz 2003). Este radical hidroperoxilo puede oxidar el etanol a acetaldehído. Consecuentemente la presencia de niveles altos de  $\text{SO}_2$  va a reducir la producción y disponibilidad del acetaldehído para participar en las reacciones fenólicas (Schmidtke y col. 2011). El  $\text{SO}_2$  también puede unirse al acetaldehído disminuyendo de esta manera su concentración. Por otro lado, el  $\text{SO}_2$  también puede unirse a las anotocianinas bloqueando la producción de pigmentos poliméricos (Gomez-Plaza y Cano López 2011).

## 1.4. Fundamento del estudio

Numerosas publicaciones han estudiado el efecto de la MOX pre-FML sobre la concentración fenólica y el color como así también el efecto de la MOX post-FML

sobre estos parámetros (Atanasova y col. 2002; Cano López y col. 2010; Cejudo-Bastante y col. 2012; Gambuti y col. 2015; Ji y col. 2020; Kontoudakis y col. 2011; Pechamat y col. 2014). No obstante, hasta la fecha, ningún estudio ha llevado a cabo un análisis comparativo exhaustivo que considere diversas combinaciones de la MOX post-FML y la MOX pre-FML, junto con distintas dosis. Tampoco se ha investigado la posible interacción entre los momentos de aplicación mencionados. En el marco de la presente investigación, se procedió a evaluar el impacto de la aplicación de diferentes dosis de MOX, tanto previa como posterior a la FML, sobre parámetros fenólicos globales, características cromáticas (CIELab), así como compuestos fenólicos individuales (incluyendo antocianinas, ácidos fenólicos, flavan-3-oles, flavonoles y pigmentos derivados de antocianinas) en vinos de la variedad Cabernet Sauvignon. Con el objetivo de alcanzar una comprensión completa de los efectos involucrados, se implementó un diseño experimental bifactorial, permitiendo el análisis de los efectos independientes de los factores y la posible existencia de interacciones. Cabe destacar que los vinos utilizados para este estudio provienen de cepas Cabernet Sauvignon cultivadas en las regiones de Oakville, California (USA) , y Drummond, Mendoza, (Argentina).

## 1.5. Hipótesis del estudio

1. Los vinos microoxigenados tienen mayor concentración de oxígeno disuelto, mayor concentración de acetaldehído y menor nivel de anhídrido sulfuroso.
2. Los vinos microoxigenados tienen mayor nivel de pigmentos poliméricos, mayor saturación de color y menor nivel de taninos que los vinos que no son microoxigenados.
3. Los vinos microoxigenados antes de la FML tienen mayor nivel de pigmentos poliméricos, mayor saturación de color y menor nivel de taninos que los que son microoxigenados después de la FML.
4. La dosis de aplicación de oxígeno durante la MOX modifica diferencialmente

la composición fenólica y las características cromáticas de los vinos.

5. Hay una interdependencia entre los distintos momentos de aplicación de la MOX que se observa en el color y en la concentración de polifenoles.

## **1.6. Objetivos del estudio**

### **1.6.1. Objetivo general**

Evaluar la Influencia de la dosis y momentos de aplicación de la microoxigenación en la composición polifenólica y características cromáticas de vinos de del cultivar Cabernet Sauvignon.

### **1.6.2. Objetivos específicos**

1. Determinar el efecto de las dosis y momento de la MOX en la composición fenólica y características cromáticas de vinos Cabernet Sauvignon.
2. Identificar los compuestos polifenólicos que explican el color de los vinos Cabernet Sauvignon microoxigenados
3. Determinar el nivel de oxígeno disuelto, acetaldehído y anhídrido sulfuroso de vinos Cabernet Sauvignon microoxigenados en distintas dosis y momentos.

## **1.7. Referencias**

### **Referencias**

Atanasova, V. y col. "Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making". En: *Analytica Chimica Acta* 458.1 (2002), págs. 15-27. ISSN: 00032670.

- Bandy, B. y A. Davison. "Interactions between metals, ligands, and oxygen in the autoxidation of 6-hydroxydopamine: Mechanisms by which metal chelation enhances inhibition by superoxide dismutase". En: *Archives of Biochemistry and Biophysics* (1987). ISSN: 10960384.
- Berg, H. y M. Akiyoshi. "The effect of contact time of juice with pomace on the color and tannin content of red wines". En: *American Journal of Enology and Viticulture* 7.3 (1956), págs. 84-90.
- Boulton, R. B. y col. *Principles and Practices of Winemaking*. 2013.
- Cano López, M. y col. "Oak barrel maturation vs. micro-oxygenation: Effect on the formation of anthocyanin-derived pigments and wine colour". En: *Food chemistry* 119.1 (2010), págs. 191-195.
- Castellari, M. y col. "Effects of different enological treatments on dissolved oxygen in wines". En: *Italian Journal of Food Science* 16.3 (2004), págs. 387-396. ISSN: 11201770.
- Cejudo-Bastante, M. J., I. Hermosin-Gutierrez y M. S. Pérez-Coello. "Improvement of Cencibel red wines by oxygen addition after malolactic fermentation: Study on color-related phenolics, volatile composition, and sensory characteristics". En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60.23 (2012), págs. 5962-5973.
- Cheyrier, V. y col. "Must browning in relation to the behaviour of Phenolic compounds during oxidation". En: *American Journal of Enology and Viticulture* 4 (1990), págs. 346-349.
- Cheyrier, V. y col. "Oxygen in wine and its role in phenolic reactions during ageing". En: *Use of gases in winemaking*. Australian Society of Viticulture y Oenology. 2002.
- Clark, A., P. Prenzler y G. Scollary. "Impact of the condition of storage of tartaric acid solutions on the production and stability of glyoxylic acid". En: *Food Chemistry* (2007). ISSN: 03088146.
- Clark, A. y G. R. Scollary. "Medium exchange stripping potentiometry for the measurement of labile copper in white wine". En: *Electroanalysis: An Interna-*

- tional Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis* 18.18 (2006), págs. 1793-1799.
- Culleré, L., J. Cacho y V. Ferreira. “An assessment of the role played by some oxidation-related aldehydes in wine aroma”. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55.3 (2007), págs. 876-881. ISSN: 00218561.
- Danilewicz, J. “Interaction of sulfur dioxide, polyphenols, and oxygen in a wine-model system: Central role of iron and copper”. En: *American Journal of Enology and Viticulture* 58.1 (2007), págs. 53-60. ISSN: 00029254.
- “Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: Central role of iron and copper”. En: *American Journal of Enology and* 54.2 (2003), págs. 73-85.
- De Beer, D. y col. “Phenolics: A comparison of diverse analytical methods”. En: *American Journal of Enology and Viticulture* 55.4 (2004), págs. 389-400.
- Devatine, A. y col. “Micro-oxygenation of wine in presence of dissolved carbon dioxide”. En: *Chemical Engineering Science* 62.17 (2007), págs. 4579-4588. ISSN: 00092509.
- Dozon, N. M. y A. C. Noble. “Sensory study of the effect of fluorescent light on a sparkling wine and its base wine”. En: *American Journal of Enology and Viticulture* (1989). ISSN: 0002-9254.
- Du Toit, W. y col. “Oxygen in must and wine: A review”. En: *South African Journal of Enology and Viticulture* 27.1 (2006), págs. 76-94. ISSN: 0253-939X.
- Ducournau, P. y F. Laplace. “Process for metering and injecting gas for a vinification tank and plant for this purpose”. En: *Patent FR2709983, France* (1995).
- Fornairon-Bonnefond, C. y col. “Impact of oxygen addition during enological fermentation on sterol contents in yeast lees and their reactivity towards oxygen”. En: *Journal of Bioscience and Bioengineering* 95.5 (2003), págs. 496-503. ISSN: 13891723.

- Gambutì, A. y col. "Sulfur dioxide and glutathione alter the outcome of micro-oxygenation". En: *American Journal of Enology and Viticulture* 66.4 (2015), págs. 411-423. ISSN: 00029254.
- Gee, P. y A. Davison. "6-Hydroxydopamine does not reduce molecular oxygen directly, but requires a coreductant". En: *Archives of Biochemistry and Biophysics* (1984). ISSN: 10960384.
- Gomez-Plaza, E. y M. Cano López. "A review on micro-oxygenation of red wines: Claims, benefits and the underlying chemistry". En: *Food Chemistry* 125.4 (2011), págs. 1131-1140. ISSN: 03088146.
- Green, A. M., A. Clark y G. Scollary. "Determination of free and total copper and lead in wine by stripping potentiometry". En: *Fresenius' journal of analytical chemistry* 358 (1997), págs. 711-717.
- Haslam, E. *Practical polyphenolics: from structure to molecular recognition and physiological action*. 1998.
- Ingledeu, W. y R. Kunkee. "Factors influencing sluggish fermentations of grape juice". En: *American Journal of Enology and Viticulture* 36.1 (1985), págs. 65-76.
- Inui, T. y col. "Oxidation of ethanol induced by simple polyphenols: Prooxidant property of polyphenols". En: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 77.6 (2004), págs. 1201-1207.
- Ji, J. y col. "Yeasts induce acetaldehyde production in wine micro-oxygenation treatments". En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 68.51 (2020), págs. 15216-15227.
- Kontoudakis, N. y col. "Influence of wine pH on changes in color and polyphenol composition induced by micro-oxygenation". En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59.5 (2011), págs. 1974-1984.
- Lafon-Lafourcade, S., F. Larue y P. Ribereau-Gayon. "Evidence for the existence of "survival factors" as an explanation for some peculiarities of yeast growth, especially in grape must of high sugar concentration." En: *Applied and environmental microbiology* 38.6 (1979), págs. 1069-73.

- Laurie, V. F. y A. Waterhouse. "Oxidation of glycerol in the presence of hydrogen peroxide and iron in model solutions and wine. Potential effects on wine color". En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54.13 (2006), págs. 4668-4673. ISSN: 00218561.
- Laurie, V. F. y col. "In situ measurements of dissolved oxygen during low-level oxygenation in red wines". En: *American Journal of Enology and Viticulture* 59.2 (2008), págs. 215-219. ISSN: 00029254.
- Maynard, A. y col. "The Technology of Wine Making: 3d Ed". En: AVI. 1972.
- Mazaauric, J. P. y J. Salmon. "Interactions between yeast lees and wine polyphenols during simulation of wine aging: I. Analysis of remnant polyphenolic compounds in the resulting wines". En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53.14 (2005), págs. 5647-5653. ISSN: 00218561.
- Miura, Y. H. y col. "Active oxygens generation by flavonoids". En: *Biological and Pharmaceutical Bulletin* 21.2 (1998), págs. 93-96.
- Nevares, I. y M. del Álamo. "Measurement of dissolved oxygen during red wines tank aging with chips and micro-oxygenation". En: *Analytica Chimica Acta* 621.1 (2008), págs. 68-78. ISSN: 0003-2670.
- Nevares, I. y col. "Measure the Dissolved Oxygen Consumed by Red Wines in Aging Tanks". En: *Food and Bioprocess Technology* 2.3 (2009), págs. 328-336. ISSN: 1935-5130.
- Oszmianski, J., V. Cheynier y M. Moutounet. "Iron-catalyzed oxidation of (+)-catechin in model systems". En: *Journal of agricultural and food chemistry* 44.7 (1996), págs. 1712-1715.
- Ough, C. S. y M. A. Amerine. *Methods for analysis of musts and wines*. J. Wiley, 1988.
- Pasteur, M. *Etudes sur le vin, 2nd edn*. Librairie F. Savy, Paris., 1875.
- Pechamat, L. y col. "Occurrence and formation kinetics of pyranomalvidin-procyanidin dimer pigment in Merlot red wine: Impact of acidity and oxygen

- concentrations”. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62.7 (2014), págs. 1701-1705.
- Pérez-Magariño, S. y col. “Colour stabilization of red wines by microoxygenation treatment before malolactic fermentation”. En: *Food Chemistry* 101.3 (2006), págs. 881-893. ISSN: 03088146.
- Pyrzyńska, K. “Analytical methods for the determination of trace metals in wine”. En: *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 34.2 (2004), págs. 69-83.
- Ribéreau-Gayon, P. y col. *Handbook of Enology, The Chemistry of Wine: Stabilization and Treatments: Second Edition*. 2006. ISBN: 9780470010396.
- Roginsky, V. y col. “The antioxidant activity of Californian red wines does not correlate with wine age”. En: *Journal of the Science of Food and Agriculture* (2006). ISSN: 00225142.
- Rosenfeld, E. y col. “Oxygen consumption by anaerobic *Saccharomyces cerevisiae* under enological conditions: effect on fermentation kinetics.” En: *Applied and environmental microbiology* 69.1 (2003), págs. 113-21. ISSN: 0099-2240.
- Rossi, J. A. y V. Singleton. “Contributions of grape phenols to oxygen absorption and browning of wines”. En: *American Journal of Enology and Viticulture* 17.4 (1966), págs. 231-239.
- Rudnitskaya, A. y col. “Study of the influence of micro-oxygenation and oak chip maceration on wine composition using an electronic tongue and chemical analysis”. En: *Analytica Chimica Acta* 642.1-2 (2009), págs. 235-245. ISSN: 00032670.
- Salah, N. y col. “Polyphenolic flavanols as scavengers of aqueous phase radicals and as chain-breaking antioxidants”. En: *Archives of Biochemistry and Biophysics* (1995). ISSN: 10960384.
- Salmon, J. “Interactions between yeast, oxygen and polyphenols during alcoholic fermentations: Practical implications”. En: *LWT - Food Science and Technology* 39.9 (2006), págs. 959-965. ISSN: 00236438.

- Salmon, J., C. Fornairon-Bonnefond y J. Mazauric. "Interactions between wine lees and polyphenols: Influence on oxygen consumption capacity during simulation of wine aging". En: *Journal of Food Science* 67.5 (2002), págs. 1604-1609. ISSN: 00221147.
- Scalbert, A. y G. Williamson. "Dietary intake and bioavailability of polyphenols." En: *The Journal of nutrition* (2000). ISSN: 0022-3166.
- Schmidtke, L., A. Clark y G. Scollary. "Micro-oxygenation of red wine: techniques, applications, and outcomes." En: *Critical reviews in food science and nutrition* 51.2 (2011), págs. 115-31. ISSN: 1549-7852.
- Schneider, V. "Must hyperoxidation: A review". En: *American Journal of Enology and Viticulture* 49.1 (1998), págs. 65-73. ISSN: 00029254.
- Shahidi, F. y M. Naczk. *Phenolics in food and nutraceuticals*. 2003.
- Silva, A. y M. Lambri. "Oxygen measures and consumption in must and wine". En: *Analytica Chimica Acta* 563.1-2 (2006), págs. 391-395. ISSN: 00032670.
- Singleton, V. "Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: observations and practical implications". En: *American Journal of Enology and Viticulture* 38.1 (1987), págs. 69-77.
- Slinkard, K. y V. Singleton. "Total phenol analysis: automation and comparison with manual methods". En: *American journal of enology and viticulture* 28.1 (1977), págs. 49-55.
- Soleas, G., E. Diamandis y D. Goldberg. "Wine as a biological fluid: History, production, and role in disease prevention". En: *Journal of Clinical Laboratory Analysis* 11.5 (1997), págs. 287-313. ISSN: 0887-8013.
- Vanderhaegen, B. y col. "The chemistry of beer aging—a critical review". En: *Food Chemistry* 95.3 (2006), págs. 357-381.
- Waterhouse, A. y V. F. Laurie. "Oxidation of wine phenolics: A critical evaluation and hypotheses". En: *American Journal of Enology and Viticulture* 57.3 (2006), págs. 306-313. ISSN: 00029254.

Wiese, C. y G. Schwedt. "Strategy for copper speciation in white wine by differential pulse anodic stripping voltammetry, potentiometry with an ion-selective electrode and kinetic photometric determination". En: *Fresenius' journal of analytical chemistry* 358 (1997), págs. 718-722.

## Capítulo 2

# Monitoreo del proceso de microoxigenación de vinos Cabernet Sauvignon a través de indicadores químicos

### 2.1. Resumen

Es conocida la importancia de monitorear constantemente la evolución del vino durante la MOX. De entre todos los parámetros a medir, algunos de los más importantes son el acetaldehído (ACH), el  $\text{SO}_2$  y el oxígeno disuelto (OD). La formación de ACH es considerada de importancia para medir y evaluar la oxidación. Esto se debe al hecho de que el etanol es el compuesto orgánico más abundante en el vino y el producto primario de su oxidación es el ACH, que a su vez participa en reacciones entre antocianos y flavanoles formando oligómeros unidos por puente etilo. Debido a esto, es importante la medición del ACH durante la MOX. Durante la MOX, en presencia de  $\text{SO}_2$ , ciertos mecanismos competitivos entre sí van a

impactar en la producción de acetaldehído y como consecuencia, también en las reacciones de condensación de los polifenoles. El peróxido de hidrógeno generado por la reducción de oxígeno puede ser secuestrado por el bisulfito para formar sulfato o bien oxidar el etanol a acetaldehído. De esta manera, la producción y disponibilidad del ACH para participar en las reacciones fenólicas se va a reducir en presencia de  $\text{SO}_2$ . La dosis de microoxigenación debe cuidadosamente ser manejada a fin de lograr los beneficios de la MOX. Debido a esto es necesario técnicas para medir el oxígeno disuelto y de esta manera controlar el proceso. Con el fin de evaluar el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML sobre estos parámetros se realizaron dos ensayos con uvas de Oakville, California, USA durante la temporada 2013 y 2014. Los vinos terminados se dividieron en tanques de fermentación de 200 L cada uno para realizar la oxigenación previa a la FML. Tres tanques recibieron oxígeno a razón de 20 mg  $\text{O}_2/\text{L}/\text{mes}$ , tres con una dosis de 40 mg  $\text{O}_2/\text{L}/\text{mes}$  y tres tanques se mantuvieron sin oxígeno. Para el caso de los vinos 2014, no se utilizó la dosis de 40 mg  $\text{O}_2/\text{L}/\text{mes}$ . Finalizada la FML, los vinos se filtraron con una membrana esterilizante y se dividieron para los tratamientos MOX post-MLF. Las tasas de adición de oxígeno fueron de 0, 4,5 y 9 mg  $\text{O}_2/\text{L}/\text{mes}$  en un diseño experimental de parcelas divididas. El presente trabajo estudia la evolución del ACH,  $\text{SO}_2$  y OD en vinos que han recibido distintas combinaciones y dosis de MOX pre-FML y post-FML. Los resultados muestran que no se encontró aumento de ACH. Hubo una disminución del  $\text{SO}_2$  durante la MOX post-FML. Aquellos vinos que recibieron las mayores dosis pre-FML y post-FML fueron los que más disminución tuvieron. El OD aumentó durante la MOX pre-FML en los vinos microoxigenados. Durante la post-FML MOX hubo un gran incremento sólo en aquellos vinos que recibieron pre-FML y post-MFL en las mayores dosis. Estos resultados de la evolución del OD no fueron los esperados e indican que podrían haber más factores interactuando.

## 2.2. Introducción

Es conocida la importancia de monitorear constantemente la evolución del vino durante la MOX. Se puede dividir el monitoreo en básico, intermedio y especializado (Gomez-Plaza y Cano López 2011). El monitoreo básico incluye la medición del  $\text{SO}_2$ , la temperatura, la degustación y la ocurrencia o no de la fermentación maloláctica. El monitoreo intermedio incluye la medición del oxígeno disuelto (OD), la acidez volátil y la turbidez. Finalmente el monitoreo especializado incluye las mediciones de acetaldehído, color y compuestos fenólicos. En este capítulo nos centraremos en la medición del ACH, el  $\text{SO}_2$  y el OD.

Las quinonas y el ACH son los dos principales productos de la oxidación del vino. Debido a la inestabilidad de las quinonas (Es-Safi y col. 1999; Timberlake y Bridle 1976), la formación de ACH es considerada una sustancia importante para medir y evaluar la oxidación. Esto se debe al hecho de que el etanol es el compuesto orgánico más abundante en el vino y el producto primario de su oxidación es el ACH, que a su vez participa en reacciones entre antocianos y flavanoles formando oligómeros unidos por puente etilo. El ACH tiene un aroma distintivo y su formación puede ser muy útil para monitorear la MOX (Schmidtke y col. 2011). Debido a que las dosis de adición de oxígeno durante la MOX post-FML son pequeñas y debido a la presencia del  $\text{SO}_2$ , los niveles de ACH que se forman en el vino deberían normalmente ser menores al umbral de detección sensorial (Carlton y col. 2007). La evaluación sensorial del ACH durante la MOX tiene un valor limitado. Esto se debe a que las evaluaciones de paneles sensoriales sugieren que la detección de ACH se retrasa a la adición de oxígeno entre 3 y 5 días (Zoecklein y col. 2003) y esta duración depende de la estructura del vino. La falta de fiabilidad de los paneles sensoriales para detectar el acetaldehído también puede atribuirse a los efectos de enmascaramiento de los vinos con mucho concentración (Loch 2002) y a la amplia gama de umbrales sensoriales del ACH, que van de 40 a 100 mg/L (Carlton

y col. 2007).

Carlton y col. (2007) desarrolló un método para cuantificar ACH en muestras de vino usando micro-extracción de fase sólida y cromatografía gaseosa. El método fue utilizado para monitorear ACH en vinos de la variedad Merlot sometidos a MOX. En su trabajo los niveles de ACH permanecen constante por varias semanas hasta que empiezan a incrementarse a nivel de 1 ppm/día. Por otro lado, un estudio reciente (Ji y col. 2020) muestra que la producción de acetaldehído estaría ligado a la presencia de levaduras. Ji y col. (2020) realizó un experimento de vinos con MOX y la población de levaduras resurgió cuando bajó el nivel de  $\text{SO}_2$ . Esto estuvo correlacionado a un rápido incremento del consumo de oxígeno y de producción de ACH. Este estudio resalta que la producción de ACH se debe al metabolismo de las levaduras y sugiere que la síntesis química de ACH tendría menor importancia. De esta manera la producción de ACH aumenta cuando el vino no fue previamente filtrado.

El  $\text{SO}_2$  existe en el vino en equilibrio con sus formas molecular, bisulfito y sulfito. Sin embargo el bisulfito es la forma predominante al pH del vino. Su principal rol es secuestrar al peróxido de hidrógeno pero también puede tener otras reacciones con los compuestos carbonilos como el acetaldehído y las quinonas (Danilewicz 2007). Durante la MOX, en presencia de  $\text{SO}_2$ , ciertos mecanismos competitivos entre sí van a impactar en la producción de acetaldehído y como consecuencia, también en las reacciones de condensación de los polifenoles. El peróxido de hidrógeno generado por la reducción de oxígeno puede ser secuestrado por el bisulfito para formar sulfato o bien oxidar el etanol a acetaldehído. La formación de sulfato va a depender de la concentración de bisulfito y va a provocar una pérdida en el  $\text{SO}_2$  total, mientras que la formación del acetaldehído va a depender de la composición de iones metálicos del vino (Clark y Scollary 2006). Incluso con altos niveles de  $\text{SO}_2$ , la formación de ACH aún puede ocurrir como ha sido demostrado en vinos modelos (Wildenradt y Singleton 1974). Durante la MOX, se desconoce si el bisulfito se

agotará debido a que se transforma en sulfato y de esta manera potenciará la producción de acetaldehído. El destino de ACH va a estar determinado por su reacción con flavonoides o con el bisulfito. Se espera que la formación de aductos acetaldehído-bisulfito predomine incluso con niveles bajos de bisulfito durante la MOX, ya que esta reacción es más rápida (Es-Safi y col. 1999). El ACH forma uniones más fuertes con el bisulfito que con los antocianos. De esta manera, la producción y disponibilidad del ACH para participar en las reacciones fenólicas se va a reducir en presencia de  $\text{SO}_2$ . Debido a esto, la disminución del  $\text{SO}_2$  por el peróxido de hidrógeno va a permitir la disociación de la unión ACH/bisulfito, liberando ACH que puede participar en las reacciones de condensación. Diversos experimentos de MOX han confirmado las pérdidas del  $\text{SO}_2$  libre y total y un retraso en la formación de pigmentos hasta que los niveles de  $\text{SO}_2$  caen a 10 y 40 mg/l respectivamente (Tao y col. 2007). Los resultados de Tao y col. (2007) muestran que la aplicación de MOX luego de añadir  $\text{SO}_2$  lleva a menor cantidad de reacciones de polimerización y más lentas. Otro experimento de Dykes (2008) confirma estos resultados.

La dosis de microoxigenación debe cuidadosamente ser manejada a fin de lograr los beneficios de la MOX. Debido a esto es necesario técnicas para medir el oxígeno disuelto y de esta manera controlar el proceso. El oxígeno disuelto en el vino reacciona con los componentes del vino y disminuye a niveles menores a 10  $\mu\text{g/L}$ . Las micro-adiciones de oxígeno tratando de alcanzar ciertos niveles de OD requieren un conocimiento rápido y preciso de los niveles de DO en el vino en cualquier momento. EL OD ha sido medido tradicionalmente con el sistema electroquímico basado en los electrodos de Clark. Estos sistemas no son lo suficiente sensitivos y por otro lado son destructivos del oxígeno ya que lo utilizan para realizar la medición. También este tipo de sistema tiene el inconveniente que para realizar la medición necesita que el vino esté en movimiento lo que dificulta la medición (Nevares y Álamo 2008). Otras alternativas pueden ser encontradas en el mercado, todos ellos basados en el principio de la extinción dinámica de la luminiscencia

de los sistemas fotoluminiscentes con distintos tipos de sensores (Hartmann y col. 1995; Xu y col. 1994).

Los compuestos fenólicos son su principal sustrato del oxígeno en el vino (Singleton 1987) y pueden considerarse un factor importante para la predicción del consumo de oxígeno. El consumo de oxígeno es mayor en vinos tintos que en vinos blancos debido a los compuestos fenólicos (Danilewicz 2016). Sin embargo en una investigación, los compuestos fenólicos fueron correlacionados negativamente con el consumo de oxígeno en 15 botellas de vino (Ferreira y col. 2015). El oxígeno es importante para asegurar la viabilidad de las levaduras durante la fermentación alcohólica y añadir oxígeno durante la fermentación puede promover el crecimiento de levaduras como así también conferirles mayor resistencia al alcohol.

Es sabido que las levaduras pueden ser estimuladas por la adición oxígeno y pueden consumir oxígeno a través de diversos metabolismos como la respiración aeróbica, metabolismo de lípidos, iones metálicos y síntesis de ácidos grasos (Rosenfeld y Beauvoit 2003). Es posible que levaduras latentes provenientes de la fermentación alcohólica puedan sobrevivir y activarse en presencia de oxígeno. Este proceso sería similar al que ocurre en los vinos criados en borras. Estos vinos consumen oxígeno rápidamente en presencia de levaduras no viables que compiten con los fenoles ralentizando el proceso de crianza (Salmon 2006). Después de la FML hay microorganismos latentes pero biológicamente activos que pueden crecer cuando se agregan cantidades controladas de oxígeno (Saenz-Navajas y col. 2018). Ha sido reportado la re-aparición de levaduras *Saccharomyces cerevisiae* que modulan el consumo de oxígeno e incrementan los niveles de ACH (Saenz-Navajas y col. 2018).

Si bien, hay trabajos que han medido el ACH, SO<sub>2</sub> y OD durante la MOX, no hay ninguno que siga la evolución estas mediciones en vinos filtrados que han recibido MOX pre-FML y post-FML en diferentes dosis y combinaciones. El objetivo del presente capítulo es evaluar el efecto de al pre-FML MOX y post-FML MOX, en diferentes dosis y combinaciones, en la evolución del ACH, SO<sub>2</sub> y OD.

## 2.3. Materiales y métodos

### 2.3.1. Vinificación y tratamientos

Uvas de *Vitis vinifera L.* cv. Cabernet Sauvignon, cultivada en Oakville del Valle de Napa, California (USA) fueron cosechadas en septiembre de 2013 y 2014 respectivamente y recibidas por la UC Davis Teaching and Research Winery (Davis, CA, USA). En el momento de la recepción las uvas fueron , despalladas, trituradas y distribuidas en depósitos de acero inoxidable. Dichos depósitos se enfriaron a 10 °C durante 24 hs tras la adición de 50 mg/L de dióxido de azufre. Luego de un día en frío, el mosto de uva se calentó a 25 °C y se inoculó con *S. cerevisiae* D254 (Lallemand, Ontario, Canadá) con una dosis 30 g/hL. La concentración inicial de nitrógeno fácilmente asimilable por la levadura (YAN) fue de 90 mg/L. Con un objetivo de 250 mg/L de YAN, la dosis se dividió con 75 % de Fermaid K (Lallemand, Montreal, QC, Canadá) al inicio de la fermentación y el 25 % restante en forma de fosfato di-amónico (DAP) a 1/3 del agotamiento de los azúcares. Durante la fermentación alcohólica, el volumen de mosto se remontó dos veces al día. La fermentación alcohólica se completó al cabo de siete días, tras los cuales se trasvasó el vino a un depósito de acero inoxidable para mezclar el vino de ambos depósitos. Tras la mezcla, el vino se dividió en tanques de fermentación de 200 L cada uno para realizar la oxigenación previa a la FML. En todos los tanques se utilizó nitrógeno antes del llenado para mantener la concentración de oxígeno disuelto (OD) lo más baja posible. Para la MOX pre-FML, tres tanques recibieron oxígeno a razón de 20 mg O<sub>2</sub>/L/mes, tres con una dosis de 40 mg O<sub>2</sub>/L/mes y los otros tres tanques se mantuvieron sin oxígeno. Para el caso de los vinos de la vendimia 2014, no se utilizó la dosis de 40 mg O<sub>2</sub>/L/mes debido a la menor concentración de polifenoles del vino de dicha vendimia y a, que como se verá en la capítulo siguiente, los tratamientos 40pre presentaron un exceso de polimerización. La duración de la MOX pre-FML fue de 30 días. Durante este tiempo, se controló

que no empezara la FML midiendo la concentración de ácido málico con un kit del sistema L -Malic Acid, (cat no. 984311) utilizando un analizador fotométrico automatizado Gallery (Thermo Scientific, Boston, MA, USA). Una vez finalizado el periodo de MOX pre-MLF, se inocularon los vinos con *Oenococcus oeni* cepa comercial VINIFLORA OENOS (Christian Hansen, Inc., Milwaukee, WI, USA) de acuerdo con los protocolos del fabricante. col. La FML se llevó a cabo a 25 °C . Antes de post-FML MOX, los vinos se filtraron con una membrana esterilizante de 0,45  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro. Tras el blanqueo con nitrógeno, cada depósito se dividió en treinta contenedores de acero inoxidable de 28L para los tratamientos MOX post-MLF. Las tasas de adición de oxígeno fueron de 0, 4,5 y 9 mg  $\text{O}_2$  /L/mes en un diseño experimental de parcelas divididas. Las figuras 2.2 y 2.2 muestra los diseños experimentales para la vendimia 2013 y 2014 respectivamente.

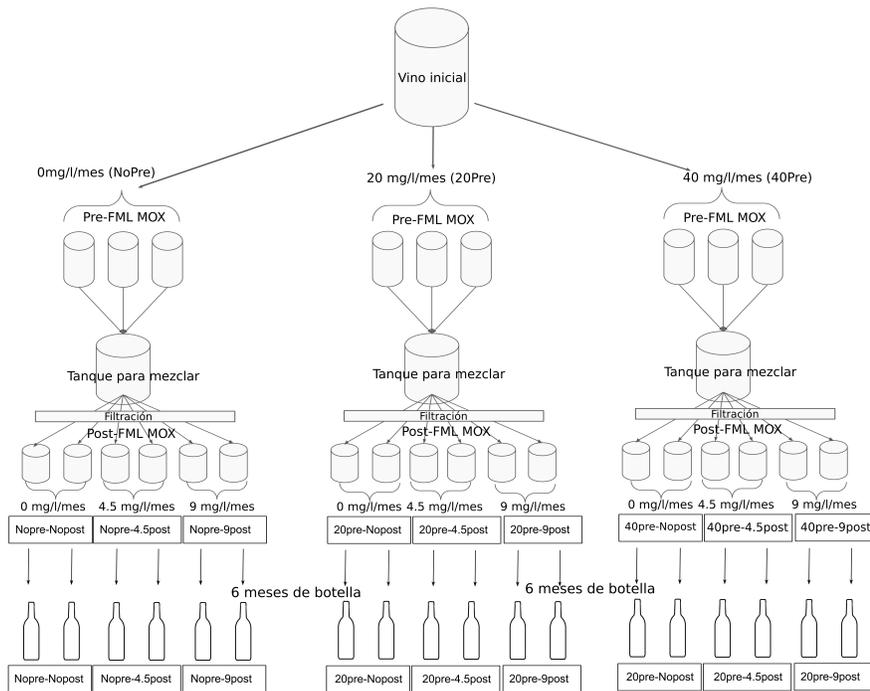


Figura 2.1: Diseño experimental y tratamientos de MOX para vinos Cabernet Sauvignon cosecha 2014 (Oakville, CA, USA)

La MOX post-MLF se realizó durante cuatro meses y durante este periodo los

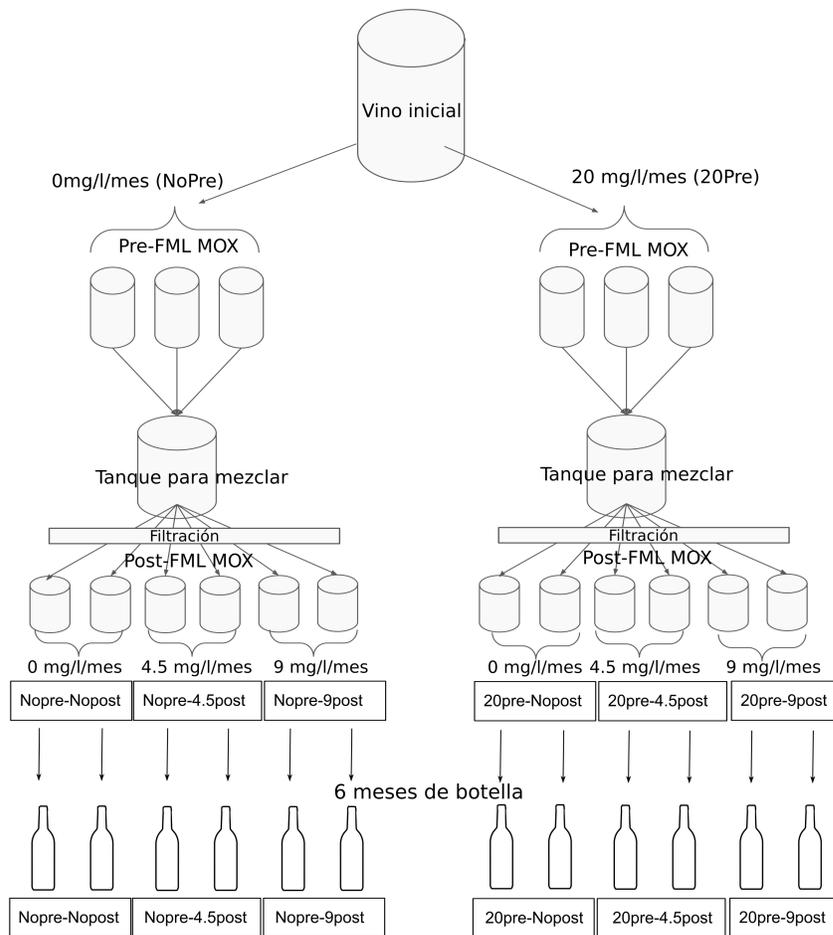


Figura 2.2: Diseño experimental y tratamientos de MOX para vinos Cabernet Sauvignon cosecha 2013 (Oakville, CA, USA)

tratamientos se aplicaron por duplicado. Durante ambos períodos de MOX, se administró oxígeno utilizando un sistema Enartis Micro-Ox 15 (Enartis Vinquiry, Windsor, CA, USA). Todos los tanques de acero inoxidable estaban equipados con conexiones MOX, puertos de muestreo y tubos de vidrio con puntos sensores (Fig. 2.3) para medir el oxígeno disuelto mediante la tecnología de luminiscencia. Todos los tanques se mantuvieron en una sala con temperatura controlada a  $19 \pm 0,1$  °C. El embotellado se realizó a temperatura ambiente ( $20 \pm 1$  °C) utilizando botellas de 750 mL selladas con tapones de rosca (Stelvin Saranex Liner, Amcor, Zurich, Suiza) y se almacenaron a 15 °C y 60% de humedad relativa.

### **2.3.2. Muestreo**

Los tanques correspondientes a cada unidad experimental contaban con un punto de entrada (puerto de muestreo) en la tapa (Fig. 2.3), mediante el cual se realizó la toma de muestras a través de un tubo de acero inoxidable (Agilent Technologies Inc, New Castle, DE, USA). Para ello, se empleó una jeringa esterilizada que se llenaba con nitrógeno y se inyectaba en el vino. Una vez vacía, se extraía la muestra de vino. Inmediatamente después de cada muestreo, las alícuotas de vino (15 mL) se almacenaron en frío ( $- 20$  °C) hasta el momento de análisis. Para la determinación de compuestos fenólicos en los vinos, se tomaron muestras del vino inicial, al finalizar la MOX pre-MLF, al final de la MOX post MLF, y a los 6 meses después del embotellado. Para el seguimiento del  $\text{SO}_2$ , se tomaron muestras semanalmente. Finalmente, para la cuantificación de ACH, durante los primeros 90 días del estudio, se tomaron muestras cada 30 días. Después de cumplido ese tiempo (90 días), se tomaron muestras cada 15 días.

### **2.3.3. Parámetros analíticos generales**

Los parámetros analíticos generales de los vinos se muestran en la Tabla 2.1. Estos fueron determinados como indica la organización internacional de la vid y el vino

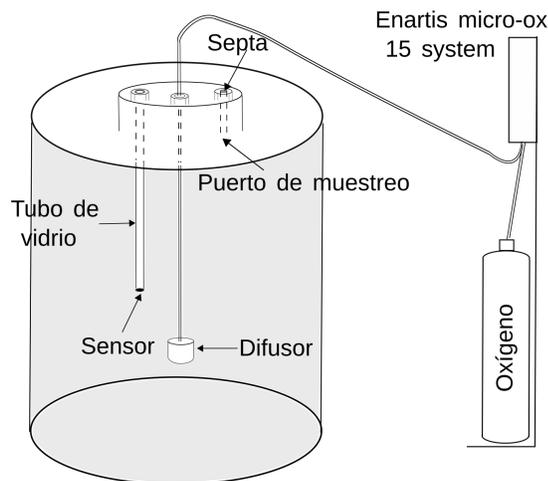


Figura 2.3: Sistema experimental de suministro y medición de oxígeno (MOX), y puerto de muestreo de vino

Tabla 2.1: Parámetros analíticos generales de vinos Carbenet Sauvignon de diferentes vendimias

Vino	Alcohol (% V/V)	Acidez total (g/L)	Acidez volátil (g/L)	pH
Oakville 2013	15.16	6.09	0.42	3.64
Oakville 2014	14.25	7.40	0.45	3.50

(OIV 2001) usando un ALPHA FT-IR Wine Analyzer (Bruker Optics, Ettlingen, Germany), y un Alcozyzer Wine (Anton-Paar GmbH, Graz, Austria).

#### 2.3.4. Mediciones de oxígeno

El oxígeno disuelto (OD) se midió por oxoluminiscencia utilizando un analizador de oxígeno Nomasense (Nomacorc SA, Thimister Clermont, Bélgica). Para realizar las mediciones, se pasó un tubo de vidrio transparente a través de un accesorio sellado en la instalación de muestreo (Fig. 2.3). Un sensor PreSens PST3 (Nomacorc LLC, Zebulon, NC, EE.UU.) se fijó en el extremo aplanado del tubo. La colocación del tubo en el dispositivo de muestreo se ajustó para que el sensor estuviera aproximadamente en el centro del tanque. Se utilizó un medidor de oxígeno de fibra

óptica Nomasense (FIBOX 3LCD trace V7, Zebulon, NC, USA) que se insertó en el tubo de vidrio para todas las mediciones de DO. Este mecanismo de muestreo permitió que todos los tanques permanecieran sellados. En todas las unidades experimentales, las mediciones de OD se realizaron cada dos días.

### **2.3.5. Mediciones de acetaldehído por HPLC**

Para realizar la determinación de acetaldehído (ACH), se utilizó el método propuesto por Han y col. (2015). Para ello, se tomaron 100  $\mu\text{L}$  de vino y se colocaron en un vial de 2 mL color ámbar. Se adicionaron 20  $\mu\text{L}$  de una solución de anhídrido sulfuroso (1120 mg/L), 20  $\mu\text{L}$  de ácido sulfúrico concentrado, y se procedió a la homogeneización. Finalmente, se añadieron 140  $\mu\text{L}$  de una solución de 2,4-dinitrofenilhidrazina (8 g/L) como derivatizante, y el vial se mantuvo a 65 °C durante 15 minutos, enfriando luego a temperatura ambiente antes de su inyección en un sistema HPLC Agilent 1260 (Agilent Technologies, CA, USA), equipado con un automuestreador de temperatura controlada, horno de columna y detector de arreglo de diodos. Las separaciones cromatográficas se realizaron en una columna Agilent Zorbax Rapid Resolution HT SB-C18 (100  $\times$  4,6 mm, 1,8 $\mu\text{m}$ ) utilizando un gradiente lineal de 0,5 % de ácido fórmico en agua (fase móvil A) y acetonitrilo (fase móvil B). El gradiente utilizado fue el siguiente: 65 a 40 % A y 35 a 60 % B (8 min), 40 a 10 % A y 60 a 90 % B (13 min), 10 a 5 % A y 90 a 95 % B (15 min, retención 2 min), 5 a 65 % A y 95 a 35 % B (17 min, retención 4 min). La detección se realizó de 210 a 600 nm, y la cuantificación se llevó a cabo mediante mediciones del área del pico a 365 nm, utilizando una curva de calibración externa con soluciones de acetaldehído derivatizado. La adquisición, el análisis de datos y la integración de los picos se realizaron con el paquete de software Agilent Chemstation (B.04.03).

### **2.3.6. Mediciones de anhídrido sulfuroso**

La concentración de SO<sub>2</sub> libre y total en los vinos se cuantificó con el autotitulado DL50 (Mettler Toledo, Columbus, OH, USA). El SO<sub>2</sub> libre y total se midió utilizando una versión modificada del método Ripper de redox con yodo (Ripper 1892), con un límite de detección de 10 mg/L para el SO<sub>2</sub> libre.

## **2.4. Resultados y discusión**

### **2.4.1. Evolución del contenido de acetaldehído en los vinos sometidos a microoxigenación**

La Fig. 2.4 muestra la evolución del acetaldehído para los vinos de (Oakville, USA) de las vendimias 2013 (Fig. 2.4A) y 2014 (Fig. 2.4B), durante la MOX post-FML. En los vinos del año 2013 no se observó ningún incremento en los niveles de ACH de acuerdo a lo citado por Carlton y col. (2007). Estos autores observaron niveles de ACH inferiores a 5 mg/L, en vinos Merlot con MOX, hasta aproximadamente el día 100 de tratamiento, a partir del cual comenzó a incrementarse hasta alcanzar 30 mg/L. En nuestro trabajo, los valores oscilaron entre 1 mg/L y 10 mg/L para los vinos 2013, no diferenciándose claramente ningún patrón entre los tratamientos. En los vinos 2014, los niveles iniciales de ACH fueron de 10 mg/L, observándose una tendencia de incremento ( $p < 0.1$ ) hasta 20 mg/L en aquellos con MOX pre-FML, pero sin diferencias significativas entre los tratamientos aplicados. Esto podría deberse a la gran variabilidad existente entre las muestras analizadas.

Las diferencias obtenidas en los valores de ACH entre los vinos de ambas temporadas podría deberse especialmente a la concentración fenólica de los mismos, cuyos niveles fueron superiores en 2013 (capítulo 3), regulando la oxidación y limitando la producción de este metabolito. Picariello y col. (2017) demostraron que la tasa de oxidación química depende de los fenoles reactivos presentes en el vino. De modo

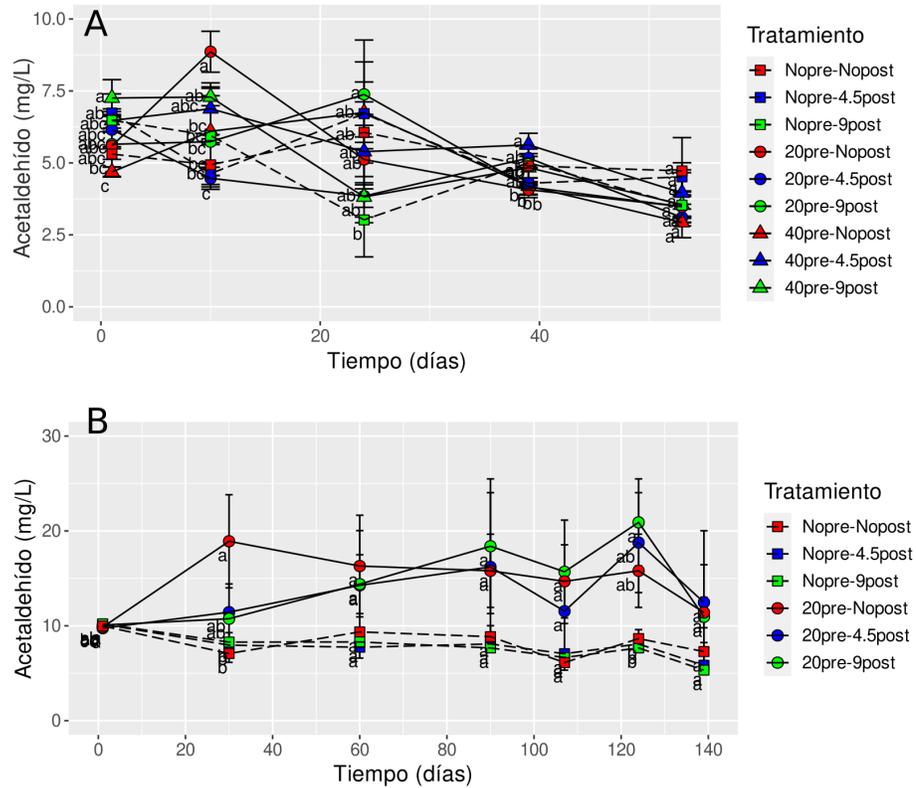


Figura 2.4: Evolución del acetaldehído, durante la MOX postFML, en vinos tratados con diferentes niveles de MOX post-FML (0 mg O<sub>2</sub> /L/mes, 4.5 mg, O<sub>2</sub>/L/mes y 9 mg O<sub>2</sub>/L/mes) con y sin MOX pre-MLF (20 mg O<sub>2</sub>/L/mes, 40 mg O<sub>2</sub>/L/mes). (A) Vinos Cabernet Sauvignon de Oakville, cosecha 2013. (B) Vinos Cabernet Sauvignon de Oakville, cosecha 2014. Letras diferentes entre tratamientos indican diferencia significativa ( $p < 0.05$  para Fig. A y  $p < 0.1$  para Fig. B) detectada para la mínima diferencia significativa del test de Fisher. Barras de error indican el error estándar.

complementario, en ningún caso (Figura 2.4) la concentración de ACH alcanzó el umbral de detección sensorial, establecido entre establecido entre 40 y 100 mg/L para vinos tintos (Carlton y col. 2007).

Un estudio reciente (Ji y col. 2020) mostró que la producción de acetaldehído estaría vinculada al metabolismo de levaduras y, por consiguiente, si el vino es filtrado de manera esterilizante previamente a la aplicación de MOX, no se generaría un incremento de este compuesto. En nuestra investigación, en ambas vendimias los vinos fueron filtrados, una vez que finalizó la FML. En concordancia con Ji y col. (2020), no se encontró incremento en los niveles de ACH. Si bien en la vendimia 2014 hubo un incremento para los vinos que recibieron MOX pre-FML, los valores cuantificados fueron inferiores a los reportados en estudios previos (Gambutí y col. 2015; Han y col. 2017; Ji y col. 2020).

No es posible contrastar el trabajo Ji y col. (2020) con el de Carlton y col. (2007), dado que en este último no se especifica si los vinos fueron filtrados o no. Por otro lado, el trabajo de Ji y col. (2020) se contrapone al trabajo de Gambuti y col. (2015), en el cual se aplicó MOX a vinos Cabernet Sauvignon que fueron previamente filtrados. Gambuti y col. (2015) observaron un aumento de ACH durante este tratamiento, alcanzando niveles cercanos a 35 mg/L.

#### **2.4.2. Evolución del contenido de anhídrido sulfuroso en los vinos sometidos a microoxigenación**

La Figura 2.5 muestra la evolución del anhídrido sulfuroso para los vinos Cabernet sauvignon (Oakville, USA) de las vendimias 2013 (Fig. 2.5 A) y 2014 (Fig. 2.5 B), durante la MOX post-FML. En la primera temporada (2013), se observó una disminución de  $\text{SO}_2$  en los vinos para todos los tratamientos aplicados. Esta caída fue más pronunciada a partir del día 40, principalmente para los tratamientos 40pre-4.5post y 40pre-9post (Fig. 2.5 A). Estos tratamientos se diferenciaron significativamente de aquellos que no recibieron MOX pre-FML. En el caso de

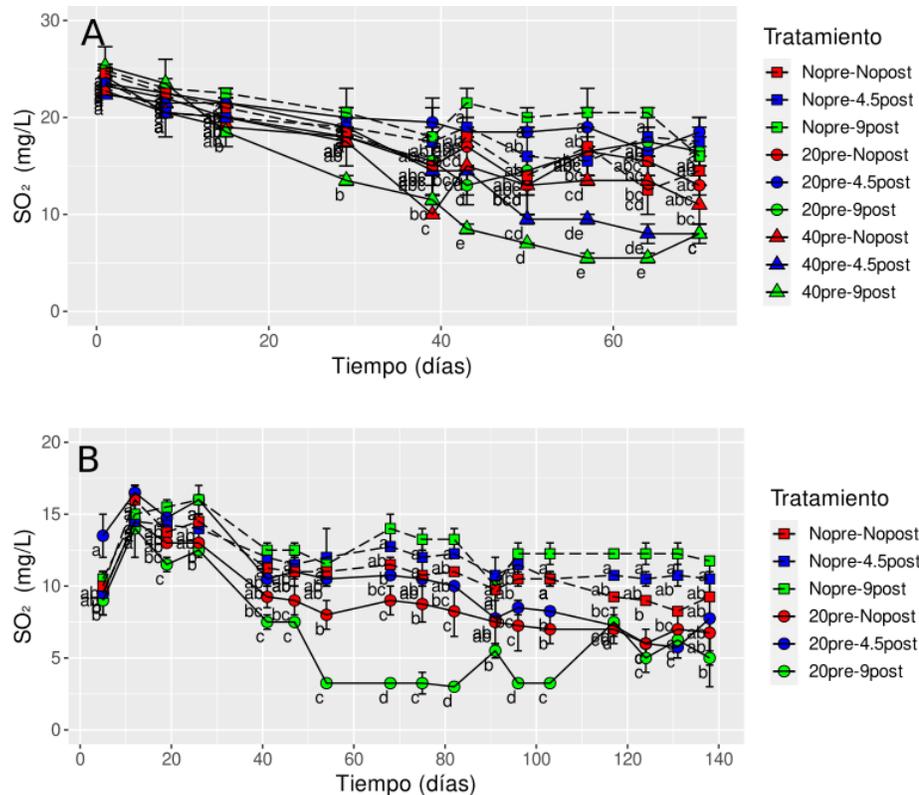


Figura 2.5: Evolución del anhídrido sulfuroso libre en vinos tratados con diferentes niveles de MOX post-FML (0 mg O<sub>2</sub> /L/mes, 4.5 mg, O<sub>2</sub>/L/mes y 9 mg O<sub>2</sub>/L/mes) con y sin MOX pre-MLF (20 mg O<sub>2</sub>/L/mes, 40 mg O<sub>2</sub>/L/mes). (A) Vinos Cabernet Sauvignon (Oakville, USA), cosecha 2013.(B) Vinos Cabernet Sauvignon (Oakville, USA) cosecha 2014. Letras diferentes entre tratamientos indican diferencia significativa ( $p < 0.05$ ) detectada para la mínima diferencia significativa del test de Fisher. Barras de error indican el error estándar.

los vinos 2014 (Fig. 2.5B), los niveles de SO<sub>2</sub> se incrementaron hasta el día 5. Desde el día 5 en adelante, todos los tratamientos experimentaron una disminución en los niveles de SO<sub>2</sub>. Desde el día 54 al 103, una reducción significativa del SO<sub>2</sub> fue encontrada en el tratamiento 20pre-9post. Desde el día 103 en adelante, estas diferencias fueron menos marcadas. Esta reducción en los niveles de SO<sub>2</sub> es consistente con otros trabajos publicados (Fell y col. 2007; Tao y col. 2007). Las menores concentraciones de SO<sub>2</sub> en los vinos que recibieron MOX pre-FML puede ser explicado por los niveles de ACH. Vinos con bajos niveles de SO<sub>2</sub>, fueron los que mayores niveles de ACH tuvieron. Las menores concentraciones de SO<sub>2</sub> en los vinos que recibieron MOX pre-MLF se fundamenta en la acción del SO<sub>2</sub> como agente secuestrante del peróxido de hidrógeno generado durante este tratamiento (Danilewicz 2007).

### **2.4.3. Evolución del contenido de oxígeno disuelto en los vinos sometidos a microoxigenación**

La Figura Fig. 2.6 muestra la evolución del oxígeno disuelto (OD) para los vinos Cabernet sauvignon (Oakville, USA) de las vendimias 2013 (Fig. 2.6A) y 2014 (Fig. 2.6B), durante la MOX pre-FML. En la primera temporada (Fig. 2.6A), se observó un claro incremento de OD en los tratamientos 20pre y 40pre, diferenciándose significativamente del tratamiento Nopre. El tratamiento 40pre sobrepasó los 1000  $\mu\text{g/L}$  luego de 30 días de pre-FML MOX. El tratamiento 20pre llegó a valores cercanos a 500  $\mu\text{g/L}$ , mientras que el vino que no recibió pre-FML MOX se mantuvo constante alrededor de los 100  $\mu\text{g/L}$ . En el ensayo realizado en 2014 (Fig. 2.6B), el OD en vinos con MOX aumentó gradualmente hasta valores comprendidos entre 200  $\mu\text{g/L}$  y 300  $\mu\text{g/L}$  en todos los vinos, en tanto los vinos Nopre alcanzaron niveles de OD cercanos a 100  $\mu\text{g/L}$ . Cabe destacar que desde el día 10 en adelante no existieron diferencias significativas entre los tratamientos, debido probablemente a la gran variabilidad observada en las mediciones realizadas. Similares resultados

obtuvo Durner y col. (2010) al aplicar pre-FML MOX sobre la variedad Pinot noir. Dichos autores aplicaron dosis de 20  $\mu\text{g}/\text{L}$  y 100  $\mu\text{g}/\text{L}$  antes de la FML, obteniendo diferencias entre dichos tratamientos y el control.

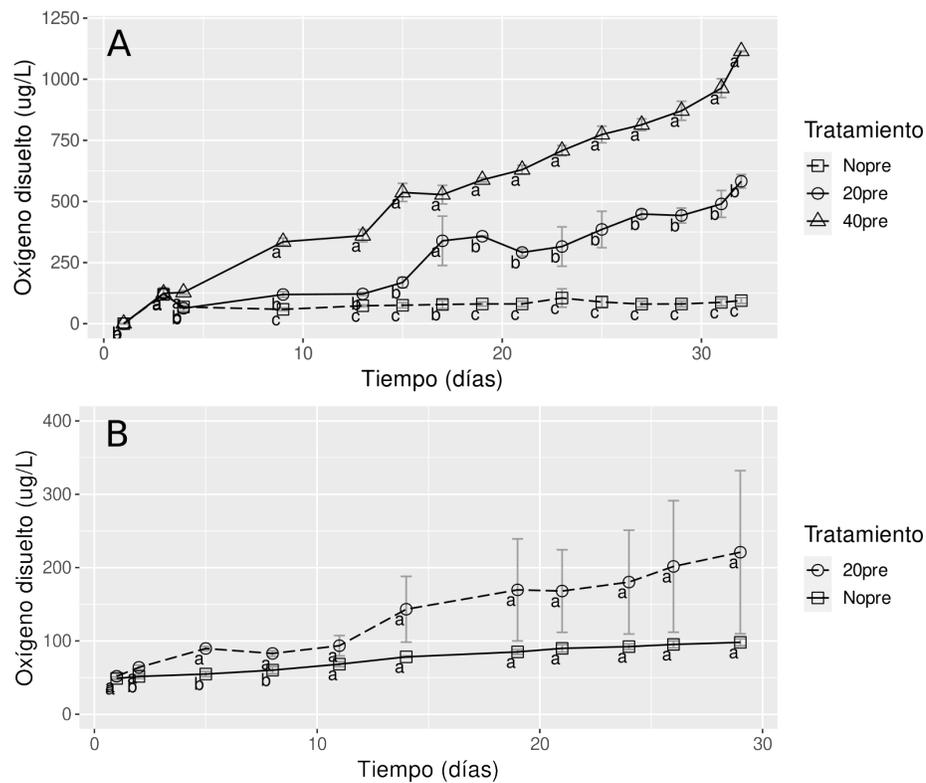


Figura 2.6: Evolución del oxígeno disuelto en vinos tratados con diferentes niveles de MOX pre-MLF (20 mg  $\text{O}_2/\text{L}/\text{mes}$ , mg 40 $\text{O}_2/\text{L}/\text{mes}$  40).(A) Vinos Cabernet Sauvignon, (Oakville, USA) cosecha 2013.(B) Vinos Cabernet Sauvignon (Oakville, USA), cosecha 2014. Letras diferentes entre tratamientos indican diferencia significativa ( $p < 0.05$ ) detectada para la mínima diferencia significativa del test de Fisher. Barras de error indican el error estándar.

Durante la MOX post-FML de los vinos 2013 Fig. 2.7A, el único tratamiento que se diferenció fue el 40pre-9post, alcanzando niveles superiores de OD ( $\pm 500 \mu\text{g}/\text{L}$ ) respecto al resto. El resto de los tratamientos tuvo valores menores a  $100 \mu\text{g}/\text{L}$  de OD. En el caso de los vinos 2014 (Fig. 2.7 B), el OD disminuyó por debajo de  $10 \mu\text{g}/\text{L}$  para todos los tratamientos excepto 20pre-9post que mostró niveles superiores durante todo el ensayo. Los resultados obtenidos fueron muy diferentes

a los reportados en estudios previos (Han y col. (2017)). Estos investigadores encontraron valores cercanos a los 2000  $\mu\text{g/L}$  en vinos filtrados y microoxigenados.

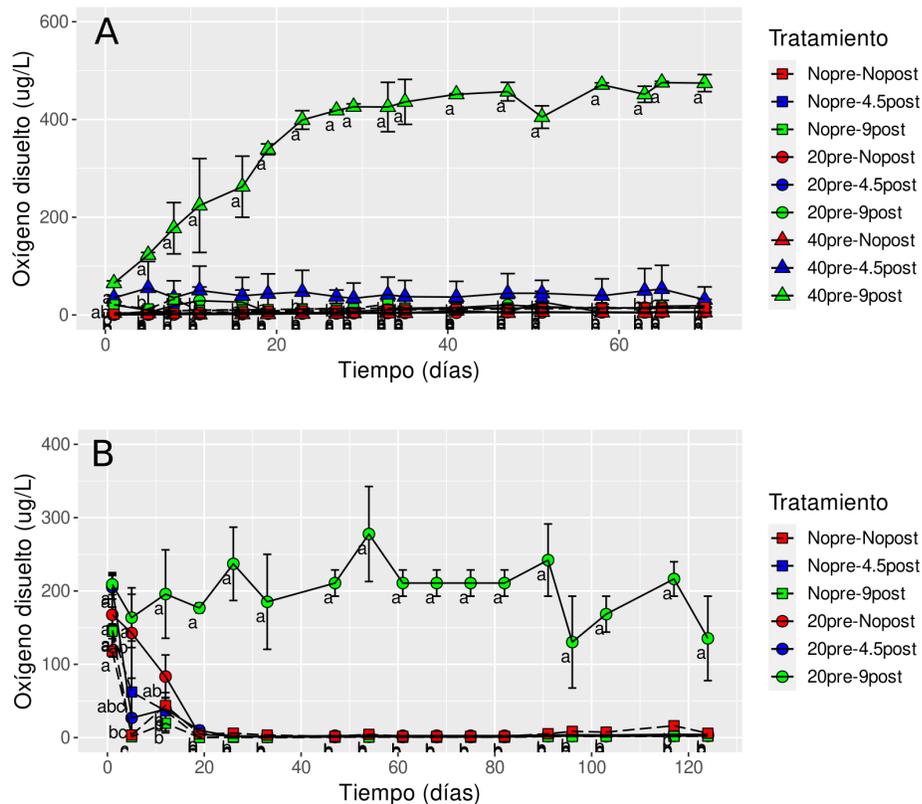


Figura 2.7: Evolución del oxígeno disuelto en vinos tratados con diferentes niveles de MOX post-FML (0 mg  $\text{O}_2$  /L/mes, 4.5 mg,  $\text{O}_2$ /L/mes and 9 mg  $\text{O}_2$ /L/mes) con y sin MOX pre-MLF (20 mg  $\text{O}_2$ /L/mes, 40 mg  $\text{O}_2$ /L/mes). (A) Vinos Cabernet Sauvignon (Oakville, USA), cosecha 2013.(B) Vinos Cabernet Sauvignon (Oakville, USA), cosecha 2014. Letras diferentes entre tratamientos indican diferencia significativa ( $p < 0.05$ ) detectada para la mínima diferencia significativa del test de Fisher. Barras de error indican el error estándar.

El comportamiento observado en la evolución del OD en los distintos tratamientos de MOX aplicados, con excepción de las mayores dosis utilizadas (40pre-9post en 2013 y 20pre-9post en 2014), fue diferente al reportado en estudios previos (Durner y col. 2010; Laurie y col. 2008). Estos autores afirmaron que la aplicación de MOX después de la FML aumenta el OD en los vinos. En nuestro trabajo, gran parte los tratamientos se comportaron de manera similar a vinos que no recibieron

microoxigenación (Castellari y col. 2004). Algunos autores encontraron que el OD en vinos Cabernet Sauvignon filtrados y microoxigenados (30 mg/L/Mes ) se incrementaba paulatinamente, en oposición con vinos sin filtrar donde el oxígeno posiblemente era consumido por las levaduras remanentes. En el presente ensayo, a pesar que los vinos Cabernet sauvignon fueron filtrados, no se observó la tendencia indicada anteriormente, revelando un consumo químico de oxígeno y no de origen metabólico (Han y col. (2017)). Por último, las diferencias observadas en la evolución del OD de los vinos de ambas vendimias podrían deberse a la concentración diferencial de compuestos fenólicos entre ellos. Picariello y col. (2017) demostraron que la tasa de oxidación química depende de los fenoles reactivos presentes en el vino.

## 2.5. Conclusión

En el presente capítulo se analizó la evolución del ACH, SO<sub>2</sub> y OD en vinos Cabernet sauvignon tratados con distintas combinaciones y dosis de MOX pre-FML y post-FML, en dos temporadas consecutivas. En términos generales, no se observó un aumento significativo de ACH como producto de la MOX, en tanto hubo una disminución del SO<sub>2</sub> en vinos con dosis elevadas de oxígeno en etapas pre- y post-FML. Por su parte, el OD aumentó durante la MOX pre-FML, y en los vinos MOX post-FML con las mayores dosis aplicadas. Los resultados obtenidos sobre la evolución del OD no fueron los esperados e indican la posible interacción con otros factores no estudiados. Por consiguiente, se requieren nuevas investigaciones que aborden la combinación de MOX pre- y post-FML en vinos de distintas variedades, filtrados y sin filtrar, para comprender el impacto de otras variables relevantes.

## 2.6. Referencias

- Carlton, W. y col. “Monitoring acetaldehyde concentrations during micro-oxygenation of red wine by headspace solid-phase microextraction with on-fiber derivatization”. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55.14 (2007), págs. 5620-5625. ISSN: 00218561.
- Castellari, M. y col. “Effects of different enological treatments on dissolved oxygen in wines”. En: *Italian Journal of Food Science* 16.3 (2004), págs. 387-396. ISSN: 11201770.
- Clark, A. y G. R. Scollary. “Medium exchange stripping potentiometry for the measurement of labile copper in white wine”. En: *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis* 18.18 (2006), págs. 1793-1799.
- Danilewicz, J. “Interaction of sulfur dioxide, polyphenols, and oxygen in a wine-model system: Central role of iron and copper”. En: *American Journal of Enology and Viticulture* 58.1 (2007), págs. 53-60. ISSN: 00029254.
- Danilewicz, J. “Fe (II): Fe (III) ratio and redox status of white wines”. En: *American Journal of Enology and Viticulture* 67.2 (2016), págs. 146-152.
- Durner, D., S. Ganss y U. Fischer. “Monitoring oxygen uptake and consumption during microoxygenation treatments before and after malolactic fermentation”. En: *American Journal of Enology and Viticulture* 61.4 (2010), págs. 465-473. ISSN: 00029254.
- Dykes, S. “The effect of dosage rate on the chemical and sensory changes occurring during micro-oxygenation of New Zealand red wine”. Tesis doct. ResearchSpace@Auckland, 2008.
- Fell, A. y col. “Electrochemical microoxidation of red wine”. En: *American Journal of Enology and Viticulture* 58.4 (2007), págs. 443-450. ISSN: 00029254.

- Ferreira, V. y col. "Oxygen consumption by red wines. Part I: consumption rates, relationship with chemical composition, and role of SO<sub>2</sub>". En: *Journal of agricultural and food chemistry* 63.51 (2015), págs. 10928-10937.
- Gambutì, A. y col. "Sulfur dioxide and glutathione alter the outcome of micro-oxygenation". En: *American Journal of Enology and Viticulture* 66.4 (2015), págs. 411-423. ISSN: 00029254.
- Gomez-Plaza, E. y M. Cano López. "A review on micro-oxygenation of red wines: Claims, benefits and the underlying chemistry". En: *Food Chemistry* 125.4 (2011), págs. 1131-1140. ISSN: 03088146.
- Han, G. y col. "A rapid, one step preparation for measuring selected free plus SO<sub>2</sub>-bound wine carbonyls by HPLC-DAD/MS". En: *Talanta* 134 (2015), págs. 596-602. ISSN: 00399140.
- Han, G. y col. "Yeast alter micro-oxygenation of wine: oxygen consumption and aldehyde production". En: *Journal of the Science of Food and Agriculture* 97.11 (2017), págs. 3847-3854.
- Hartmann, P., M. J. Leiner y M. E. Lippitsch. "Luminescence quenching behavior of an oxygen sensor based on a Ru (II) complex dissolved in polystyrene". En: *Analytical Chemistry* 67.1 (1995), págs. 88-93.
- Ji, J. y col. "Yeasts induce acetaldehyde production in wine micro-oxygenation treatments". En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 68.51 (2020), págs. 15216-15227.
- Laurie, V. F. y col. "In situ measurements of dissolved oxygen during low-level oxygenation in red wines". En: *American Journal of Enology and Viticulture* 59.2 (2008), págs. 215-219. ISSN: 00029254.
- Loch, R. "Micro-oxygenation: A large winery case study". En: *Proceedings of the Australian Society of Viticulture and Oenology Seminar*. 2002.
- Nevares, I. y M. del Álamo. "Measurement of dissolved oxygen during red wines tank aging with chips and micro-oxygenation". En: *Analytica Chimica Acta* 621.1 (2008), págs. 68-78. ISSN: 0003-2670.

- OIV, N. *Organisation Internationale de la Vigne et du Vin*. 2001.
- Picariello, L. y col. “Evolution of pigments, tannins and acetaldehyde during forced oxidation of red wine: Effect of tannins addition”. En: *LWT* 77 (2017), págs. 370-375.
- Ripper, M. “Die schweflige Säure im Weine und deren Bestimmung. (Mitteilungen aus Schmitt’s Laboratorium, [Untersuchungs-Amt, chemische Versuchsstation und hygienisches Institut] zu Wiesbaden.)” En: *Journal für praktische Chemie* 46.1 (1892), págs. 428-473.
- Rosenfeld, E. y B. Beauvoit. “Role of the non-respiratory pathways in the utilization of molecular oxygen by *Saccharomyces cerevisiae*”. En: *Yeast* 20.13 (2003), págs. 1115-1144.
- Saenz-Navajas, M.-P. y col. “Understanding microoxygenation: Effect of viable yeasts and sulfur dioxide levels on the sensory properties of a Merlot red wine”. En: *Food Research International* 108 (2018), págs. 505-515.
- Es-Safi, N.-E. y col. “Studies on the acetaldehyde-induced condensation of (-)-epicatechin and malvidin 3-O-glucoside in a model solution system”. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47.5 (1999), págs. 2096-2102.
- Salmon, J. “Interactions between yeast, oxygen and polyphenols during alcoholic fermentations: Practical implications”. En: *LWT - Food Science and Technology* 39.9 (2006), págs. 959-965. ISSN: 00236438.
- Schmidtke, L., A. Clark y G. Scollary. “Micro-oxygenation of red wine: techniques, applications, and outcomes.” En: *Critical reviews in food science and nutrition* 51.2 (2011), págs. 115-31. ISSN: 1549-7852.
- Singleton, V. “Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: observations and practical implications”. En: *American Journal of Enology and Viticulture* 38.1 (1987), págs. 69-77.
- Tao, J., S. Dykes y P. A. Kilmartin. “Effect of SO<sub>2</sub> concentration on polyphenol development during red wine micro-oxygenation”. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55.15 (2007), págs. 6104-6109. ISSN: 00218561.

- Timberlake, C. y P. Bridle. "Interactions between anthocyanins, phenolic compounds, and acetaldehyde and their significance in red wines". En: *American Journal of Enology and Viticulture* 27.3 (1976), págs. 97-105.
- Wildenradt, H. y V. Singleton. "The production of aldehydes as a result of oxidation of polyphenolic compounds and its relation to wine aging". En: *American Journal of Enology and Viticulture* 25.2 (1974), págs. 119-126.
- Xu, W. y col. "Oxygen sensors based on luminescence quenching: interactions of metal complexes with the polymer supports". En: *Analytical Chemistry* 66.23 (1994), págs. 4133-4141.
- Zoecklein, B., R. Carey y P. Sullivan. "Micro-oxygenation of red table wines". En: *Wine East* 31 (2003), págs. 28-33.

## Capítulo 3

# Composición fenólica de vinos Cabernet Sauvignon obtenidos con distintos tratamientos de microoxigenación

### 3.1. Resumen

Los compuestos fenólicos son responsables de importantes características organolépticas del vino, incluyendo el color, amargor y astringencia, y también se asocian con propiedades funcionales sobre la salud humana. Es ampliamente reconocido que los compuestos fenólicos son parámetros fundamentales de la calidad del vino, especialmente de los vinos tintos. Su contenido está muy influenciado por el tipo de uva, el manejo del viñedo, el tipo de levadura utilizado en la fermentación alcohólica y muchos otros factores enológicos entre ellos la exposición al oxígeno. Si bien existen antecedentes científicos sobre el efecto de la MOX pre- y post-FML sobre la composición fenólica de vinos tintos de distintas variedades, ningún trabajo

reportado hasta el momento ha estudiado la influencia de ambos tratamientos sobre la composición química del vino, evaluando la posible interacción entre los momentos de aplicación. En el presente trabajo se determinaron parámetros fenólicos globales y el compuestos fenólicos individuales (flavonoides y no-flavonoides) de vinos Cabernet sauvignon de Oakville (USA) y Drummond (Mendoza) sometidos a diferentes dosis de MOX antes y después de la FML, mediante un diseño experimental bifactorial para estudiar los efectos simples y el efecto de interacción entre ambos momentos. Los tratamientos con MOX mostraron una disminución de los compuestos flavonoles, muy sensibles a la oxidación y en algunos casos también provocaron una disminución de flavanoles. También se observó mayor concentración de los ésteres tartáricos de los ácidos hidroxicinámicos en los vinos con MOX. En general, la MOX pre-FML o la interacción de MOX pre-FML y MOX post-FML parecen ser mas efectiva en la formación de pigmentos que sólo la MOX post-FML. La MOX pre-FML no resulta útil si la FML comienza espontáneamente dado que el ACH es consumido por las bacterias lácticas. La MOX disminuyó la concentración de Ant y favoreció la formación de pigmentos, aunque cuando las dosis fueron altas, se produjo disminución de pigmentos y FT. En algunos casos, la pérdida de FT ocurrió durante la MOX y en otros caso las pérdidas se produjeron durante la crianza en botella. En el mismo sentido, un exceso de MOX provocó una disminución en la concentración de taninos.

## **3.2. Introducción**

Los compuestos fenólicos son sustancias naturales que están compuestos por uno o más grupos hidroxilos unidos a uno o más anillos aromáticos o bencénicos. Los polifenoles pueden ser encontrados en muchos vegetales, incluyendo las uvas y por supuesto, en el mosto y en el vino. Son responsables de muchas características organolépticas del vino, incluyendo el color, el amargor, la astringencia. También tienen una gran influencia en los compuestos aromáticos debido a que usualmente

están unidos a compuestos volátiles a través de interacciones intermoleculares con importantes consecuencias en las pérdidas de aromas (Dufour y Bayonove 1999; Lund y col. 2009). Su contenido está muy influenciado por el tipo de uva, el manejo del viñedo, el tipo de levadura utilizado en la fermentación alcohólica y muchos otros factores enológicos entre ellos la exposición al oxígeno (Day y col. 2015). Es ampliamente reconocido que los compuestos fenólicos son un componente fundamental de la calidad del vino, especialmente de los vinos tintos.

### 3.2.1. Tipos de compuestos fenólicos

Podemos establecer una diferenciación en la clasificación de compuestos fenólicos entre los flavonoides y los no flavonoides.

#### 3.2.1.1. Flavonoides:

Se caracterizan por poseer una estructura química correspondiente a dos anillos de 6 átomos de carbono unidos por un heterociclo central de 3 átomos de carbono, lo que en forma esquemática se puede resumir como una estructura C6-C3-C6 ((Fig. 3.1)).

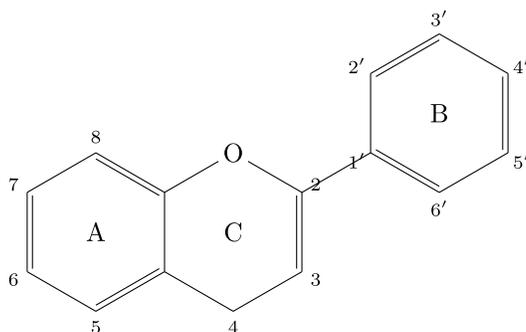


Figura 3.1: Molécula de flavonoide

Esta estructura de carbono, junto con la variada gama de radicales unidos a ella, confiere una notable diversidad química a esta familia, como se ha señalado en

investigaciones previas (Garrido y Borges 2013). En todos los flavonoides presentes en las uvas y en el vino, se observa la presencia de un grupo hidroxilo en las posiciones 5 y 7 del anillo A. Los diferentes estados de oxidación y las sustituciones en el anillo C son determinantes en la clasificación de las distintas clases de flavonoides, según se ha establecido en estudios anteriores (Waterhouse 2002). Es relevante destacar que los flavonoides constituyen la fracción predominante de los fenoles presentes en el vino tinto, y su origen radica en la extracción de las pieles y semillas de las uvas durante el proceso de fermentación. En cuanto a su acción antioxidante, esta depende en gran medida de la capacidad de los flavonoides para reducir los radicales libres y quelatar metales como el cobre (Cu) y el zinc (Zn), lo que previene las reacciones catalíticas de los radicales libres. Los flavonoides comprenden diversos subgrupos, entre los que se incluyen las antocianidinas, flavanoles, flavonoles, flavanonas, flavonas, chalconas y taninos, estos últimos divididos en taninos condensados y taninos hidrolizables. Cabe destacar que las antocianinas, flavanoles y flavonoles son los subgrupos que se encuentran en mayor proporción en el vino (Waterhouse 2002).

Las antocianidinas son pigmentos naturales solubles en agua responsables del color rojo de las uvas y los vinos tintos. Dentro del grupo de los antocianos encontramos dos subgrupos: las antocianidinas y las antocianinas. Las primeras se diferencian de las segundas por carecer de un azúcar, la glucosa, como parte de su estructura, lo que les confiere menor estabilidad química. Se han identificado cinco antocianidinas tanto en las uvas como en el vino: delfinidina, cianidina, petunidina, peonidina y malvidina (F. He y col. 2010; Koponen y col. 2007). En forma adicional, además de estas 5 antocianinas unidas a una molécula de glucosa, es posible encontrar que dicha azúcar se puede encontrar unido a ácidos de diferente naturaleza como el ácido acético, el ácido p-cumárico y el ácido cafeico. El color de la antocianina cambia según el pH, la concentración de dióxido de azufre y los copigmentos presentes en el vino. Los antocianos presentan un equilibrio en función del pH entre formas químicas diferentes. Es así como a pH muy bajo, la forma mayoritaria

presente en el vino es aquella conocida como catión flavilio, que presenta una coloración roja. Cuando el pH del medio aumenta, el catión flavilio pasa a una forma química conocida como base quinoidal de color violáceo y a una pseudobase carbinol que es incolora. Por otra parte, la pseudobase carbinol puede transformarse en un compuesto conocido como chalcona que presenta un ligero color amarillo. Esta última transformación se ve fuertemente favorecida por las temperaturas elevadas. Finalmente la chalcona puede ser oxidada, dando lugar a ácidos fenólicos (Brouillard y Delaporte 1977). La concentración de antocianinas puede variar entre 90 y 400 mg/L, hasta concentraciones superiores a 700 mg/L en vinos destinados a la crianza (Waterhouse 2002), mientras que en el vino blanco están ausentes. Cuando las antocianinas interactúan con otros compuestos fenólicos en el vino, se produce un fenómeno conocido como copigmentación, que suele estabilizar las antocianinas y, por lo tanto, el color del vino (Boulton 2001).

Los flavanoles (flavano-3-oles) se encuentran en forma monomérica (catequina y epicatequina) y en su forma polimérica (proantocianidinas, también llamadas taninos condensados o no hidrolizables). La (+) catequina, (-) epicatequina, epigallocatequina y epicatequina 3-O-galato son los principales flavano-3-oles que se encuentran en la piel y las semillas de las uvas. Los flavanoles son responsables de la estabilización del color y de importantes características sensoriales como son la astringencia y el amargor de los vinos (Hornedo-Ortega y col. 2020). En general, los monómeros y oligómeros de flavan-3-oles son más amargos que astringentes. En tanto, los polímeros o taninos condensados confieren mayor astringencia. El rango de concentración detectado en vinos blancos jóvenes es de 15 a 25 mg/L, y de 4 a 120 mg/L en vinos tintos jóvenes (Visioli y col. 2020). Los taninos condensados son el resultado de la condensación de los flavan-3-oles. La epicatequina es el flavanol más abundante en uvas, seguido por la catequina. La concentración de taninos condensados en vinos varía de 1.2 a 3.3 g/L (Chira y col. 2011). Las unidades de flavan-3-oles pueden estar unidas por uniones C4-C6 o C4-C8, siendo estas las llamadas proantocianidinas de tipo B. Los dímeros (B1, B2, B3 y B4) y trímeros

(C1) se encuentran mayoritariamente en la piel de las bayas, mientras que las proantocianidinas complejas se encuentran en mayor abundancia en la semilla (De Freitas y col. 2000; Montealegre y col. 2006).

Flavonoles: son pigmentos amarillos que se encuentran en la piel de las uvas. Están caracterizados por una doble unión entre los carbonos C2 y C3 y por la presencia de un grupo hidroxilo en la posición 1. Normalmente están presentes en la uva en su forma glicosilada. Los principales flavonoles descritos en uvas y vinos son: miricetina, quercitina, laricitrina, kaempferol, isoramnetina, siringetina (Castillo-Muñoz y col. 2007). Tienen un papel muy importante en la estabilización del color de los vinos tintos jóvenes a través de la copigmentación (Heras-Roger y col. 2016) y en la percepción de la astringencia y el amargor (Ferrer-Gallego y col. 2016).

#### **3.2.1.2. No flavonoides**

Los no flavonoides son una extensa familia dentro de los polifenoles, generalmente tienen una estructura más simple que los flavonoides. Están compuestos por los ácidos fenólicos (ácidos hidroxicinámicos y ácidos hidroxibenzoicos) y los estilbenos (Garrido y Borges 2013). Estos grupos pueden tener concentraciones que van de los 60 a los 566 mg/L en vinos tintos (Castaldo y col. 2019).

Los ácidos hidroxibenzoicos tienen una estructura C6-C1 derivada del ácido benzoico. El ácido gálico es considerado el ácido fenólico más abundante en vinos tintos con una concentración cercana a los 70 mg/L (Waterhouse 2002). Es el precursor de los taninos hidrolizables.

Los ácidos hidroxicinámicos tienen una estructura C6-C3, son muy abundantes y están localizados principalmente en las pieles de las uvas. Todos provienen del ácido cinámico. Los más conocidos son los ácidos cafeico, cumárico, sináptico y felúrico. En la uva y el vino se pueden encontrar mayoritariamente esterificados con el ácido tartárico formando ácido caftárico, p-coutárico y fertárico (provenientes de los

ácidos cafeico, p-cumárico y felúrico respectivamente). Son fácilmente oxidables y están relacionados a los procesos de amarronamiento de los vinos. Son los precursores de los fenoles volátiles y junto con los ácidos hidroxibenzoicos pueden actuar como copigmentos.

Los estilbenos son compuestos bioactivos que están formados por dos anillos aromáticos unidos por posiciones etilo. La mayor fuente de estilbenos en la dieta humana, está dado por las uvas y sus derivados (Guerrero y col. 2009). Los principales estilbenos descritos en los vinos de *Vitis vinifera* son el trans-piceido y el trans-resveratrol (Pawlus y col. 2013). Se encuentran naturalmente en el vino pero a muy bajas concentraciones (0-0.5 mg/L) (Fernández-Mar y col. 2012).

### **3.2.1.3. Proceso de oxidación de los compuestos fenólicos**

Laurie y Waterhouse (2006) resumieron los pasos más probables en la oxidación de los compuestos fenólicos. En una primera etapa el hierro reduce al oxígeno a un radical hidroperoxilo formándose quinonas y peróxido de hidrógeno. Cuando el peróxido de hidrógeno reacciona con el hierro forma un radical hidroxilo que es sumamente inestable y reacciona casi inmediatamente con todas las sustancias presentes en el vino de manera proporcional a su concentración. Siendo el alcohol la sustancia que se encuentra en mayor cantidad en el vino, es de esperarse la formación de aldehído por la oxidación del mismo. Por otro lado, los ácidos orgánicos presentes en el vino, se oxidan en cetoácidos. En base a lo dicho anteriormente los principales productos de la reducción del oxígeno son quinonas, aldehídos y cetoácidos. Las quinonas reaccionan con los nucleófilos del vino. Una reacción muy conocida de las quinonas es con el anillo A de los flavanoles, los cuales son ricos en electrones. Cuando esta reacción ocurre se forma una unión entre sustancias fenólicas formando taninos condensados (Danilewicz 2003). Los aldehídos, sobretudo en vinos tintos, participan en importantes reacciones dado que tienen un papel importante en la formación de compuestos mediados con puente etilo los cuales son importantes para

la estabilización del color (Timberlake y Bridle 1976). También algunos cetoácidos son importantes para el color del vino. Por ejemplo el ácido pirúvico reacciona con las antocianinas para formar vitisinas (Fulcrand y col. 1998).

Si bien hay trabajos que han estudiado el efecto de la MOX pre-FML (Cejudo-Bastante y col. 2011b, 2011c, 2011a), MOX post-MFL (De Beer y col. 2008; Kontoudakis y col. 2011) y una combinación de ambas (Cano López y col. 2007; Gonzalez-del Pozo y col. 2010) en la composición fenólica de los vinos, ningún trabajo estudió ambos momentos de aplicación estableciendo si hay o no interacción. En el presente trabajo se determinó la composición fenólica global y el perfil de compuestos individuales (flavonoides y no-flavonoides) de vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (USA) y Drummond (Mendoza) sometidos a diferentes dosis de MOX antes y después de la FML, mediante un diseño experimental bifactorial para estudiar los efectos simples y el efecto de interacción entre ambos momentos.

### **3.3. Materiales y métodos**

#### **3.3.1. Vinificación y diseño experimental**

El protocolo estandarizado de vinificación a escala piloto, el diseño experimental y los tratamientos de MOX aplicados en vinos Cabernet Sauvignon (vendimias 2013 y 2014) de Oakville (USA) se encuentran detallados en la sección 2.3.1 del capítulo 2. De modo complementario a los experimentos mencionados, se realizó un tercer experimento con uvas Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond (Mendoza, Argentina), aplicando el mismo diseño descrito en el Capítulo 2. Para este último experimento se utilizó el sistema de MOX Barrelmate (Memstar, Oakleigh, Australia) en tanques de acero inoxidable. La elección de dicho dispositivo obedeció a restricciones económicas que imposibilitaron la adquisición del mismo equipo utilizado en UC Davis. Asimismo, se tomó en consideración la disponibilidad previa del equipo Barrelmate en el Laboratorio de Enología de INTA EEA Mendoza.

Tabla 3.1: Parámetros analíticos generales de vinos Carbenet Sauvignon de diferentes vendimias

Experimento	Alcohol (% Vol)	Acidez total (g/L)	Acidez volátil (g/L)	pH	Fenoles totales
Oakville 2013	15.16	6.09	0.4	3.64	2800
Drummond 2014	15.11	5.01	0.6	3.83	2000
Oakville 2014	14.25	7.40	0.4	3.50	2000

Dicho equipo utiliza tubos de polímero (polidimetilsiloxano) y aire atmosférico para el suministro de oxígeno. El vino se oxigena a medida que el aire se mueve a través del tubo mediante un pequeño ventilador de baja velocidad y el oxígeno es difundido desde el interior hacia el exterior del tubo bajo presión atmosférica por un proceso de difusión pasiva. En este sistema, la longitud del tubo crea diferentes superficies de contacto con el vino, que se traducen en las distintas dosis de MOX (Kelly y Wollan 2003). En los días iniciales de la implementación de la MOX pre-FML en los vinos de Drummond, se observó el inicio espontáneo de la FML. No se recomienda la aplicación de MOX durante la FML dado que las bacterias lácticas consumen el acetaldehído producido. A pesar de esto, se determinó proseguir con la pre-FML MOX conforme al periodo de 30 días preestablecido. Los enólogos han documentado que la FML tiende a iniciar con frecuencia durante las fases iniciales de la MOX; por lo tanto, la presente incidencia no sería excepcional. En este contexto, el inicio no planificado de la FML proporcionó información valiosa sobre la gestión de la MOX en tales circunstancias. La forma y metodología de muestreo para análisis fenólicos se encuentra detallada en la sección 2.3.1 del capítulo 2.3.2. La Tabla 3.1 muestra los parámetros analíticos generales y el contenido de fenoles totales de los vinos iniciales para los tres experimentos realizados. Los parámetros analíticos generales se determinaron tal cual se señala en la sección 2.3.3 del capítulo 2. El contenido de fenoles totales se determinó tal cual se explica en la siguiente sección.

### **3.3.2. Determinación de parámetros fenólicos globales en vinos**

Se analizaron parámetros fenólicos globales empleando diferentes técnicas espectrofotométricas. Los fenoles totales reactivos al hierro, expresados como mg/L equivalentes de catequina (FT)(mg/L EC), fueron determinados de acuerdo al método de Heredia y col. (2006). Las antocianinas, expresadas como mg/L de malvidina-3-glucósido (Ant)(mg/L M3G), se midieron por diferencial de pH. Los taninos, mg/L equivalentes de catequina (Tan) (mg/L EC), se analizaron por el método de precipitación de proteínas (Harbertson y col. 2002). Los pigmentos poliméricos cortos, expresado como unidades de absorción(PPC)(uA); Pigmentos poliméricos largos, y pigmentos poliméricos totales (PPT)(uA),se determinaron de acuerdo a Harbertson y col. (2003). De acuerdo a lo reportado por Harbertson y col. (2003), se espera que los PPC contengan compuestos como las vitisinas y uniones directas como los aductos de malvidina-3-glucosido y los PPL, uniones antocianinas y polímeros de flavanoles mediadas por el acetaldehído. También se calculó la relación entre PPL y PPC (PPL/PPC)(uA); y los fenoles no tánicos (FNT) como la diferencia entre los FT y los tan. Para el caso de las muestras provenientes de Oakville, las mediciones se realizaron usando un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8453 UV-vis (Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA). Por otro lado, las muestras provenientes de Drummond se analizaron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer UV-visible Modelo Lambda 25 (PerkinElmer, Hartford, CT, USA).

### **3.3.3. Determinación de compuestos fenólicos individuales en los vinos**

Las muestras de vino de Oakville fueron analizadas por RP-HPLC utilizando un equipo Agilent (Santa Clara, CA, EE. UU.) 1260 Infinity HPLC equipado con un autosampler controlado por temperatura, un compartimento de columna y un

detector de matriz de diodos. Las separaciones cromatográficas se realizaron en una columna Agilent PRLP-S 100 ( $4,6 \times 150$  mm, partículas de  $3 \mu\text{m}$ ) mantenida a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las fases móviles utilizadas para la separación fueron el solvente A (agua con ácido O-fosfórico al 1,5% v/v) y el solvente B (20% v/v de solvente A en acetonitrilo). La velocidad de flujo de la fase móvil fue de  $1 \text{ mL/min}$ . El gradiente utilizado para la elución se describe en Peng y col. (2002). El volumen de inyección para todas las muestras fue de  $20 \mu\text{L}$ . Los compuestos eluidos fueron monitoreados e identificados mediante comparaciones espectrales y de tiempo de retención con estándares en cuatro longitudes de onda diferentes:  $280 \text{ nm}$  (ácido gálico, catequina (+), dímero B, epicatequina (-), dímero B2, galato de epicatequina y fenoles poliméricos),  $320 \text{ nm}$  (ácido caftárico, ácido cafeico, ácido coutárico, ácido p-cumárico),  $360 \text{ nm}$  (quercetina-3-galactósido, quercetina-3-glucurónido, quercetina-3-glucósido y quercetina-3-ramnósido) y  $520 \text{ nm}$  (antocianinas y pigmentos poliméricos). Los compuestos identificados fueron cuantificados mediante curvas de calibración externas. Todo el procesamiento de datos se realizó con el software Agilent CDS ChemStation. Se construyeron curvas de calibración para el ácido gálico, catequina (+), epicatequina (-), ácido cafeico, quercetina y ácido p-cumárico, adquiridos de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO), quercetina-ramnósido y cloruro de malvidina-3-O-glucósido adquiridos de Extrasynthese (Genay, Francia). Estos compuestos fueron cuantificados por sí mismos, mientras que otros compuestos se cuantificaron de la siguiente manera: B1, B2, galato de epicatequina y fenoles poliméricos como equivalentes de catequina (+); ácido caftárico como equivalente de ácido cafeico; ácido coutárico como equivalente de ácido p-cumárico; quercetina-3-galactósido, quercetina-3-glucurónido, quercetina-3-glucósido como equivalentes de quercetina-3-ramnósido; y antocianinas y pigmentos poliméricos como equivalentes de cloruro de malvidina-3-O-glucósido. Los fenoles poliméricos y los pigmentos se cuantificaron como un pico no resuelto al final de la ejecución a  $280$  y  $520 \text{ nm}$ , respectivamente, que contienen principalmente proantocianidinas mayores que los trímeros y pigmentos no monoméricos que no se separan como

picos individuales (Peng y col. 2002).

Para el caso de los vinos de Drummond, la identificación y cuantificación de antocianinas en las muestras de vino se llevó a cabo mediante un cromatógrafo líquido de alta resolución Perkin-Elmer Serie 200 equipado con un detector de arreglo de diodo, una bomba cuaternaria y un automuestreador (HPLC-DAD; PerkinElmer, Shelton, CT, USA). La separación se realizó en una columna Chromolith Performance C18 de fase inversa (100 mm × 4,6 mm de diámetro interno, 2 μ m; Merck, Darmstadt, Alemania) con un cartucho protector Chromolith (10 mm × 4,6 mm) a 25 ° C. Se aplicó un gradiente que consiste en el solvente A (agua/ácido fórmico, 90:10, v/v) y el solvente B (acetonitrilo) a una velocidad de flujo de 1,1 mL/min de 0 a 22 min y 1,5 mL/min de 22 a 35 min de la siguiente manera: 96-85 % A y 4-15 % B de 0 a 12 min, 85-85 % A y 15-15 % B de 12 a 22 min y 85-70 % A y 15-30 % B de 22 a 35 min, seguido de un lavado final con metanol al 100 % y reequilibración de la columna. Dos mililitros de muestras de vino se filtraron (membrana de nylon de 0,45 μ m de tamaño de poro; Microclar, Buenos Aires, Argentina) y luego se inyectó una alícuota de 50 μ L en la columna. La detección de arreglo de diodo se realizó de 210 a 600 nm y la cuantificación se llevó a cabo mediante medidas de área de pico a 520 nm. La cantidad de antocianinas se expresó utilizando malvidina-3-glucósido cloruro como estándar para una curva de calibración ( $R^2 = 0,99$ ). La identificación y confirmación de los pigmentos de antocianina se realizaron mediante HPLC-DAD/ESI-MS según lo descrito por Blanco-Vega y col. (2014). Los diferentes métodos utilizados para los vinos de Oakville y los vinos de Drummond responde a los protocolos de trabajo de cada laboratorio. La Tabla 3.2 muestra los compuestos fenólicos cuantificados con la correspondiente codificación utilizada.

### **3.3.4. Análisis estadístico**

Todos los análisis estadísticos se realizaron utilizando el programa R versión 4.2.1 (R core Team 2015). Los paquetes utilizados fueron ggplot2 (Wickham

Tabla 3.2: Compuestos fenólicos cuantificados y codificación utilizada.

Grupo	Codificación grupo	Compuesto	Codificación compuesto
Antocianos glicosilados	Ant. glic.	Delfinidina-3-O-glucósido	Dp-3-gl
		Cianidina-3-O-glucósido	Cn-3-gl
		Petunidina-3-O-glucósido	Pt-3-gl
		Peonidina-3-O-glucósido	Pn-3-gl
		Malvidina-3-O-glucósido	Mv-3-gl
Antocianos acetilados	Ant. act.	Delfinidina-3-O-acetilglucósido	Dp-3-actgl
		Cianidina-3-O-acetilglucósido	Cn-3-actgl
		Petunidina-3-O-acetilglucósido	Pt-3-actgl
		Peonidina-3-O-acetilglucósido	Pn-3-actgl
		Malvidina-3-O-acetilglucósido	Mv-3-actgl
Antocianos cumarilados	Ant. cum.	Delfinidina-3-O-cumaroilglucósido	Dp-3-cumgl
		Cianidina-3-O-cumaroilglucósido	Cn-3-cumgl
		Petunidina-3-O-cumaroilglucósido	Pt-3-cumgl
		Peonidina-3-O-cumaroilglucósido	Pn-3-cumgl
		Malvidina-3-O-cumaroilglucósido	Mv-3-cumgl
Flavan-3-oles	Flv-3-oles	1(+)-Catequina	1(+)-Cateq
		1B1	1B1
Flavonoles no glicosilados	Flavonl no glic.	1(-)-Epicatequina	1(-)-Epicateq
		Quercitina	Querc
Flavonoles glicosilados	Flavonl. glic.	Kamferol	Kamf
		Quercitina-3-O-galactosido	Quer-3-galact
Ácidos hidroxicinámicos	Ac. hidroxcinm.	Quercitina-3-O-glucósido	Quer-3-gluc
		Quercitina-3-O-glucorónido	Quer-3-glucor
		Quercitina-3-O-ramnósido	Quer-3-ramn
		Ácido caftarico	Ac. caft
		Ácido cafeico	Ac. cafe
Ácidos hidroxibenzoicos	Ac. hidroxbenz.	Ácido coutárico	Ac. coutr
		Ácido p-cumárico	Ac. p-coum
Pigmentos poliméricos	Pig. polim.	Ácido gálico	Ac. gal
Fenoles poliméricos	Fen. polim.		

y col. 2018), agricolae (De Mendiburu 2016) y ComplexHeatmap (Gu y col. 2016). Las mediciones del vino se analizaron mediante un modelo de efectos fijos de un factor. Las diferencias significativas entre los valores medios se determinaron para cada conjunto de datos mediante la diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Se estableció una significación de  $\alpha = 0,05$  para todos los métodos. Los parámetros fenólicos globales y los compuestos fenólicos individuales fueron analizados mediante una combinación de mapa de calor y análisis de clúster jerárquico. Un mapa de calor es una tabla codificada con colores, donde el color representa la intensidad de cada una de las variables para cada uno de los tratamientos. De esta manera, es posible identificar patrones entre las variables y los tratamientos.

### **3.4. Resultados y discusión**

Los compuestos fenólicos individuales junto con los parámetros fenólicos globales para cada uno de los puntos de análisis de los distintos experimentos fue analizado por una combinación de mapas de calor y análisis de clúster. Los mapas de calor permiten la visualización horizontal de los compuestos fenólicos individuales, con tonalidades rojas y rosadas indicando abundancia, tonalidades blancas y grises indicando presencia y tonalidades azules indicando ausencia o muy poca presencia. En el eje vertical se puede observar los distintos tratamientos para cada uno de los momentos de análisis. Por otro lado, todos los compuestos fenólicos individuales determinados (Tabla 3.2), como así también los subgrupos formados por la suma de los distintos compuestos individuales y los parámetros fenólicos globales, fueron analizados mediante análisis de la varianza. Todas las tablas de análisis de la varianza se encuentran como tablas suplementarias en la sección 3.5. Se procederá a mostrar y discutir los resultados de los distintos experimentos de acuerdo al orden cronológico de realización .

### **3.4.1. Composición fenólica de vinos Cabernet Sauvignon vendimia 2013 (Oakville, USA), expuestos a microoxigenación**

En la Figura 3.2 A se presentan los resultados del mapa de calor combinado con el análisis de clúster para los vinos iniciales y para los tratamientos al final de la MOX pre-FML. Se identificaron dos grupos. Por un lado el vino inicial y por otro lado los vinos en los cuales se aplicó MOX pre-FML. Resulta evidente que el vino inicial tuvo mas concentración de antocianinas y menos PPL, PPC y PPT en comparación los tratamientos al final de la MOX pre-FML. Por otro lado, al comparar los distintos tratamientos de la MOX pre-FML, se observa que el tratamientos Nopre mostró concentraciones inferiores de FT, PPC, PPL y PPT, siendo estas diferencias significativas (tabla suplementaria 3.3). Además, se observan diferencias notables en los ácidos hidroxicinámicos, donde el tratamiento 40pre manifestó una menor concentración de Ac. café y Ac. p-coum, mientras que los tratamientos Nopre y 20pre presentaron concentraciones superiores de estos compuestos y menores niveles de Ac. caft y Ac. coutr. Dichas diferencias, también fueron estadísticamente significativas (tabla suplementaria 3.9). Dicha hidrólisis de los ésteres tartáricos de los ácidos hidroxicinámicos en vinos no microoxigenados ya ha sido reportada por otros autores (Cejudo-Bastante y col. 2012; Yang y col. 2022). En la Figura 3.2 B se observan los resultados de los distintos compuestos y parámetros al término de la MOX post-FML. El análisis de clúster diferenció dos grandes grupos. Un grupo está conformado por todos los tratamientos 40pre y 20pre en la MOX pre-FML, a excepción del tratamiento 20pre-4.5post. El otro grupo engloba todos los tratamientos en los cuales no se aplicó MOX pre-FML, más el tratamiento 20pre-4.5post. Se observa que el primer grupo exhibió una concentración menor de antocianinas en comparación con el segundo grupo. Estas diferencias significativas se detallan en las tablas suplementarias (3.5, 3.14 y 3.7) donde se evidencia claramente un efecto de la MOX pre-FML. Se

destaca que los tratamientos que no recibieron MOX pre-FML tuvieron menor concentración de PPC, PPL y PPT, mientras que los tratamientos 20pre exhibieron las concentraciones más elevadas. Los tratamientos 40pre (40pre-Nopost, 40pre-4.5post y 40pre-9post) se situaron en un nivel intermedio, aunque con una cantidad apreciable de PPC. Esta tendencia se corrobora en el análisis de la varianza (tabla suplementaria 3.3), sugiriendo la posibilidad de una excesiva polimerización en los tratamientos 40pre. Los vinos 40pre tuvieron menor concentración de flavanoles glicosilados y no glicosilados. Esta disminución ha sido reportado en otros estudios (Tao y col. 2007; Yang y col. 2022), dado que es sabido que los flavonoles son fácilmente oxidables (Zenkevich y col. 2007). En concordancia con el momento de medición anterior, los tratamientos Nopre tuvieron menor concentración de Ac. caft y Ac. coutr y en esta ocasión también Ac. gal, mientras que, a la vez, tuvieron más intensidad de Ac. cafe y Ac. p-coum. También se observan diferencias en los flavanoles donde los tratamientos Nopre-post tuvieron mayor intensidad de 1(+)-Cateq y 1B1. Es sabido que la MOX disminuye la concentración de flavanoles, dado que estos se pueden unir químicamente a las antocianinas (Escribano-Bailón y col. 1996)

A los 6 meses de botella (Figura 3.2 C) el análisis de clúster arrojó los siguientes grupos. un grupo formado por los tratamientos 20pre-9post, 40pre-9post y 40pre-Nopost y otro grupo formado por el resto de los tratamientos. Las diferencias entre los grupos se deben a una interacción entre los efectos de la MOX pre-FML y la MOX post-FML. Con el fin de entender el agrupamiento de los distintos tratamientos, se realizó un gráfico de interacción entre los distintos momentos de aplicación de la MOX (Fig. 3.3) a los 6 meses de botella. Los tratamientos que recibieron MOX pre-FML (20pre y 40pre) incrementaron la concentración de pigmentos cuando recibieron 4.5 mg  $O_2/L/mes$  pero luego lo disminuyeron cuando recibieron 9 mg  $O_2/L/mes$ . Por el contrario, los vinos que no recibieron pre-FML MOX aumentaron la concentración de pigmentos de manera proporcional a la dosis de post-FML MOX que recibieron. De esta manera queda reflejada la posible

excesiva polimerización y posterior precipitación de los tratamientos 20pre-9post y 40pre-9post. Ha sido reportado que una sobreoxigenación puede producir una excesiva polimerización, con pérdida de color (Gomez-Plaza y Cano López 2011). En dicha figura se observa que los tratamientos del primer clúster (20pre-9post, 40pre-9post y 40pre-Nopost) tuvieron menor concentración de pigmentos y menor concentración de antocianinas. El segundo grupo se caracterizó por tener mayor nivel de antocianinas, flavanoles y flavonoles debido a una menor oxidación. El subgrupo formado por los tratamientos Nopre-9post, 40pre-4.5post y 20pre-4.5post presentó la mayor concentración de pigmentos debido a que dichos tratamientos no experimentaron una excesiva polimerización de acuerdo a la Fig. 3.3.

### **3.4.2. Composición fenólica de vinos Cabernet Sauvignon vendimia 2014 (Drummond, Argentina), expuestos a microoxigenación**

La Figura 3.4 A muestra el mapa de calor y análisis de clúster para el vino inicial y los vinos al final de MOX pre-FML. Puede observarse que el vino inicial tuvo mayor concentración de antocianinas y menor nivel de pigmentos poliméricos. No hubieron grandes diferencias entre los tratamientos de la MOX pre-FML debido a que como se comentó en el sección 3.3.1 la FML comenzó espontáneamente durante esta etapa y ha sido reportado que el ACH es consumido por las bacterias lácticas (Osborne y col. 2000). Debido a esto, las diferencias en este experimento se debieron al efecto de la post-FML MOX. La Figura 3.4 B muestra los resultados para el final de la MOX post-FML. Puede observarse que se formaron dos grandes grupos. En este experimento el agrupamiento se dio por el efecto de la MOX post-FML. El primer grupo está formado por los tratamientos Nopost (Nopre-Nopost, 20pre-Nopost y 40pre-Nopost) más el tratamiento 20pre-4.5post. Este grupo se caracterizó por tener mayor concentración de antocianinas y menor nivel de pigmentos, debido a que como se comentó anteriormente, no hubo efecto de la

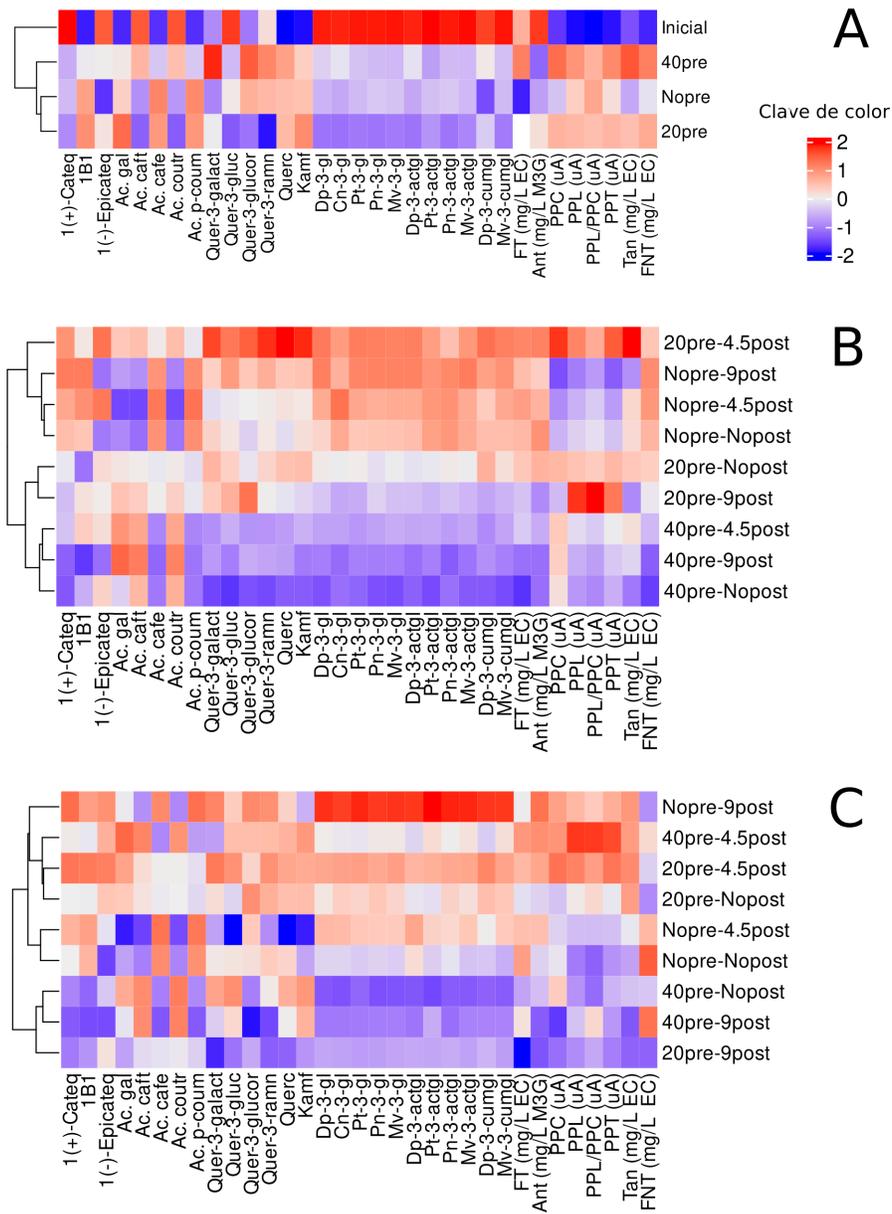


Figura 3.2: Mapa de calor combinado con análisis de clúster de los compuestos fenólicos individuales y parámetros fenólicos globales para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2$ /L/mes, 4.5 mg  $O_2$ /L/mes y 9 mg  $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg  $O_2$ /L/mes y 40 mg  $O_2$ /L/mes). (A) Vinos al final de la MOX pre-FML, (B) Vinos al final de la MOX post-FML y (C) Vinos luego de 6 meses de botella.

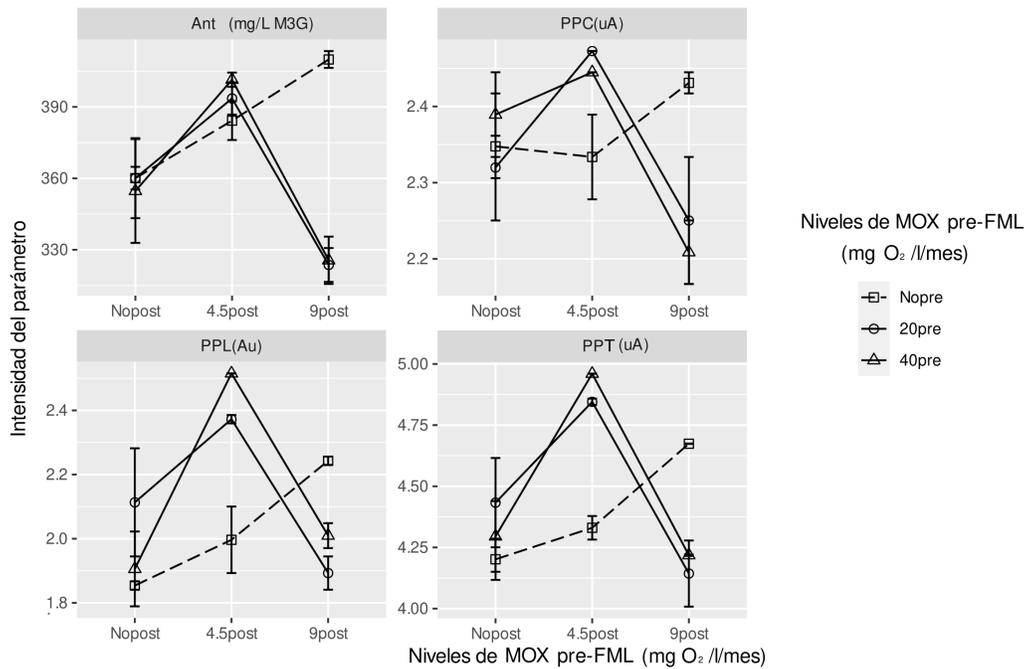


Figura 3.3: Efectos de interacción: Parámetros fenólicos globales para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville, 2013. Vinos sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg O<sub>2</sub>/L/mes, 4.5 mg O<sub>2</sub>/L/mes y 9 mg O<sub>2</sub>/L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg O<sub>2</sub>/L/mes y 40 mg O<sub>2</sub>/L/mes).

MOX pre-FML. El segundo grupo está formado por los tratamientos 4.5post (con excepción del 20pre-4.5post) y los tratamientos 9post (Nopre-9post, 20pre-9post y 40pre-9post). Este grupo se caracterizó por tener menor nivel de antocianinas y mayor nivel de pigmentos poliméricos. Las diferencias se debieron al efecto de la MOX post-FML en todos los casos. Las variables significativas fueron la Mv-3-gl, Pt-3-actgl, Pn-3-actgl, Mv-3-actgl y dentro de los parámetros fenólicos globales mostraron diferencias Ant, PPC, PPL y PPT (Tablas suplementarias 3.11,3.13 y 3.14).

La Figura 3.4 C muestra los resultados para los 6 meses de botella. Nuevamente, se formaron dos grupos. En esta ocasión los tratamientos Nopost y 4.5post formaron un grupo, mientras que todos los tratamientos 9post formaron otro grupo. En cuanto a los parámetros fenólicos globales, hubo diferencias significativas en FT, Ant, PPC, PPL, PPT y Tan. Las diferencias en Ant, PPC, PPL y PPT se debieron al efecto de la MOX post-FML. En el caso FT y Tan hubo un efecto de la interacción entre la MOX pre-FML y la MOX post-FML (Fig. 3.5). En los tratamientos Nopre y 20pre la concentración de taninos aumentó conforme aumentó la dosis de MOX post-FML. Sin embargo en el tratamiento 40pre la concentración de taninos aumentó en el tratamiento 40pre-4.5post pero disminuyó en el tratamiento 40pre-9post, lo que hace suponer una excesiva polimerización con posterior precipitación. En el caso de FT también se observó una marcada disminución en este tratamiento. En cuanto a las antocianinas, hubieron diferencias en antocianinas glicosiladas y acetiladas. Dentro de las antocianinas glicosiladas, hubieron diferencias en Dp-3-gl, Pt-3-gl, Pn-3-gl y Mv-3-gl. En cuanto a las antocianinas acetiladas, los compuestos significativamente diferentes fueron Cn-3-actgl y Mv-3-actgl.

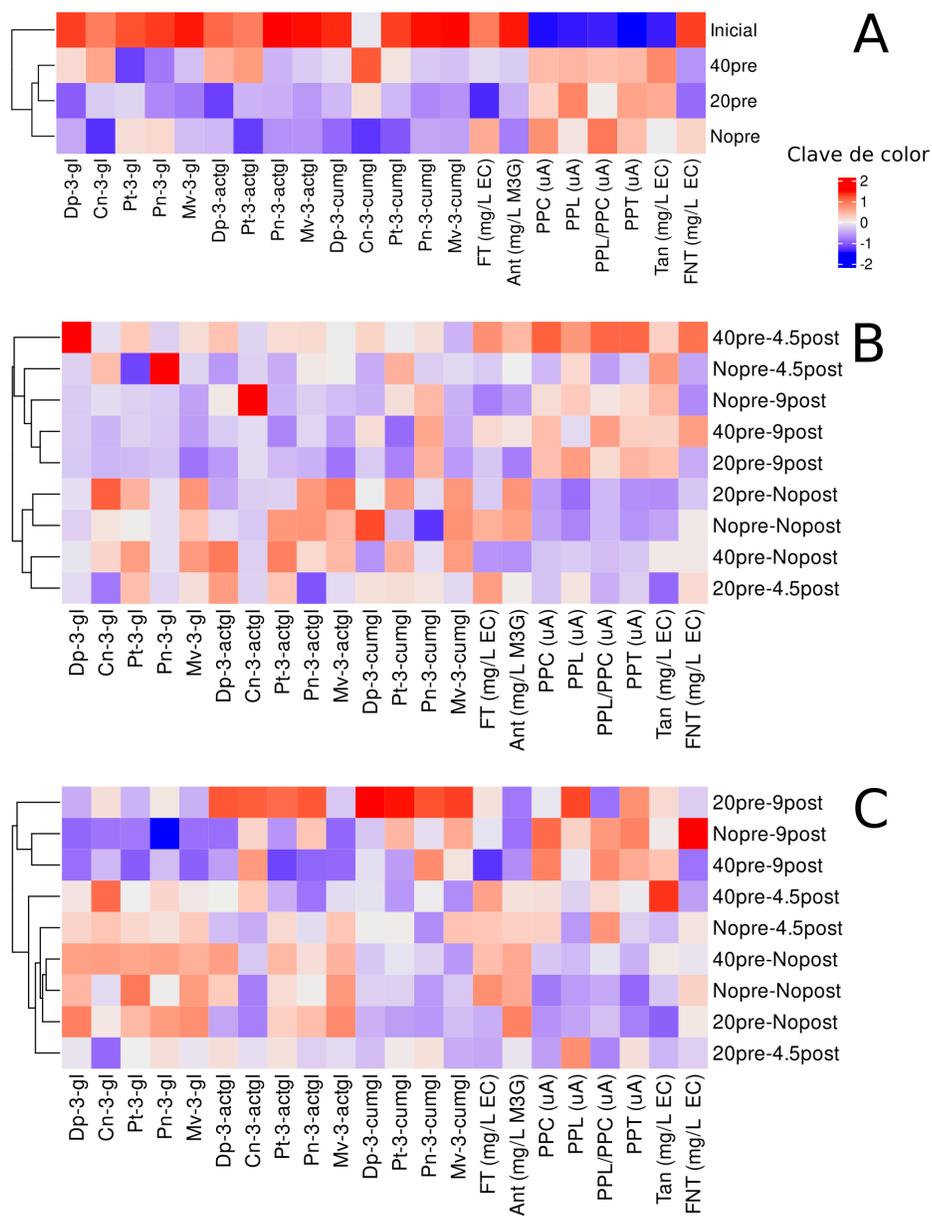


Figura 3.4: Mapa de calor combinado con análisis de clúster de los compuestos fenólicos individuales y parámetros fenólicos globales para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2$ /L/mes, 4.5 mg  $O_2$ /L/mes y 9 mg  $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg  $O_2$ /L/mes y 40 mg  $O_2$ /L/mes). (A) Vinos al final de la MOX pre-FML, (B) Vinos al final de la MOX post-FML y (C) Vinos luego de 6 meses de botella.

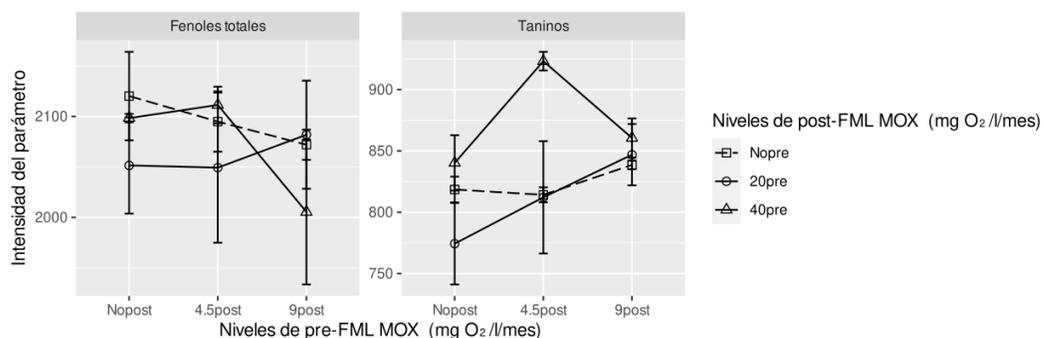


Figura 3.5: Efectos de interacción: vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond, 2014. Vinos sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg O<sub>2</sub>/L/mes, 4.5 mg O<sub>2</sub>/L/mes y 9 mg O<sub>2</sub>/L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg O<sub>2</sub>/L/mes y 40 mg O<sub>2</sub>/L/mes).

### 3.4.3. Composición fenólica de vinos Cabernet Sauvignon vendimia 2014 (Oakville, USA), expuestos a microoxigenación

En al Fig. 3.6 A se observan dos grupos por un lado el vino inicial y por el otro lado los vinos Nopre y 20pre. Se puede observar que en este grupo hubo mayor concentración de PPT, PPL y PPC y menor concentración de antocianinas que el vino inicial. No se observaron diferencias significativas entre los tratamientos Nopre y 20pre de acuerdo a lo que se observa en la Tabla suplementaria 3.16. En la Fig. 3.6 B se observa el mapa de calor al final de la MOX post-FML. Se observan dos grandes grupos, uno formado sólo por el tratamiento 20pre-9post y otro formado por el resto de los tratamientos. Los parámetros fenólicos globales en los cuales hubo diferencias significativas fueron fueron ANT, PPL y PPT. El tratamiento 20pre-9post tuvo la menor concentración de Ant. Las antocianinas en las cuales hubo diferencia significativa fueron Dp-3-gl, Pt-3-gl, Pn-3-gl, Mv-3-gl, Dp-3-actgl, Pt-3-actgl, Pn-3-actgl, Mv-3-actgl, Pn-3-cumgl, Mv-3-cumgl. Las diferencias en PPT y PPL se debieron a un efecto de interacción entre la MOX pre-FML y la MOX

post-FML. La Fig. 3.7 muestra dicha interacción. Los tratamientos Nopre y 20pre, se comportaron de manera similar cuando se combinaron con los tratamientos Nopost y 4.5post, disminuyendo la concentración con este último. Sin embargo, cuando se combinó con el tratamiento 9post el comportamiento fue diferente. El tratamiento 20pre-9post incrementó la concentración de PPT y PPL alcanzando niveles cercanos a las concentraciones de 20pre-Nopost y Nopre-Nopost, aunque como se verá más adelante, en el capítulo 5, la composición de dichos pigmentos es diferente para cada caso. También hubieron diferencias en la 1(-)-Epicateq (Tabla 3.21) donde el tratamiento Nopre-Nopost es el que más concentración posee. En la Fig. 3.6 C los tratamientos se agrupan de la misma manera que en la Fig. B. Sólo el parámetro Ant resultó estadísticamente distinto dentro de los parámetros fenólicos globales, obteniendo el tratamiento 20pre-9post la menor concentración. Hubo diferencias en Dp-3-gl, Pt-3-gl, Mv-3-gl, Dp-3-actgl, Pn-3-actgl, Mv-3-actgl y Pn-3-cumgl. También hubieron diferencias en los compuestos flavonoles Querc, Quer-3-glucor y Quer-3-ramn, disminuyendo en el tratamiento 20pre-9post. Como se comentó anteriormente los flavonoles, son fácilmente oxidables.

Parecería que las antocianinas fueron las variables que más influyeron en dicho agrupamientos. Al interpretar las tablas del análisis de la varianza de las antocianinas individuales, observamos que las mayorías de las diferencias fueron con respecto al tratamiento 20pre-9post que tuvo la menor concentración. También se observaron diferencias en la 1(-)-Epicateq donde el tratamiento Nopre-Nopost fue el que más concentración tuvo posiblemente debido a la menor formación de pigmentos poliméricos y taninos condensados y que se ve reflejado en el mapa de calor. En el resto de los compuestos fenólicos individuales no existieron diferencias significativas. Donde si hubieron diferencias fue en Fig. Polim donde el tratamiento 20pre-9post tuvo la mayor concentración. En cuanto a los parámetros fenólicos globales, hubieron diferencias en Ant, PPL y PPT, debido a una interacción entre los efectos de la MOX pre-FML y la MOX post-FML. Puede observarse que el tratamiento 20pre-9post fue el que menos concentración del parámetro ANT obtu-

vo como así también menos Antocianinas. Para interpretar los resultados de los PPL y PPT es útil observar el gráfico de interacción (Fig. 3.7). Se observa que los tratamientos 20pre-Nopost y Nopre-Nopost no tuvieron diferencia en concentración de PPL, dado que como se comentó en la figura A no hubo diferencia al final de la MOX post-FML, luego de un mes, ambos tratamientos, se siguen comportando de la misma manera. Cuando el tratamiento Nopre se combinó con la MOX post-FML, en los tratamientos Nopre-4.5post y Nopre-9post, la concentración de PPT y PPL disminuyó de manera directa con respecto a la dosis de la MOX post-FML. Cuando el tratamiento 20pre se combinó con la dosis 4.5 de la MOX post-FML se comportó de manera similar al tratamiento Nopre-4.5post, disminuyendo PPL y PPT. El comportamiento fue diferente en el tratamiento 20pre-9post donde aumentaron las concentraciones de PPL y PPT a la vez que disminuyeron el nivel de antocianinas. Debido a esto observamos en el mapa de calor que los tratamientos Nopre-Nopost, 20pre-Nopost y 20pre-9post tuvieron mayor concentración de PPT y PPL. Dichas diferencias fueron significativas de acuerdo a tabla suplementaria 3.16. Si bien las diferencias de mayor polimerización no se observaron en el tratamiento 20pre-9post, sí se observaron en Fig. polim.

#### **3.4.4. Discusión general y conclusión**

La pérdida de antocianinas fue común en los tres experimentos. Esta disminución ha sido reportada previamente en numerosos estudios (Atanasova y col. 2002; Cano López y col. 2006; Geldenhuys y col. 2012; Pérez-Magariño y col. 2006) y se debe al hecho que los antocianinas son moléculas inestables que luego forman pigmentos más estables. También se observó formación de pigmentos en los vinos microoxigenados dependiendo de las distintas dosis y momentos, aunque en algunos casos, la concentración de pigmentos disminuyó debido a una posible excesiva polimerización. En las demás variables el comportamiento de los vinos frente a los distintos tratamientos de MOX fue bastante diferente. El distinto comportamiento de los vinos se puede deber a distintos factores como el pH, el nivel de fenoles totales

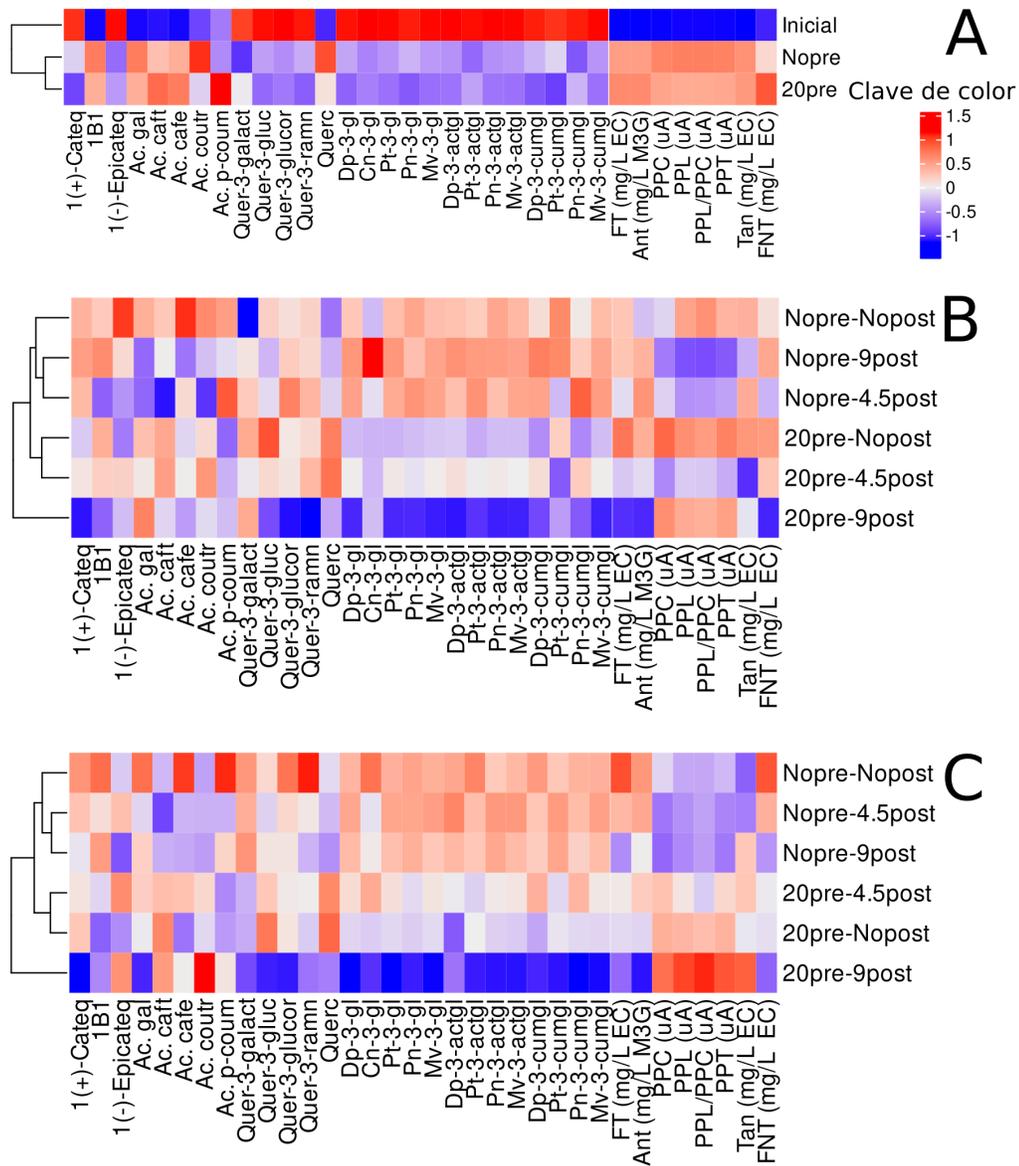


Figura 3.6: Mapa de calor combinado con análisis de clúster de los compuestos fenólicos individuales y parámetros fenólicos globales para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2$ /L/mes, 4.5 mg  $O_2$ /L/mes y 9 mg  $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg  $O_2$ /L/mes). (A) Vinos al final de la MOX pre-FML, (B) Vinos al final de la MOX post-FML y (C) Vinos luego de 6 meses de botella.

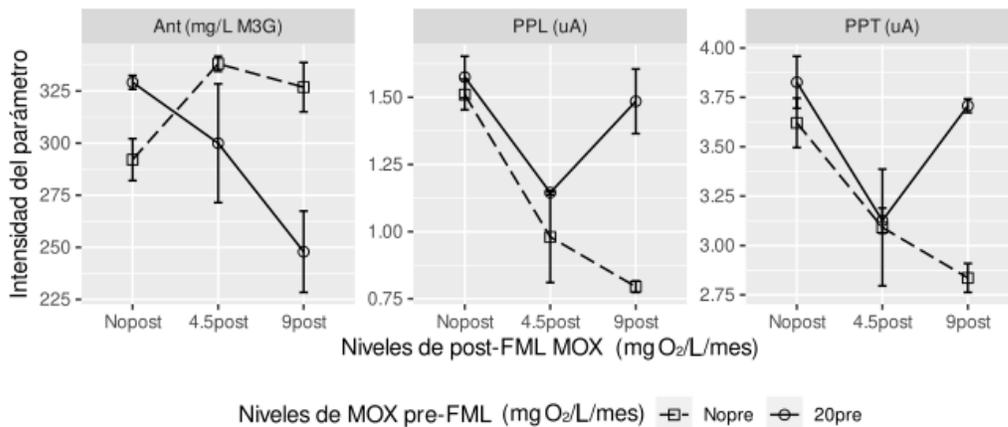


Figura 3.7: Efectos de interacción: para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville, 2014. Vinos sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg O<sub>2</sub>/L/mes, 4.5 mg O<sub>2</sub>/L/mes y 9 mg O<sub>2</sub>/L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg O<sub>2</sub>/L/mes).

y la relación tanino- antocianinas. Kontoudakis y col. (2011) estudió la relación el efecto de la MOX en vinos con diferentes pHs y observó que a mayores pHs las diferencias eran menores e incluso prácticamente inexistentes. En nuestro caso el vino de Drummond tenía un pH elevado (3.8) y las diferencias en MOX fueron muy marcadas, y con consecuencias negativas, ya que durante la crianza en botella hubo pérdidas de fenoles en los vinos microoxigenados. Según Lemaire (2002) los beneficios en la MOX se obtienen cuando la relación tanino- antocianinas es de 1 a 4. En todos los casos la relación estuvo dentro de esos niveles. Aproximadamente la relación tanino-antocianinas de los experimentos es de 2 para Oakville 2013, 3 para los vinos de Drummond y 1 para Oakville 2014. Cano López y col. (2008) realizó ensayo de MOX con vinos con diferente contenido fenólico. Los resultados indicaron que los vinos que obtuvieron mayor nivel de polimerización fueron los que mayor nivel de fenoles tuvieron. Por otro lado, el vino con menor nivel de fenoles fue el que menos polimerización tuvo. En nuestro caso, el vino con mayor nivel de fenoles totales fue el Cabernet Sauvignon de Oakville 2013, sin embargo hubo posiblemente algo de sobreoxigenación debido a que se observó una pérdida

en fenoles totales. Los vinos Drummond 2014 y Oakville 2014 tuvieron el mismo nivel de fenoles totales. A pesar de esto al vino de Drummond se le aplicó un nivel más de MOX pre-FML. Este experimento fue el que más pérdida de fenoles tuvo.

Resumiendo, en el presente trabajo se evaluaron los parámetros fenólicos globales medidos por espectrofotometría y los compuestos fenólicos individuales medidos por HPLC de vinos Cabernet sauvignon sometidos a diferentes dosis de MOX antes y después de la FML en Oakville, USA y Drummond, Mendoza. Los tratamientos con MOX mostraron una disminución de los compuestos flavonoles, muy sensibles a la oxidación y en algunos casos también provocó una disminución de flavanoles. Esta disminución seguramente está relacionada con la formación de uniones antocianinas-taninos. También se observó mayor concentración de los ésteres tartáricos de los ácidos hidroxicinámicos en los vinos con MOX. En general, la MOX pre-FML o la interacción de MOX pre-FML y MOX post-FML parecen ser más efectiva en la formación de pigmentos que sólo la MOX post-FML. La MOX pre-FML no resulta útil si la FML comienza espontáneamente dado que el ACH es consumido por las bacterias lácticas. La MOX disminuyó la concentración de Ant y favoreció la formación de pigmentos, aunque cuando las dosis fueron altas, se produjo disminución de pigmentos y FT. En algunos la pérdida de FT ocurrió durante la MOX y en otros casos las pérdidas se produjeron durante la crianza en botella. En el mismo sentido, un exceso de MOX provocó una disminución en la concentración de taninos. Posiblemente estas diferencias en cuanto a la concentración de pigmentos, se deben a los distintos valores de pH, fenoles y relación taninos antocianos. Más estudios en estas temáticas deberían ser realizados a fin de que los enólogos cuenten con más herramientas para microoxigenar y eviten pérdidas de pigmentos y fenoles.

### **3.5. Tablas suplementarias**

**3.5.1. Tablas suplementarias de parámetros fenólicos globales y compuestos fenólicos individuales para los para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville (Vendimia 2013)**

Tabla 3.3: Parámetros fenólicos globales para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2/L/mes$ , 4.5 mg  $O_2/L/mes$  y 9 mg  $O_2/L/mes$ ) con y sin pre-FML MOX (20 mg  $O_2/L/mes$  y 40 mg  $O_2/L/mes$ ).

Tratamiento	FT (mg/L EC)	Ant (mg/L M3G)	PPC (uA)	PPL (uA)	PPT (uA)	Tan (mg/L EC)
Vino inicial	2712.24±83.21	637.19±21.98	1.72±0.12	0.95±0.03	2.63±0.09	1213.85±41.87
<b>Vinos al final de la MOX pre-FML</b>						
Nopre	2603.23± 8.73 a	530.79± 35.22 a	2.01± 0.03 a	2.44± 0.03 a	4.45± 0 a	1234.14± 45.66 a
20pre	2716.7± 17.05 b	574.46± 10.88 a	2.26± 0.01 b	2.59± 0.09 a	4.85± 0.08 b	1288.8± 10.99 a
40post	2793.48± 52.82 b	518.45± 0.1 a	2.42± 0.03 c	2.86± 0.06 b	5.28± 0.03 c	1329.26± 8.53 a
P-valores	<b>0.0223</b>	0.1495	<b>0.001</b>	<b>0.0185</b>	<b>0.0012</b>	0.0894
<b>Vinos al final de la MOX post-FML</b>						
Nopre-Nopost	2680.24± 87.55 a	415.14± 40.13 a	2.04± 0.07 a	1.31± 0.24 a	3.34± 0.31 a	987.85± 93.44 a
Nopre-4.5post	2726.22± 84.25 a	403.41± 8.11 a	2± 0.03 a	1.23± 0.07 a	3.22± 0.04 a	990.78± 7.39 a
Nopre-9post	2673.39± 104.94 a	394.06± 9.79 a	1.93± 0.07 a	1.1± 0.13 a	3.03± 0.21 a	925.44± 52.04 a
20pre-Nopost	2656.03± 112.66 a	403.29± 6.97 a	2.17± 0.05 a	1.51± 0.28 a	3.68± 0.33 a	999.73± 65.47 a
20pre-4.5post	2766± 109.08 a	420.49± 10.65 a	2.31± 0.05 a	1.69± 0.03 a	4± 0.08 a	1094.26± 27.54 a
20pre-9post	2527.06± 118.97 a	352.39± 14.07 a	2.05± 0.18 a	1.86± 1.19 a	3.91± 1.37 a	921.42± 70.11 a
40pre-Nopost	2321.76± 64.4 a	343.93± 27.62 a	2.12± 0.11 a	1.17± 0.28 a	3.29± 0.38 a	911.71± 105.45 a
40pre-4.5post	2536.04± 111.05 a	362.32± 8.59 a	2.15± 0 a	1.33± 0.15 a	3.48± 0.15 a	985.64± 24.51 a
40pre-9post	2405.98± 108.8 a	344.07± 52.11 a	2.14± 0.02 a	1.22± 0.12 a	3.36± 0.1 a	961.62± 29.18 a
Nopre	2693.28± 76.26 $\beta$	404.2± 21.07 $\beta$	1.99± 0.07 $\alpha$	1.21± 0.16 $\alpha$	3.20± 0.22 $\alpha$	968.03± 58.21 $\alpha$
20pre	2649.7± 138.53 $\beta$	392.06± 32.79 $\alpha\beta$	2.18± 0.15 $\beta$	1.69± 0.57 $\alpha$	3.86± 0.65 $\alpha$	1005.14± 89.35 $\alpha$
40pre	2421.26± 122.42 $\alpha$	350.11± 28.28 $\alpha$	2.14± 0.05 $\alpha\beta$	1.24± 0.17 $\alpha$	3.38± 0.21 $\alpha$	952.99± 60.43 $\alpha$
Nopost	2552.68± 192.39 A	387.45± 40.61 A	2.11± 0.09 A	1.33± 0.26 A	3.44± 0.33 A	966.43± 81.56 A
4.5post	2676.09± 135.46 A	395.41± 27.68 A	2.15± 0.14 A	1.41± 0.23 A	3.57± 0.36 A	1023.56± 57.33 A
9post	2535.48± 147.46 A	363.50± 34.29 A	2.04± 0.13 A	1.40± 0.65 A	3.43± 0.74 A	936.16± 45.68 A
P-valores						
Interaccion pre	0.5101	0.4428	0.2468	0.9163	0.9475	0.3917
post	<b>0.0026</b>	<b>0.0114</b>	<b>0.0076</b>	0.1563	0.1149	0.361
	0.0785	0.1269	0.1095	0.9358	0.8778	0.0931
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>						
Nopre-Nopost	2948.39± 21.04 a	360.08± 6.72 abcde	2.35± 0.14 abc	1.85± 0.02 a	4.2± 0.12 ab	997.66± 44.15 a
Nopre-4.5post	2913.12± 236.75 a	384.24± 11.51 def	2.33± 0.08 abc	2± 0.15 abc	4.33± 0.07 ab	1047.63± 28.8 a
Nopre-9post	2858.96± 64.61 a	409.92± 4.99 g	2.43± 0.02 c	2.24± 0.02 cd	4.67± 0 cd	1130.97± 4.55 a
20pre-Nopost	2846.61± 102.7 a	360.07± 23.77 cd	2.32± 0.02 abc	2.11± 0.24 bcd	4.43± 0.26 bc	1123.33± 202.93 a
20pre-4.5post	2921.9± 2.1 a	393.55± 9.57 efg	2.47± 0 c	2.37± 0.02 de	4.85± 0.02 d	1140.08± 8.34 a
20pre-9post	2638.72± 97.02 a	323.61± 10.05 ab	2.25± 0.12 ab	1.89± 0.07 ab	4.14± 0.19 a	950.36± 60.63 a
40pre-Nopost	2793.48± 87.76 a	354.68± 30.85 b d	2.39± 0.04 bc	1.91± 0.17 ab	4.3± 0.2 ab	1020.43± 39.22 a
40pre-4.5post	2956.28± 23.36 a	401.44± 4.23 fg	2.44± 0 c	2.52± 0 e	4.96± 0 d	1125.74± 12.7 a
40pre-9post	2874.73± 27.99 a	325.57± 14.07 a c	2.21± 0.06 a	2.01± 0.06 abc	4.22± 0 ab	941.39± 21.03 a
Nopre	2906.83± 117.29 $\alpha$	384.75± 23.19 $\alpha$	2.37± 0.09 $\alpha$	2.03± 0.19 $\alpha$	4.4± 0.23 $\alpha$	1058.75± 64.72 $\alpha$
20pre	2802.41± 145.61 $\alpha$	359.07± 33.62 $\alpha$	2.35± 0.11 $\alpha$	2.13± 0.24 $\alpha$	4.47± 0.35 $\alpha$	1071.26± 133.46 $\alpha$
40pre	2874.83± 84.30 $\alpha$	360.56± 37.49 $\alpha$	2.35± 0.11 $\alpha$	2.14± 0.30 $\alpha$	4.49± 0.38 $\alpha$	1029.19± 85.28 $\alpha$
Nopost	2862.83± 93.25 A	358.28± 17.89 A	2.35± 0.07 AB	1.96± 0.18 A	4.31± 0.19 A	1047.14± 111.9 A
4.5post	2930.44± 108.34 A	393.08± 10.38 B	2.42± 0.07 B	2.29± 0.25 B	4.71± 0.30 B	1104.49± 46.82 A
9post	2790.8± 129.62 A	353.03± 44.81 A	2.30± 0.12 A	2.05± 0.16 A	4.35± 0.27 A	1007.57± 99.90 A
P-valores						
Interaccion pre	0.2657	<b>0.0018</b>	<b>0.0383</b>	<b>0.0082</b>	<b>0.0016</b>	0.064
post	0.2324	0.229	0.8102	0.3746	0.6973	0.7341
	0.1043	0.001	0.047	0.0038	0.001	0.1047

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher p<0.05). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOX post-FML (Test LSD Fisher p<0.05). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher p<0.05). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.4: Compuestos fenólicos individuales de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2$ /L/mes, 4.5 mg  $O_2$ /L/mes y 9 mg  $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg  $O_2$ /L/mes y 40 mg  $O_2$ /L/mes).

Tratamiento	Flv-3-oles	Ac. hidroxcinm.	Ac. hidroxbenz.	Flavonl. glic.	Flavonl no glic.	Ant. glic.	Ant. act.	Ant. cum.	Pig. polim.	Fen. polim.
vino inicial	82.74 ± 0.92	51.4 ± 1.44	22.57 ± 2.92	86.23 ± 0.33	5.86 ± 1.82	232.4 ± 53.17	99.73 ± 26.61	489.28 ± 90.71	25.33 ± 7.68	447.09 ± 88.03
<b>Vinos al final de la MOX pre-FML</b>										
Nopre	76.25 ± 8.54 a	52.1 ± 0.42 b	25.42 ± 1.57 a	85.71 ± 1.28 a	7.29 ± 0.14 a	176.07 ± 31.89 a	72.07 ± 13.93 a	11.72 ± 2.98 a	31.62 ± 3.78 a	535.14 ± 71.71 a
20pre	77.55 ± 0.48 a	50.76 ± 0.34 a	26.84 ± 2.95 a	80.37 ± 5.66 a	7.38 ± 0.83 a	160.24 ± 22.14 a	66.51 ± 12.28 a	10.73 ± 2.4 a	31.5 ± 2.64 a	496.78 ± 41.23 a
40pre	77.37 ± 2.26 a	52.14 ± 0.11 b	25.07 ± 0.01 a	86.16 ± 0.11 a	7.42 ± 0.22 a	175.47 ± 1.55 a	72.36 ± 0.1 a	12.04 ± 0.52 a	36.4 ± 1.93 a	585.28 ± 22.93 a
P-valor	0.9674	<b>0.0234</b>	0.6234	0.1995	0.9449	0.7726	0.8486	0.8566	0.2929	0.376
<b>Vinos al final de la MOX post-FML</b>										
Nopre-Nopost	79.2 ± 0.54 a	50.18 ± 0.18 a	28.27 ± 0.17 a	74.4 ± 1.2 a	7.2 ± 0.39 a	147.24 ± 5.36 a	60.99 ± 1.7 a	8.61 ± 0.37 a	25.22 ± 1.73 a	410.02 ± 11.26 a
Nopre-4.5post	82.75 ± 1.93 a	50.04 ± 0.67 a	27.98 ± 0.44 a	74.76 ± 3.07 a	7.35 ± 0.49 a	151.62 ± 2.17 a	61.27 ± 0.61 a	8.83 ± 0.29 a	25.2 ± 1.86 a	400.45 ± 24.3 a
Nopre-9post	81.15 ± 3.21 a	50.63 ± 0.4 a	28.37 ± 0.43 a	76.59 ± 3.04 a	7.57 ± 0.8 a	157.77 ± 8.88 a	63.91 ± 3.4 a	9.14 ± 0.99 a	25.99 ± 2.83 a	414.04 ± 43.94 a
20pre-Nopost	77.43 ± 0.32 a	50.03 ± 0.7 a	28.78 ± 0.21 a	75.08 ± 1.81 a	7.6 ± 0.51 a	140.28 ± 6.09 a	55.84 ± 2.83 a	8.24 ± 1.12 a	26.45 ± 4.5 a	423.44 ± 62.5 a
20pre-4.5post	81.71 ± 1.38 a	51.29 ± 0.74 a	28.94 ± 0 a	79.67 ± 1.11 a	8.57 ± 0.2 a	158.08 ± 3.71 a	62.3 ± 1.51 a	9.39 ± 0.19 a	30.35 ± 0.74 a	452.25 ± 12.01 a
20pre-9post	78.6 ± 3.92 a	50.87 ± 0.08 a	28.97 ± 0.23 a	77.84 ± 5.26 a	7.18 ± 0.41 a	134.15 ± 18.26 a	52.79 ± 7.73 a	7.33 ± 1.03 a	24.53 ± 0.44 a	383.84 ± 12.42 a
40pre-9post	73.67 ± 4.99 a	48.95 ± 0.35 a	28.6 ± 0.26 a	70 ± 2.35 a	6.36 ± 0.52 a	119.04 ± 5.85 a	47.09 ± 2.32 a	6.26 ± 0.38 a	22.73 ± 2.25 a	351.55 ± 31.61 a
40pre-Nopost	76.63 ± 0.34 a	49.54 ± 0.11 a	29.23 ± 0.04 a	72.27 ± 2.84 a	6.74 ± 0.81 a	125.03 ± 29.3 a	48.41 ± 11.42 a	6.82 ± 1.98 a	24.64 ± 2.84 a	374.62 ± 40.74 a
40pre-4.5post	79.12 ± 2.15 a	49.79 ± 0.04 a	29.45 ± 0.66 a	72.53 ± 2.87 a	6.79 ± 0.72 a	130.64 ± 8.04 a	51.64 ± 3.07 a	7.16 ± 0.48 a	25.05 ± 0.92 a	387.71 ± 3 a
Nopre	81.03 ± 2.32 $\beta$	50.28 ± 0.45 $\alpha\beta$	28.21 ± 0.34 $\alpha\beta$	75.25 ± 2.26 $\alpha\beta$	7.37 ± 0.48 $\alpha\beta$	152.21 ± 6.69 $\beta$	62.06 ± 2.25 $\beta$	8.86 ± 0.54 $\alpha$	25.47 ± 1.75 $\alpha$	408.17 ± 23.85 $\alpha$
20pre	79.25 ± 2.72 $\alpha\beta$	50.73 ± 0.73 $\beta$	28.9 ± 0.17 $\beta$	77.53 ± 3.27 $\beta$	7.78 ± 0.71 $\beta$	144.17 ± 14.16 $\alpha\beta$	56.98 ± 5.74 $\alpha\beta$	8.32 ± 1.15 $\alpha$	27.11 ± 3.36 $\alpha$	419.84 ± 42.24 $\alpha$
40pre	76.47 ± 3.45 $\alpha$	49.43 ± 0.42 $\alpha$	29.09 ± 0.51 $\alpha$	71.6 ± 2.43 $\alpha$	6.63 ± 0.58 $\alpha$	124.91 ± 14.78 $\alpha$	49.05 ± 5.78 $\alpha$	6.74 ± 1.01 $\alpha$	24.14 ± 2 $\alpha$	371.3 ± 28.32 $\alpha$
Nopost	77.75 ± 1.22 A	49.72 ± 0.7 A	28.55 ± 0.29 A	73.16 ± 2.86 A	7.06 ± 0.68 A	135.52 ± 13.88 A	54.64 ± 6.54 A	7.7 ± 1.26 A	24.8 ± 2.92 A	395 ± 46.64 A
4.5post	81.19 ± 2.2 A	50.29 ± 0.92 A	28.72 ± 0.62 A	75.57 ± 3.88 A	7.57 ± 0.91 A	146.78 ± 13.46 A	58.41 ± 5.48 A	8.46 ± 1.07 A	26.73 ± 3.22 A	409.11 ± 41.58 A
9post	77.81 ± 4.66 A	50.43 ± 0.54 A	28.93 ± 0.61 A	75.66 ± 3.9 A	7.16 ± 0.66 A	138.98 ± 21.97 A	55.04 ± 9.56 A	7.77 ± 1.54 A	25.19 ± 1.5 A	395.2 ± 25.2 A
P-valores										
pre x post	0.6953	0.2842	0.3663	0.8574	0.3979	0.5991	0.5907	0.5024	0.326	0.3425
pre	<b>0.041</b>	<b>0.0496</b>	<b>0.0031</b>	<b>0.0178</b>	<b>0.0199</b>	<b>0.013</b>	<b>0.005</b>	0.0598	0.1451	0.0694
post	0.0787	0.0502	0.1988	0.2824	0.3084	0.3356	0.4035	0.3602	0.3636	0.7002
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>										
Nopre-Nopost	76.96 ± 1.12 a	55.02 ± 0.1 a	37.03 ± 0.03 a	82.79 ± 0.32 a	13.06 ± 0.86 a	99.35 ± 0.94 a	32.65 ± 0.46 a	5.3 ± 0.07 a	48.88 ± 2.24 a	692.16 ± 37.87 a
Nopre-4.5post	79.33 ± 2.25 a	54.28 ± 0.35 a	36.6 ± 0.47 a	80.94 ± 0.89 a	8.29 ± 0.52 a	106.34 ± 5.43 a	35.49 ± 1.8 a	5.89 ± 0.28 a	44.25 ± 1.62 a	602.76 ± 27.86 a
Nopre-9post	81.3 ± 2.91 a	55.43 ± 0.11 a	37.28 ± 0.21 a	83.96 ± 0.37 a	13.2 ± 0.2 a	119.39 ± 3.29 a	40.74 ± 1.32 a	6.81 ± 0.28 a	43.7 ± 4.3 a	595.89 ± 65.06 a
20pre-Nopost	77.85 ± 2.27 a	55.09 ± 0.02 a	37.45 ± 0.09 a	83.25 ± 0.85 a	14.2 ± 0.35 a	104.5 ± 3.93 a	34.13 ± 0.97 a	5.95 ± 0.43 a	48.83 ± 1.12 a	653.72 ± 32.48 a
20pre-4.5post	81.78 ± 0.7 a	55.36 ± 0.21 a	37.61 ± 0.04 a	83.88 ± 0.38 a	14.82 ± 0.05 a	110.23 ± 5.35 a	36.61 ± 2.03 a	6.21 ± 0.33 a	46.37 ± 1 a	614.15 ± 17.59 a
20pre-9post	75.14 ± 5.65 a	54.38 ± 1.68 a	37.03 ± 0.57 a	80.61 ± 3.37 a	10.27 ± 6.01 a	95.6 ± 17.8 a	31.14 ± 6.82 a	5.21 ± 0.94 a	50.29 ± 1.55 a	692.3 ± 39.07 a
40pre-9post	72.62 ± 7.58 a	54.58 ± 1.61 a	37.26 ± 0.85 a	80.89 ± 3.41 a	13.4 ± 1.52 a	89.03 ± 15 a	28.55 ± 5.31 a	4.81 ± 0.94 a	52.06 ± 0.2 a	702.07 ± 8.39 a
40pre-Nopost	74.37 ± 4.02 a	55.48 ± 0.45 a	37.58 ± 0.32 a	82.69 ± 1.09 a	14.66 ± 0.11 a	92.17 ± 19.05 a	30.06 ± 7.28 a	5.03 ± 1.22 a	55.36 ± 4.51 a	770.38 ± 83.19 a
40pre-4.5post	78.04 ± 1.47 a	55.62 ± 0.13 a	37.83 ± 0.11 a	83.36 ± 0.23 a	14.78 ± 0.09 a	102.59 ± 3.36 a	34.06 ± 0.92 a	5.75 ± 0.28 a	58.26 ± 10.25 a	782.12 ± 130.65 a
Nopre	79.2 ± 2.6 a	54.91 ± 0.55 a	36.97 ± 0.38 a	82.56 ± 1.44 a	11.52 ± 2.55 a	108.36 ± 9.54 a	36.29 ± 3.81 a	6 ± 0.7 a	45.61 ± 3.42 a	630.27 ± 59.97 a
20pre	78.26 ± 4.06 a	54.94 ± 0.88 a	37.36 ± 0.37 a	82.58 ± 2.2 a	13.1 ± 3.48 a	103.44 ± 10.75 a	33.96 ± 4.04 a	5.79 ± 0.67 a	48.5 ± 2.02 ab	653.39 ± 42.42 ab
40pre	75.01 ± 4.61 a	55.23 ± 0.9 a	37.56 ± 0.48 a	82.31 ± 1.97 a	14.28 ± 0.97 a	94.6 ± 12.65 a	30.89 ± 4.79 a	5.2 ± 0.83 a	55.22 ± 5.72 b	751.52 ± 79.42 b
Nopost	76.39 ± 2.67 $\alpha$	55.2 ± 0.3 $\alpha$	37.36 ± 0.3 $\alpha$	82.91 ± 0.69 $\alpha$	14.01 ± 0.88 $\alpha$	97.63 ± 9.89 $\alpha$	31.78 ± 3.54 $\alpha$	5.35 ± 0.69 $\alpha$	51.99 ± 6.77 $\alpha$	709.33 ± 85.94 $\alpha$
4.5post	79.72 ± 2.11 $\alpha$	55.09 ± 0.66 $\alpha$	37.35 ± 0.63 $\alpha$	82.73 ± 1.47 $\alpha$	12.59 ± 3.34 $\alpha$	106.39 ± 5.06 $\alpha$	35.39 ± 1.72 $\alpha$	5.95 ± 0.31 $\alpha$	47.56 ± 3.71 $\alpha$	639.66 ± 50.93 $\alpha$
9post	76.35 ± 5.96 $\alpha$	54.8 ± 1.16 $\alpha$	37.19 ± 0.48 $\alpha$	81.82 ± 2.72 $\alpha$	12.29 ± 3.19 $\alpha$	102.39 ± 17.72 $\alpha$	33.98 ± 6.92 $\alpha$	5.68 ± 1.12 $\alpha$	49.79 ± 5.96 $\alpha$	686.19 ± 92.99 $\alpha$
P-valores										
pre x post	0.5186	0.367	0.2405	0.1709	0.0978	0.3234	0.292	0.1897	0.8045	0.6263
pre	0.1864	0.7625	0.0802	0.9557	0.1273	0.1265	0.1096	0.1396	<b>0.0087</b>	<b>0.0165</b>
post	0.2592	0.684	0.7271	0.5195	0.3574	0.3933	0.3223	0.3247	0.2367	0.1864

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOX post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.5: Antocianos glicosilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2$ /L/mes, 4.5 mg  $O_2$ /L/mes y 9 mg  $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg  $O_2$ /L/mes y 40 mg  $O_2$ /L/mes).

producto	Dp-3-gl	Cn-3-gl	Pt-3-gl	Pn-3-gl	Mv-3-gl
Vino inicial	29.42 ± 5.01	2.1 ± 0.32	24.97 ± 5.36	12.21 ± 2.07	163.7 ± 40.41
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>					
20pre	21.34 ± 2.48 a	1.53 ± 0.14 a	17.43 ± 2.56 a	8.59 ± 1.15 a	111.35 ± 15.81 a
40pre	23.65 ± 0.61 a	1.72 ± 0.08 a	19.15 ± 0.18 a	9.36 ± 0.11 a	121.58 ± 1.13 a
Nopre	22.96 ± 4.89 a	1.62 ± 0.29 a	18.97 ± 3.67 a	9.49 ± 1.72 a	123.02 ± 21.36 a
P-valor	0.8187	0.6926	0.8076	0.7639	0.7519
<b>Vinos al final de la post MOX</b>					
Nopre-Nopost	19.45 ± 1.11 a	1.52 ± 0.16 a	16.11 ± 0.86 a	7.96 ± 0.17 a	102.2 ± 3.05 a
Nopre-4.5post	20.51 ± 0.38 a	1.63 ± 0.01 a	16.77 ± 0.3 a	8.14 ± 0.04 a	104.57 ± 1.46 a
Nopre-9post	21.47 ± 1.3 a	1.51 ± 0.06 a	17.45 ± 1.12 a	8.46 ± 0.52 a	108.88 ± 5.89 a
20pre-Nopost	18.89 ± 0.99 a	1.38 ± 0.06 a	15.33 ± 0.4 a	7.52 ± 0.37 a	97.15 ± 4.26 a
20pre-4.5post	21.61 ± 0.8 a	1.55 ± 0.01 a	17.61 ± 0.49 a	8.48 ± 0.22 a	108.83 ± 2.18 a
20pre-9post	17.96 ± 2.82 a	1.27 ± 0.1 a	14.11 ± 1.81 a	7.44 ± 0.82 a	93.37 ± 12.71 a
40pre-Nopost	15.56 ± 0.72 a	1.17 ± 0.26 a	12.9 ± 0.75 a	6.59 ± 0.28 a	82.83 ± 4.04 a
40pre-9post	16.45 ± 4.58 a	1.17 ± 0.06 a	13.35 ± 3.3 a	6.88 ± 1.38 a	87.19 ± 19.79 a
40pre-4.5post	17.17 ± 1.05 a	1.26 ± 0.11 a	13.78 ± 1.52 a	7.13 ± 0.31 a	91.3 ± 5.05 a
Nopre	20.48 ± 1.2 $\beta$	1.55 ± 0.1 $\beta$	16.78 ± 0.88 $\beta$	8.18 ± 0.33 $\beta$	105.22 ± 4.29 $\beta$
20pre	19.49 ± 2.19 $\alpha\beta$	1.4 ± 0.14 $\alpha\beta$	15.69 ± 1.81 $\alpha\beta$	7.81 ± 0.66 $\alpha\beta$	99.78 ± 9.43 $\alpha\beta$
40pre	16.39 ± 2.24 $\alpha$	1.2 ± 0.14 $\alpha$	13.34 ± 1.71 $\alpha$	6.87 ± 0.69 $\alpha$	87.11 ± 10.05 $\alpha$
Nopost	17.97 ± 2.02 A	1.36 ± 0.18 A	14.78 ± 1.6 A	7.35 ± 0.66 A	94.06 ± 9.46 A
4.5post	19.77 ± 2.16 A	1.48 ± 0.18 A	16.05 ± 1.94 A	7.91 ± 0.65 A	101.57 ± 8.56 A
9post	18.63 ± 3.38 A	1.32 ± 0.2 A	14.97 ± 2.63 A	7.59 ± 1.04 A	96.48 ± 14.75 A
P-valores					
pre x post	0.6034	0.8133	0.4134	0.6388	0.6217
pre	<b>0.0149</b>	<b>0.002</b>	<b>0.0084</b>	<b>0.0112</b>	<b>0.0145</b>
post	0.3268	0.0952	0.3194	0.3148	0.3463
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>					
Nopre-Nopost	15.72 ± 0.16 a	1.09 ± 0.01 a	11.01 ± 0.05 a	5.8 ± 0.02 a	65.73 ± 0.76 a
Nopre-4.5post	17.23 ± 1.03 a	1.17 ± 0.08 a	11.97 ± 0.68 a	6.05 ± 0.32 a	69.92 ± 3.31 a
Nopre-9post	19.38 ± 0.53 a	1.3 ± 0.02 a	13.81 ± 0.52 a	6.56 ± 0.04 a	78.34 ± 2.17 a
20pre-Nopost	16.31 ± 0.69 a	1.15 ± 0.03 a	11.8 ± 0.28 a	6.06 ± 0.11 a	69.18 ± 2.83 a
20pre-4.5post	17.53 ± 0.93 a	1.2 ± 0.05 a	12.54 ± 0.64 a	6.19 ± 0.24 a	72.77 ± 3.5 a
20pre-9post	14.96 ± 3.35 a	1.03 ± 0.21 a	10.46 ± 1.94 a	5.63 ± 0.78 a	63.51 ± 11.52 a
40pre-Nopost	13.71 ± 2.61 a	0.96 ± 0.18 a	9.83 ± 1.61 a	5.36 ± 0.64 a	59.18 ± 9.95 a
40pre-9post	14.22 ± 3.43 a	0.99 ± 0.2 a	10.08 ± 2.27 a	5.51 ± 0.86 a	61.36 ± 12.29 a
40pre-4.5post	16.2 ± 0.49 a	1.1 ± 0.04 a	11.32 ± 0.38 a	5.93 ± 0.14 a	68.04 ± 2.32 a
Nopre	17.45 ± 1.73 a	1.18 ± 0.1 a	12.26 ± 1.33 a	6.14 ± 0.38 a	71.33 ± 6.02 a
20pre	16.27 ± 1.96 a	1.13 ± 0.12 a	11.6 ± 1.32 a	5.96 ± 0.45 a	68.49 ± 6.93 a
40pre	14.71 ± 2.27 a	1.02 ± 0.14 a	10.41 ± 1.45 a	5.6 ± 0.55 a	62.86 ± 8.25 a
Nopost	15.25 ± 1.72 A	1.06 ± 0.12 A	10.88 ± 1.15 A	5.74 ± 0.43 A	64.7 ± 6.49 A
4.5post	16.99 ± 0.91 A	1.16 ± 0.06 A	11.94 ± 0.71 A	6.05 ± 0.22 A	70.24 ± 3.2 A
9post	16.19 ± 3.3 A	1.11 ± 0.2 A	11.45 ± 2.28 A	5.9 ± 0.73 A	67.74 ± 11.23 A
pre x post	0.3632	0.3584	0.173	0.395	0.3411
pre	0.0945	0.0978	0.0676	0.1792	0.1496
post	0.3318	0.4157	0.3496	0.5313	0.4116

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.6: Antocianos acetilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2$ /L/mes, 4.5 mg  $O_2$ /L/mes y 9 mg  $O_2$ /L/mes) con y sin pre-FML MOX (20 mg  $O_2$ /L/mes y 40 mg  $O_2$ /L/mes).

producto	Dp-3-actgl	Pt-3-actgl	Pn-3-actgl	Mv-3-actgl
Vino inicial	11.32 ± 2.54	9.74 ± 3.25	7.82 ± 1.35	70.85 ± 19.47
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>				
20pre	7.44 ± 1.14 a	6.09 ± 0.64 a	5.16 ± 1.73 a	47.82 ± 8.77 a
40pre	8.73 ± 0.27 a	6.23 ± 0.26 a	5.73 ± 0.18 a	51.67 ± 0.45 a
Nopre	8.05 ± 1.65 a	6.63 ± 1.34 a	5.83 ± 1.41 a	51.57 ± 9.57 a
P -valores	0.6442	0.8255	0.8554	0.8594
<b>Vinos al final de la post MOX</b>				
Nopre-Nopost	6.92 ± 0.28 a	5.94 ± 0.78 a	4.25 ± 0.2 a	43.88 ± 0.84 a
Nopre-4.5post	7.08 ± 0.03 a	6 ± 0.66 a	4.28 ± 0.03 a	43.91 ± 0.11 a
Nopre-9post	7.38 ± 0.41 a	6.02 ± 0.36 a	4.33 ± 0.01 a	46.18 ± 2.63 a
20pre-Nopost	6.45 ± 0.26 a	5.32 ± 0.45 a	3.77 ± 0.25 a	40.3 ± 1.87 a
20pre-4.5post	7.4 ± 0.17 a	5.95 ± 0.15 a	4.01 ± 0.07 a	44.94 ± 1.13 a
20pre-9post	6.22 ± 0.82 a	5.03 ± 0.82 a	3.52 ± 0.42 a	38.02 ± 5.69 a
40pre-Nopost	5.58 ± 0.28 a	4.39 ± 0.18 a	3.01 ± 0.6 a	34 ± 1.61 a
40pre-9post	5.67 ± 1.32 a	4.71 ± 1.2 a	3.12 ± 0.25 a	35.01 ± 8.31 a
40pre-4.5post	6.04 ± 0.32 a	4.95 ± 0.31 a	3.33 ± 0.28 a	37.32 ± 2.16 a
Nopre	7.13 ± 0.3 β	5.99 ± 0.49 β	4.29 ± 0.1 β	44.66 ± 1.71 β
20pre	6.69 ± 0.68 αβ	5.44 ± 0.6 αβ	3.76 ± 0.31 β	41.09 ± 4.17 αβ
40pre	5.76 ± 0.66 α	4.68 ± 0.61 α	3.15 ± 0.35 α	35.44 ± 4.19 α
Nopost	6.32 ± 0.64 A	5.22 ± 0.81 A	3.71 ± 0.54 A	39.39 ± 4.62 A
4.5post	6.84 ± 0.66 A	5.64 ± 0.63 A	3.87 ± 0.46 A	42.06 ± 3.85 A
9post	6.42 ± 1.06 A	5.25 ± 0.9 A	3.62 ± 0.68 A	39.74 ± 6.95 A
P-valores				
pre x post	0.5291	0.8351	0.7716	0.5542
pre	<b>0.0072</b>	<b>0.0189</b>	<b>0.0003</b>	<b>0.0058</b>
post	0.288	0.479	0.3704	0.4271
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>				
Nopre-Nopost	4.25 ± 0.15 a	3.38 ± 0.05 a	1.85 ± 0.07 a	23.17 ± 0.34 a
Nopre-4.5post	4.56 ± 0.01 a	3.62 ± 0.32 a	1.91 ± 0.06 a	25.4 ± 1.43 a
Nopre-9post	5.07 ± 0.08 a	4.29 ± 0.25 a	2.21 ± 0.08 a	29.16 ± 1.07 a
20pre-Nopost	4.1 ± 0.15 a	3.45 ± 0.01 a	1.93 ± 0.05 a	24.66 ± 0.86 a
20pre-4.5post	4.47 ± 0.3 a	3.78 ± 0.14 a	2.01 ± 0.07 a	26.35 ± 1.52 a
20pre-9post	3.82 ± 0.87 a	3.24 ± 0.65 a	1.75 ± 0.37 a	22.32 ± 4.93 a
40pre-Nopost	3.42 ± 0.56 a	2.9 ± 0.56 a	1.62 ± 0.25 a	20.61 ± 3.93 a
40pre-9post	3.57 ± 0.82 a	3.26 ± 0.79 a	1.65 ± 0.3 a	21.58 ± 5.38 a
40pre-4.5post	4.03 ± 0.1 a	3.58 ± 0.03 a	1.87 ± 0.01 a	24.59 ± 0.86 a
Nopre	4.63 ± 0.38 α	3.76 ± 0.46 α	1.99 ± 0.18 α	25.91 ± 2.83 α
20pre	4.13 ± 0.51 α	3.49 ± 0.38 α	1.90 ± 0.21 α	24.44 ± 2.96 α
40pre	3.67 ± 0.53 α	3.25 ± 0.53 α	1.71 ± 0.21 α	22.26 ± 3.53 α
Nopost	3.92 ± 0.48 A	3.24 ± 0.37 A	1.8 ± 0.19 A	22.81 ± 2.57 A
4.5post	4.35 ± 0.29 A	3.66 ± 0.18 A	1.93 ± 0.07 A	25.44 ± 1.28 A
9post	4.15 ± 0.9 A	3.6 ± 0.71 A	1.87 ± 0.34 A	24.36 ± 4.98 A
P-valores				
pre x post	0.4174	0.28	0.2312	0.2911
pre	0.0813	0.1532	0.0792	0.1457
post	0.3329	0.2289	0.4964	0.3328

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.7: Antocianos cumarilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2/L/mes$ , 4.5 mg  $O_2/L/mes$  y 9 mg  $O_2/L/mes$ ) con y sin pre-FML MOX (20 mg  $O_2/L/mes$  y 40 mg  $O_2/L/mes$ ).

producto	Dp-3-actgl	Pt-3-actgl	Pn-3-actgl	Mv-3-actgl
Vino inicial	11.32 ± 2.54	9.74 ± 3.25	7.82 ± 1.35	70.85 ± 19.47
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>				
20pre	7.44 ± 1.14 a	6.09 ± 0.64 a	5.16 ± 1.73 a	47.82 ± 8.77 a
40pre	8.73 ± 0.27 a	6.23 ± 0.26 a	5.73 ± 0.18 a	51.67 ± 0.45 a
Nopre	8.05 ± 1.65 a	6.63 ± 1.34 a	5.83 ± 1.41 a	51.57 ± 9.57 a
P -valores	0.6442	0.8255	0.8554	0.8594
<b>Vinos al final de la post MOX</b>				
Nopre-Nopost	6.92 ± 0.28 a	5.94 ± 0.78 a	4.25 ± 0.2 a	43.88 ± 0.84 a
Nopre-4.5post	7.08 ± 0.03 a	6 ± 0.66 a	4.28 ± 0.03 a	43.91 ± 0.11 a
Nopre-9post	7.38 ± 0.41 a	6.02 ± 0.36 a	4.33 ± 0.01 a	46.18 ± 2.63 a
20pre-4.5post	6.45 ± 0.26 a	5.32 ± 0.45 a	3.77 ± 0.25 a	40.3 ± 1.87 a
20pre-9post	7.4 ± 0.17 a	5.95 ± 0.15 a	4.01 ± 0.07 a	44.94 ± 1.13 a
40pre-4.5post	6.22 ± 0.82 a	5.03 ± 0.82 a	3.52 ± 0.42 a	38.02 ± 5.69 a
40pre-9post	5.58 ± 0.28 a	4.39 ± 0.18 a	3.01 ± 0.6 a	34 ± 1.61 a
40pre-9post	5.67 ± 1.32 a	4.71 ± 1.2 a	3.12 ± 0.25 a	35.01 ± 8.31 a
40pre-4.5post	6.04 ± 0.32 a	4.95 ± 0.31 a	3.33 ± 0.28 a	37.32 ± 2.16 a
Nopre	7.13 ± 0.3 β	5.99 ± 0.49 β	4.29 ± 0.1 β	44.66 ± 1.71 β
20pre	6.69 ± 0.68 αβ	5.44 ± 0.6 αβ	3.76 ± 0.31 β	41.09 ± 4.17 αβ
40pre	5.76 ± 0.66 α	4.68 ± 0.61 α	3.15 ± 0.35 α	35.44 ± 4.19 α
Nopost	6.32 ± 0.64 A	5.22 ± 0.81 A	3.71 ± 0.54 A	39.39 ± 4.62 A
4.5post	6.84 ± 0.66 A	5.64 ± 0.63 A	3.87 ± 0.46 A	42.06 ± 3.85 A
9post	6.42 ± 1.06 A	5.25 ± 0.9 A	3.62 ± 0.68 A	39.74 ± 6.95 A
P-valores				
pre x post	0.5291	0.8351	0.7716	0.5542
pre	<b>0.0072</b>	<b>0.0189</b>	<b>0.0003</b>	<b>0.0058</b>
post	0.288	0.479	0.3704	0.4271
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>				
Nopre-Nopost	4.25 ± 0.15 a	3.38 ± 0.05 a	1.85 ± 0.07 a	23.17 ± 0.34 a
Nopre-4.5post	4.56 ± 0.01 a	3.62 ± 0.32 a	1.91 ± 0.06 a	25.4 ± 1.43 a
Nopre-9post	5.07 ± 0.08 a	4.29 ± 0.25 a	2.21 ± 0.08 a	29.16 ± 1.07 a
20pre-Nopost	4.1 ± 0.15 a	3.45 ± 0.01 a	1.93 ± 0.05 a	24.66 ± 0.86 a
20pre-4.5post	4.47 ± 0.3 a	3.78 ± 0.14 a	2.01 ± 0.07 a	26.35 ± 1.52 a
20pre-9post	3.82 ± 0.87 a	3.24 ± 0.65 a	1.75 ± 0.37 a	22.32 ± 4.93 a
40pre-Nopost	3.42 ± 0.56 a	2.9 ± 0.56 a	1.62 ± 0.25 a	20.61 ± 3.93 a
40pre-9post	3.57 ± 0.82 a	3.26 ± 0.79 a	1.65 ± 0.3 a	21.58 ± 5.38 a
40pre-4.5post	4.03 ± 0.1 a	3.58 ± 0.03 a	1.87 ± 0.01 a	24.59 ± 0.86 a
Nopre	4.63 ± 0.38 α	3.76 ± 0.46 α	1.99 ± 0.18 α	25.91 ± 2.83 α
20pre	4.13 ± 0.51 α	3.49 ± 0.38 α	1.90 ± 0.21 α	24.44 ± 2.96 α
40pre	3.67 ± 0.53 α	3.25 ± 0.53 α	1.71 ± 0.21 α	22.26 ± 3.53 α
Nopost	3.92 ± 0.48 A	3.24 ± 0.37 A	1.8 ± 0.19 A	22.81 ± 2.57 A
4.5post	4.35 ± 0.29 A	3.66 ± 0.18 A	1.93 ± 0.07 A	25.44 ± 1.28 A
9post	4.15 ± 0.9 A	3.6 ± 0.71 A	1.87 ± 0.34 A	24.36 ± 4.98 A
P-valores				
pre x post	0.4174	0.28	0.2312	0.2911
pre	0.0813	0.1532	0.0792	0.1457
post	0.3329	0.2289	0.4964	0.3328

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.8: Flavan-3-oles de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2/L/mes$ , 4.5 mg  $O_2/L/mes$  y 9 mg  $O_2/L/mes$ ) con y sin pre-FML MOX (20 mg  $O_2/L/mes$  y 40 mg  $O_2/L/mes$ ).

Tratamiento	1(+)-Cateq	1B1	1(-)-Epicateq
Vino inicial	40.08 ± 3.37	27.68 ± 5.07	14.98 ± 2.61
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>			
20pre	34.75 ± 1.24 a	29.38 ± 1.84 a	13.42 ± 1.08 a
40pre	35.33 ± 0.39 a	28.75 ± 0.52 a	13.29 ± 1.34 a
Nopre	35.57 ± 3.33 a	29.29 ± 2.69 a	11.39 ± 2.53 a
P-valores	0.9337	0.9482	0.4957
<b>Vinos al final de la post MOX</b>			
Nopre-Nopost	34.49 ± 0.12 a	33.92 ± 0.57 a	10.79 ± 0.16 a
Nopre-4.5post	34.78 ± 0.23 a	34.77 ± 0.82 a	13.2 ± 0.88 a
Nopre-9post	35.36 ± 0.75 a	35.05 ± 0.92 a	10.74 ± 1.54 a
20pre-Nopost	33.69 ± 0.26 a	31.64 ± 1.36 a	12.1 ± 0.78 a
20pre-4.5post	35.08 ± 0.35 a	33.4 ± 0.19 a	13.23 ± 1.92 a
20pre-9post	33.2 ± 1.63 a	33.48 ± 2.26 a	11.92 ± 0.03 a
40pre-Nopost	32 ± 0.28 a	30.88 ± 1.57 a	10.68 ± 1.73 a
40pre-4.5post	32.11 ± 1.69 a	32.43 ± 1.55 a	12.08 ± 1.28 a
40pre-9post	33.26 ± 0.11 a	33.79 ± 0.76 a	12.2 ± 0.94 a
Nopre	34.88 ± 0.53 $\beta$	34.58 ± 0.8 $\alpha$	11.58 ± 1.49 $\alpha$
20pre	33.99 ± 1.15 $\alpha\beta$	32.84 ± 1.5 $\alpha\beta$	12.42 ± 1.12 $\alpha$
40pre	32.45 ± 0.99 $\alpha$	32.37 ± 1.67 $\alpha$	11.65 ± 1.29 $\alpha$
Nopost	33.39 ± 1.15 A	32.67 ± 1.41 A	11.7 ± 0.89 A
4.5post	34.37 ± 0.89 A	33.98 ± 0.81 A	12.84 ± 1.25 A
9post	33.56 ± 1.85 A	33.13 ± 2.29 A	11.12 ± 1.21 A
P-valores			
pre x post	0.4061	0.3139	0.6621
pre	<b>0.0025</b>	<b>0.0325</b>	0.4398
post	0.1549	0.2388	0.0893
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>			
Nopre-Nopost	29.5 ± 0.05 a	36.63 ± 0.14 a	10.84 ± 0.93 a
Nopre-4.5post	30.41 ± 1.03 a	36.88 ± 0.81 a	12.04 ± 0.41 a
Nopre-9post	31.4 ± 0.87 a	36.92 ± 2.12 a	12.98 ± 0.08 a
20pre-Nopost	29.49 ± 1 a	35.85 ± 0.98 a	12.51 ± 0.29 a
20pre-4.5post	31.3 ± 0.75 a	37.36 ± 0.45 a	13.13 ± 0.4 a
20pre-9post	28.02 ± 3.07 a	34.86 ± 2.21 a	12.26 ± 0.38 a
40pre-9post	27.61 ± 3.14 a	34.1 ± 2.33 a	10.91 ± 2.11 a
40pre-Nopost	28.16 ± 1.27 a	34.37 ± 1.86 a	11.84 ± 0.89 a
40pre-4.5post	29.58 ± 0.54 a	35.77 ± 0.01 a	12.69 ± 0.91 a
Nopre	30.44 ± 1.04 $\alpha$	36.81 ± 1.03 $\alpha$	11.95 ± 1.06 $\alpha$
20pre	29.6 ± 2.09 $\alpha$	36.02 ± 1.57 $\alpha$	12.63 ± 0.49 $\alpha$
40pre	28.45 ± 1.78 $\alpha$	34.75 ± 1.56 $\alpha$	11.81 ± 1.36 $\alpha$
Nopost	29.05 ± 1 A	35.62 ± 1.39 A	11.73 ± 0.96 A
4.5post	30.43 ± 0.99 A	36.67 ± 0.84 A	12.62 ± 0.69 A
9post	29.01 ± 2.73 A	35.3 ± 2.16 A	12.05 ± 1.34 A
P-valores			
pre x post	0.4432	0.8144	0.2349
pre	0.2984	0.1063	0.3857
post	0.2803	0.2971	0.2976

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.9: Ácidos fenólicos de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2/L/mes$ , 4.5 mg  $O_2/L/mes$  y 9 mg  $O_2/L/mes$ ) con y sin pre-FML MOX (20 mg  $O_2/L/mes$  y 40 mg  $O_2/L/mes$ ).

Tratamiento	Ácidos Ac. hidroxcinm.				Ac. hidroxbenz.
	Ac. caft	Ac. cafe	Ac. coutr	Ac. p-coum	Ac. gal
Vino inicial	33.14 ± 5.74	6.16 ± 6.86	10.14 ± 1.55	1.96 ± 1.87	22.57 ± 2.92
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>					
20pre	28.37 ± 1.3 a	10.45 ± 0.92 b	8.74 ± 0.34 a	3.2 ± 0.38 b	26.84 ± 2.95 a
40pre	31.58 ± 0.35 b	8.33 ± 0.22 a	9.63 ± 0.06 b	2.6 ± 0.08 a	25.07 ± 0.01 a
Nopre	29.08 ± 0.2 a	10.76 ± 0.22 b	9 ± 0.08 a	3.26 ± 0.09 b	25.42 ± 1.57 a
P-valores	0.0192	0.013	0.0174	0.0473	0.6234
<b>Vinos al final de la post MOX</b>					
Nopre-Nopost	25.09 ± 0.23 a	13.12 ± 0.1 a	7.91 ± 0.09 a	4.06 ± 0.04 a	28.27 ± 0.17 a
Nopre-4.5post	24.54 ± 0.76 a	13.59 ± 1.33 a	7.73 ± 0.23 a	4.19 ± 0.34 a	27.98 ± 0.44 a
Nopre-9post	25.54 ± 0.03 a	13.05 ± 0.13 a	7.97 ± 0.16 a	4.07 ± 0.1 a	28.37 ± 0.43 a
20pre-Nopost	26.96 ± 0.7 a	11.17 ± 0.11 a	8.43 ± 0.11 a	3.47 ± 0.01 a	28.78 ± 0.21 a
20pre-4.5post	27.71 ± 0.74 a	11.4 ± 0.15 a	8.66 ± 0.2 a	3.52 ± 0.05 a	28.94 ± 0 a
20pre-9post	27.46 ± 0.22 a	11.34 ± 0.05 a	8.56 ± 0.03 a	3.51 ± 0.12 a	28.97 ± 0.23 a
40pre-Nopost	27.86 ± 0.72 a	9.05 ± 0.07 a	8.72 ± 0.2 a	3 ± 0.02 a	28.6 ± 0.26 a
40pre-4.5post	28.14 ± 0.44 a	9.35 ± 0.48 a	8.77 ± 0.14 a	3.02 ± 0.09 a	29.23 ± 0.04 a
40pre-9post	28.8 ± 0.01 a	9.55 ± 0.38 a	8.94 ± 0.03 a	3.08 ± 0.09 a	29.45 ± 0.66 a
Nopre	25.06 ± 0.58 $\alpha$	13.25 ± 0.65 $\gamma$	7.87 ± 0.17 $\alpha$	4.11 ± 0.17 $\gamma$	28.21 ± 0.34 $\alpha$
20pre	27.38 ± 0.58 $\beta$	11.3 ± 0.14 $\beta$	8.55 ± 0.14 $\beta$	3.5 ± 0.06 $\beta$	28.9 ± 0.17 $\beta$
40pre	28.27 ± 0.57 $\beta$	9.31 ± 0.36 $\alpha$	8.81 ± 0.15 $\beta$	3.03 ± 0.07 $\alpha$	29.09 ± 0.51 $\beta$
Nopost	26.64 ± 1.34 A	11.21 ± 1.7 A	8.35 ± 0.39 A	3.52 ± 0.47 A	28.55 ± 0.29 A
4.5post	26.8 ± 1.83 AB	11.51 ± 1.91 A	8.38 ± 0.53 A	3.6 ± 0.52 A	28.72 ± 0.62 A
9post	27.27 ± 1.47 B	11.15 ± 1.8 A	8.49 ± 0.44 A	3.53 ± 0.48 A	28.93 ± 0.61 A
P-valores					
pre x post	0.1403	0.9172	0.053	0.9765	0.3663
pre	<b>0.0111</b>	<b>0.0025</b>	<b>0.0125</b>	<b>0</b>	<b>0.0031</b>
post	<b>0.0447</b>	0.4106	0.058	0.5469	0.1988
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>					
Nopre-Nopost	28.07 ± 0.01 a	12.79 ± 0.02 a	9.38 ± 0.1 a	4.78 ± 0 a	37.03 ± 0.03 a
Nopre-4.5post	27.14 ± 0.93 a	13.18 ± 1.22 a	9.07 ± 0.27 a	4.9 ± 0.34 a	36.6 ± 0.47 a
Nopre-9post	28.28 ± 0.16 a	12.84 ± 0.23 a	9.38 ± 0.04 a	4.93 ± 0.08 a	37.28 ± 0.21 a
20pre-Nopost	29.98 ± 0.05 a	10.97 ± 0 a	9.93 ± 0.02 a	4.2 ± 0.06 a	37.45 ± 0.09 a
20pre-4.5post	30.1 ± 0.3 a	11.08 ± 0.2 a	9.95 ± 0.09 a	4.23 ± 0.03 a	37.61 ± 0.04 a
20pre-9post	29.47 ± 0.82 a	10.84 ± 0.31 a	9.9 ± 0.39 a	4.17 ± 0.17 a	37.03 ± 0.57 a
40pre-9post	31.54 ± 0.87 a	8.76 ± 0.41 a	10.52 ± 0.17 a	3.67 ± 0.24 a	37.26 ± 0.85 a
40pre-Nopost	31.57 ± 0.51 a	9.4 ± 0.33 a	10.62 ± 0.09 a	3.87 ± 0.07 a	37.58 ± 0.32 a
40pre-4.5post	31.67 ± 0.4 a	9.49 ± 0.33 a	10.64 ± 0.34 a	3.96 ± 0.11 a	37.83 ± 0.11 a
Nopre	27.83 ± 0.69 $\alpha$	12.94 ± 0.58 $\gamma$	9.28 ± 0.21 $\alpha$	4.87 ± 0.17 $\beta$	36.97 ± 0.38 $\alpha$
20pre	29.85 ± 0.49 $\beta$	10.96 ± 0.2 $\beta$	9.93 ± 0.18 $\beta$	4.2 ± 0.09 $\alpha$	37.36 ± 0.37 $\alpha$
40pre	31.59 ± 0.49 $\gamma$	9.21 ± 0.45 $\alpha$	10.59 ± 0.19 $\gamma$	3.83 ± 0.18 $\alpha$	37.56 ± 0.48 $\alpha$
Nopost	29.87 ± 1.58 A	11.05 ± 1.53 A	9.99 ± 0.59 A	4.28 ± 0.41 A	37.36 ± 0.3 A
4.5post	29.64 ± 2.11 A	11.25 ± 1.75 A	9.84 ± 0.67 A	4.36 ± 0.46 A	37.35 ± 0.63 A
9post	29.76 ± 1.57 A	10.81 ± 1.84 A	9.97 ± 0.58 A	4.25 ± 0.58 A	37.19 ± 0.48 A
P-valores					
pre x post	0.3038	0.7672	0.7488	0.4207	0.2405
pre	<b>0</b>	<b>0.0039</b>	<b>0.0044</b>	<b>0.0068</b>	0.0802
post	0.7712	0.2535	0.473	0.3918	0.7271

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.10: Flavanoles de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2013, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2/L/mes$ , 4.5 mg  $O_2/L/mes$  y 9 mg  $O_2/L/mes$ ) con y sin pre-FML MOX (20 mg  $O_2/L/mes$  y 40 mg  $O_2/L/mes$ ).

producto	Flavonl. glic.				Flavonl no glic.	
	Quer-3-galact	Quer-3-gluc	Quer-3-glucor	Quer-3-ramn	Querc	Kamf
Vino inicial	3.73 ± 0.05	32.25 ± 3.08	35.88 ± 3.15	14.38 ± 0.22	4.73 ± 1.37	1.13 ± 0.45
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>						
20pre	3.78 ± 0.05 a	26.93 ± 2.98 a	35.8 ± 2.14 a	13.86 ± 0.59 a	5.89 ± 0.6 a	1.49 ± 0.23 a
40pre	3.87 ± 0.11 a	28.45 ± 0.26 a	39.24 ± 0.02 b	14.6 ± 0.01 a	6.01 ± 0.21 a	1.41 ± 0.01 a
Nopre	3.73 ± 0.1 a	29.33 ± 1.14 a	38.17 ± 0.1 ab	14.47 ± 0.14 a	5.86 ± 0.15 a	1.43 ± 0.03 a
P-valores	0.3456	0.3897	0.0722	0.1395	0.8856	0.7481
<b>Vinos al final de la post MOX</b>						
Nopre-Nopost	3.64 ± 0.06 c	24.45 ± 0.1 a	33.21 ± 1.26 a	13.1 ± 0.11 a	5.68 ± 0.3 a	1.52 ± 0.09 a
Nopre-4.5post	3.56 ± 0.04 bc	24.35 ± 0.71 a	33.77 ± 1.79 a	13.08 ± 0.53 a	5.84 ± 0.42 a	1.51 ± 0.07 a
Nopre-9post	3.65 ± 0.09 c	24.94 ± 0.98 a	34.6 ± 1.43 a	13.4 ± 0.54 a	6 ± 0.6 a	1.56 ± 0.2 a
20pre-Nopost	3.7 ± 0.16 c	24.59 ± 0.32 a	33.6 ± 0.98 a	13.19 ± 0.36 a	6.03 ± 0.39 a	1.57 ± 0.12 a
20pre-4.5post	3.89 ± 0 d	25.16 ± 0.19 a	36.66 ± 0.76 a	13.95 ± 0.15 a	6.82 ± 0.12 a	1.75 ± 0.08 a
20pre-9post	3.65 ± 0.04 c	24.8 ± 0.07 a	36.33 ± 5.07 a	13.06 ± 0.3 a	5.71 ± 0.33 a	1.47 ± 0.08 a
40pre-Nopost	3.3 ± 0.05 a	23.38 ± 0.23 a	30.99 ± 1.71 a	12.33 ± 0.36 a	5.05 ± 0.4 a	1.32 ± 0.12 a
40pre-4.5post	3.43 ± 0.07 ab	23.76 ± 0.33 a	32.15 ± 1.88 a	12.66 ± 0.43 a	5.37 ± 0.59 a	1.36 ± 0.14 a
40pre-9post	3.45 ± 0.03 ab	24.04 ± 0.46 a	32.6 ± 2.08 a	12.73 ± 0.43 a	5.38 ± 0.67 a	1.42 ± 0.13 a
Nopre	3.62 ± 0.07 $\beta$	24.58 ± 0.61 $\alpha\beta$	33.86 ± 1.33 $\alpha$	13.19 ± 0.38 $\alpha\beta$	5.84 ± 0.38 $\alpha\beta$	1.53 ± 0.11 $\alpha$
20pre	3.75 ± 0.13 $\beta$	24.85 ± 0.31 $\beta$	35.53 ± 2.78 $\alpha$	13.4 ± 0.48 $\beta$	6.19 ± 0.56 $\beta$	1.6 ± 0.15 $\alpha$
40pre	3.39 ± 0.08 $\alpha$	23.72 ± 0.4 $\alpha$	31.91 ± 1.65 $\alpha$	12.57 ± 0.37 $\alpha$	5.27 ± 0.47 $\alpha$	1.36 ± 0.11 $\alpha$
Nopost	3.55 ± 0.21 A	24.14 ± 0.62 A	32.6 ± 1.64 A	12.87 ± 0.48 A	5.59 ± 0.53 A	1.47 ± 0.15 A
4.5post	3.63 ± 0.22 A	24.52 ± 0.65 A	34.19 ± 2.38 A	13.23 ± 0.66 A	6.01 ± 0.74 A	1.56 ± 0.17 A
9post	3.58 ± 0.12 A	24.5 ± 0.74 A	34.51 ± 3.03 A	13.06 ± 0.45 A	5.7 ± 0.51 A	1.46 ± 0.15 A
P-valores						
pre x post	<b>0.045</b>	0.6091	0.9397	0.3005	0.3868	0.4464
pre	<b>0</b>	<b>0.0064</b>	0.1602	<b>0.0116</b>	<b>0.0199</b>	0.0965
post	0.2454	0.3368	0.333	0.3179	0.299	0.3441
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>						
Nopre-Nopost	4.06 ± 0.07 a	19.12 ± 0.05 cd	44.44 ± 0.38 a	15.16 ± 0.07 a	10.94 ± 0.69 a	2.12 ± 0.17 a
Nopre-4.5post	3.97 ± 0.05 a	17.47 ± 0.03 a	44.62 ± 0.78 a	14.87 ± 0.13 a	6.86 ± 0.45 a	1.42 ± 0.07 a
Nopre-9post	4.19 ± 0.03 a	19.33 ± 0.4 cd	45.14 ± 0.04 a	15.3 ± 0.04 a	11.03 ± 0.15 a	2.18 ± 0.06 a
20pre-Nopost	4.08 ± 0.25 a	18.85 ± 0.21 bc	45.1 ± 0.31 a	15.23 ± 0.08 a	11.37 ± 0.02 a	2.83 ± 0.33 a
20pre-4.5post	4.2 ± 0.04 a	19.84 ± 0.43 d	44.54 ± 0.05 a	15.3 ± 0.05 a	11.89 ± 0.18 a	2.94 ± 0.23 a
20pre-9post	3.84 ± 0.22 a	18.14 ± 0.91 ab	43.86 ± 1.58 a	14.77 ± 0.67 a	8.24 ± 4.86 a	2.03 ± 1.15 a
40pre-4.5post	3.97 ± 0.06 a	19.24 ± 0.47 cd	42.91 ± 2.37 a	14.73 ± 0.57 a	10.5 ± 1.35 a	2.9 ± 0.17 a
40pre-9post	4.02 ± 0 a	19.47 ± 0.05 cd	43.59 ± 1.19 a	15.08 ± 0.26 a	11.61 ± 0.07 a	3.05 ± 0.04 a
40pre-Nopost	4.15 ± 0.09 a	19.87 ± 0.26 d	44.73 ± 0.08 a	15.2 ± 0.05 a	11.7 ± 0.21 a	3.07 ± 0.12 a
Nopre	4.07 ± 0.11 $\alpha$	18.64 ± 0.93 $\alpha$	44.74 ± 0.5 $\alpha$	15.11 ± 0.21 $\alpha$	9.61 ± 2.16 $\alpha$	1.91 ± 0.39 $\alpha$
20pre	4.04 ± 0.22 $\alpha$	18.94 ± 0.89 $\alpha$	44.5 ± 0.91 $\alpha$	15.1 ± 0.4 $\alpha$	10.5 ± 2.8 $\alpha$	2.6 ± 0.7 $\alpha\beta$
40pre	4.04 ± 0.1 $\alpha$	19.53 ± 0.38 $\alpha$	43.74 ± 1.44 $\alpha$	15 ± 0.36 $\alpha$	11.27 ± 0.85 $\alpha$	3.01 ± 0.13 $\beta$
Nopost	4.1 ± 0.13 A	19.28 ± 0.5 A	44.38 ± 0.89 A	15.16 ± 0.14 A	11.34 ± 0.47 A	2.67 ± 0.47 A
4.5post	4.05 ± 0.13 A	18.93 ± 1.16 A	44.63 ± 0.36 A	15.12 ± 0.21 A	10.12 ± 2.53 A	2.47 ± 0.82 A
9post	4.01 ± 0.18 A	18.9 ± 0.77 A	43.97 ± 1.62 A	14.94 ± 0.49 A	9.92 ± 2.62 A	2.37 ± 0.67 A
P-valores						
pre x post	0.0615	<b>0.0041</b>	0.507	0.281	0.0899	0.1687
pre	0.8735	0.1069	0.2938	0.8081	0.2901	<b>0.0043</b>
post	0.5373	0.2098	0.5777	0.45	0.3412	0.4637

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

**3.5.2. Tablas suplementarias de parámetros fenólicos globales y compuestos fenólicos individuales para los para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond (Vendimia 2014)**

Tabla 3.11: Parámetros fenólicos globales de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2$ /L/mes, 4.5 mg  $O_2$ /L/mes y 9 mg  $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg  $O_2$ /L/mes y 40 mg  $O_2$ /L/mes)

Treatment	FT (mg/L EC)	Ant (mg/L M3G)	PPC (uA)	PPL (uA)	PPT (uA)	Tan (mg/L EC)
Initial						
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>						
Nopre	3369.11± 71.28 a	294.9± 4.25 a	1.46± 0.13 a	1.54± 0.08 a	3± 0.11 a	895.77± 65.31 a
20pre	3211.04± 111.35 a	304.41± 8.09 a	1.4± 0.13 a	1.64± 0.07 a	3.05± 0.18 a	976.63± 37.85 a
40post	3308.86± 57.56 a	310.59± 7.65 a	1.42± 0.05 a	1.59± 0.06 a	3.01± 0.01 a	1014.27± 34.05 a
P-valores	0.1417	0.0801	0.8337	0.262	0.8734	0.0566
<b>Vinos al final de la post MOX</b>						
Nopre-Nopost	2187.79± 268.45 a	302.21± 6.45 a	1.72± 0.14 a	1.61± 0.06 a	3.32± 0.08 a	897.36± 2.67 a
Nopre-4.5post	2098.67± 83.24 a	267.75± 25.88 a	1.83± 0.22 a	1.78± 0.12 a	3.61± 0.21 a	944.4± 58.42 a
Nopre-9post	2041.22± 66.12 a	238.82± 23.33 a	2.15± 0.19 a	1.8± 0.1 a	3.95± 0.29 a	934.76± 11.48 a
20pre-Nopost	2098.98± 79.61 a	306.86± 10.21 a	1.7± 0.11 a	1.58± 0.1 a	3.29± 0.11 a	891.11± 37.18 a
20pre-4.5post	2201.92± 124.42 a	269.02± 18.7 a	1.87± 0.11 a	1.76± 0.02 a	3.63± 0.12 a	881.61± 40.39 a
20pre-9post	2095.1± 23.25 a	227.35± 34.18 a	2.3± 0.25 a	1.87± 0.12 a	4.17± 0.37 a	931.31± 34.2 a
40pre-Nopost	2057.67± 91.34 a	234.22± 36.87 a	1.87± 0.2 a	1.7± 0.02 a	3.59± 0.17 a	918.24± 21.2 a
40pre-4.5post	2216.52± 146.24 a	291.86± 18.54 a	2.76± 0.73 a	1.88± 0.14 a	4.64± 0.74 a	926.7± 6.54 a
40pre-9post	2146.96± 197.64 a	272.55± 23.68 a	2.31± 1.01 a	1.72± 0.03 a	4.01± 1.02 a	925.91± 22.59 a
Nopre	2109.22± 130.37 $\alpha$	269.59± 32.33 $\alpha$	1.9± 0.26 $\alpha$	1.73± 0.12 $\alpha$	3.63± 0.33 $\alpha$	925.51± 38.98 $\alpha$
20pre	2132± 91.34 $\alpha$	267.75± 39.9 $\alpha$	1.96± 0.3 $\alpha$	1.74± 0.15 $\alpha$	3.69± 0.43 $\alpha$	901.34± 39.6 $\alpha$
40pre	2140.38± 148.16 $\alpha$	266.21± 34.81 $\alpha$	2.31± 0.74 $\alpha$	1.76± 0.11 $\alpha$	4.08± 0.78 $\alpha$	923.62± 16.34 $\alpha$
Nopost	2114.81± 131.25 A	300.31± 13.56 C	1.91± 0.63 A	1.63± 0.08 A	3.54± 0.66 A	902.24± 26.77 A
4.5post	2172.37± 118.51 A	269.77± 19.99 B	1.86± 0.16 A	1.75± 0.07 B	3.61± 0.15 A	917.57± 45.36 A
9post	2094.42± 114.41 A	233.46± 28.16 A	2.4± 0.48 B	1.85± 0.11 C	4.25± 0.53 B	930.66± 21.63 A
P-valores						
Interacción	0.262	0.9214	0.6568	0.4314	0.499	0.3254
pre	0.9312	0.9614	0.2837	0.7239	0.2438	0.412
post	0.2184	<b>0.0001</b>	<b>0.0315</b>	<b>0.0018</b>	<b>0.0098</b>	0.1677
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>						
Nopre-Nopost	2121.56± 43.81 b	261.15± 1.73 a	1.46± 0.05 a	1.81± 0.02 a	3.27± 0.03 a	816.68± 10.54 abcd
Nopre-4.5post	2094.94± 29.84 b	239.87± 19.99 a	2.14± 0.43 a	1.81± 0.06 a	3.94± 0.48 a	814.17± 6.12 abc
Nopre-9post	2071.96± 14.93 ab	188.56± 27.76 a	2.66± 0.66 a	2.29± 0.3 a	4.95± 0.71 a	838.6± 3.48 bcd
20pre-Nopost	2051.46± 47.75 ab	268.79± 27.12 a	1.57± 0.12 a	1.85± 0.14 a	3.42± 0.02 a	774.35± 33.22 a
20pre-4.5post	2049.29± 74.37 ab	224.84± 19.03 a	1.63± 0.84 a	2.62± 0.93 a	4.24± 0.55 a	812.15± 45.83 b
20pre-9post	2081.9± 53.52 ab	191.18± 37.9 a	1.94± 0.64 a	2.9± 0.2 a	4.84± 0.46 a	846.94± 25 cd
40pre-Nopost	2098.36± 4.18 b	232.84± 12.37 a	2.05± 0.19 a	2.04± 0.07 a	4.1± 0.25 a	860.52± 15.96 d
40pre-4.5post	2111.4± 18.08 b	254.58± 13.45 a	2.54± 0.18 a	2.11± 0.13 a	4.66± 0.27 a	923.17± 7.6 e
40pre-9post	2005.35± 71.73 a	197.55± 9.39 a	1.79± 0.39 a	1.94± 0.05 a	3.74± 0.34 a	840.18± 22.61 bcd
Nopre	2096.15± 31.53 $\alpha$	229.86± 35.34 $\alpha$	2.08± 0.65 $\alpha$	1.97± 0.3 $\alpha$	4.06± 0.85 $\alpha$	823.15± 13.08 $\alpha$
20pre	2060.88± 54.02 $\alpha$	228.27± 42.07 $\alpha$	1.71± 0.56 $\alpha$	2.46± 0.67 $\alpha\beta$	4.17± 0.71 $\alpha$	811.14± 44.11 $\alpha$
40pre	2071.7± 62.29 $\alpha$	228.32± 26.96 $\alpha$	2.13± 0.41 $\alpha$	2.03± 0.11 ab	4.16± 0.47 $\alpha$	874.63± 40.12 $\beta$
Nopost	2090.46± 42.9 A	261.51± 17.78 C	1.61± 0.26 A	1.87± 0.1 A	3.48± 0.27 A	810.4± 37.86 A
4.5post	2085.21± 49.63 A	232.52± 16.46 B	1.94± 0.54 AB	2.15± 0.59 AB	4.09± 0.4 B	849.83± 59.79 B
9post	2053.07± 57.94 A	192.43± 24.29 A	2.38± 0.57 B	2.44± 0.41 B	4.82± 0.46 C	848.69± 17.74 B
P-valores						
Interacción	<b>0.0216</b>	0.3724	0.7218	0.2071	0.5875	<b>0.0012</b>
pre	0.5458	0.9937	0.1695	0.0644	0.8291	0.0139
post	0.069	<b>0</b>	<b>0.015</b>	<b>0.0186</b>	<b>0</b>	0.0008

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.12: Antocianinas de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2$ /L/mes, 4.5 mg  $O_2$ /L/mes y 9 mg  $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg  $O_2$ /L/mes y 40 mg  $O_2$ /L/mes)

Tratamiento	Ant. glic.	Ant. act.	Ant. cum.
Vino inicial	123.95 ± 6.1975	44.9 ± 3.83	12.734 ± 0.89
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>			
20pre	112.65 ± 6.24 a	39.71 ± 2.07 ab	11.41 ± 0.31 a
40pre	115.22 ± 0.91 a	41.98 ± 1.2 b	11.63 ± 0.79 a
Nopre	115 ± 1.03 a	39.01 ± 0.36 a	11.38 ± 0.38 a
P-valor	0.6592	0.0896	0.8256
<b>Vinos al final de la post MOX</b>			
Nopre-Nopost	95.49 ± 3.29 a	35.84 ± 1.24 a	11.4 ± 0.39 a
Nopre-4.5post	96.55 ± 19.79 a	32.04 ± 1.91 a	9.86 ± 0.29 a
Nopre-9post	79.44 ± 11.45 a	39.76 ± 19.71 a	9.69 ± 0.4 a
20pre-Nopost	104.2 ± 5.96 a	38.6 ± 3.97 a	11.35 ± 0.28 a
20pre-4.5post	92.96 ± 8 a	31.6 ± 1.49 a	10.21 ± 0.59 a
20pre-9post	73.41 ± 13.64 a	26.67 ± 4.05 a	9.4 ± 0.67 a
40pre-9post	78.67 ± 18.84 a	28.39 ± 5.26 a	9.77 ± 0.72 a
40pre-Nopost	104.27 ± 8.05 a	32.61 ± 1.97 a	9.91 ± 0.21 a
40pre-4.5post	117.14 ± 39.65 a	36.19 ± 2.86 a	10.94 ± 0.42 a
Nopre	90.49 ± 15.02 $\alpha$	35.88 ± 11.18 $\alpha$	10.32 ± 0.81 $\alpha$
20pre	90.19 ± 15.92 $\alpha$	32.29 ± 5.96 $\alpha$	10.32 ± 0.97 $\alpha$
40pre	100.02 ± 28.03 $\alpha$	32.39 ± 4.63 $\alpha$	10.21 ± 0.7 $\alpha$
Nopost	101.32 ± 6.83 B	36.88 ± 2.97 A	11.23 ± 0.38 B
4.5post	102.22 ± 25.19 B	32.08 ± 1.62 A	9.99 ± 0.38 A
9post	77.17 ± 13.27 A	31.61 ± 12.09 A	9.62 ± 0.56 A
P-valores			
pre x post	0.7325	0.4136	0.5483
pre	0.4517	0.5516	0.8639
post	<b>0.0155</b>	0.3104	<b>0</b>
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>			
Nopre-Nopost	75.73 ± 1.11 a	26.89 ± 0.18 a	6.53 ± 0.1 a
Nopre-4.5post	69.55 ± 0.32 a	25.35 ± 0.71 a	6.72 ± 0.37 a
Nopre-9post	53.42 ± 7.28 a	20.57 ± 1.56 a	6.96 ± 0.25 a
20pre-Nopost	76.05 ± 3.69 a	27.07 ± 1.39 a	6.42 ± 0.2 a
20pre-4.5post	65.22 ± 8.14 a	23.89 ± 2.17 a	6.75 ± 0.26 a
20pre-9post	60.54 ± 1.96 a	24.87 ± 3.64 a	8.17 ± 2.24 a
40pre-9post	53.32 ± 2.72 a	20.48 ± 1.45 a	6.61 ± 0.15 a
40pre-4.5post	66.73 ± 12.34 a	23.78 ± 2.62 a	6.61 ± 0.3 a
40pre-Nopost	73.29 ± 7.21 a	26.45 ± 2.44 a	7.05 ± 0.19 a
Nopre	66.23 ± 10.39 $\alpha$	24.27 ± 2.98 $\alpha$	6.74 ± 0.3 $\alpha$
20pre	67.27 ± 8.27 $\alpha$	25.27 ± 2.64 $\alpha$	7.11 ± 1.39 $\alpha$
40pre	64.45 ± 11.43 $\alpha$	23.57 ± 3.23 $\alpha$	6.76 ± 0.29 $\alpha$
Nopost	75.02 ± 4.53 C	26.8 ± 1.53 C	6.52 ± 0.16 A
4.5post	67.16 ± 7.63 B	24.34 ± 1.9 B	6.69 ± 0.28 A
9post	55.76 ± 5.37 A	21.97 ± 3.03 A	7.39 ± 1.27 A
P-valores			
pre x post	0.3731	0.1443	0.5637
pre	0.794	0.4019	0.5625
post	<b>0</b>	<b>0.0009</b>	0.0842

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.13: Antocianos glicosilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2/L/mes$ , 4.5 mg  $O_2/L/mes$  y 9 mg  $O_2/L/mes$ ) con y sin pre-FML MOX (20 mg  $O_2/L/mes$  y 40 mg  $O_2/L/mes$ ).

Tratamiento	Dp-3-gl	Cn-3-gl	Pt-3-gl	Pn-3-gl	Mv-3-gl
Vino inicial	11.86 ± 2.13	2.59 ± 0.31	12.05 ± 0.6	6.52 ± 0.58	90.91 ± 27.27
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>					
20pre	10.31 ± 0.57 a	2.46 ± 0.32 a	11.76 ± 0.7 a	6.16 ± 0.34 a	81.97 ± 4.39 a
40pre	11.1 ± 0.54 a	2.55 ± 0.26 a	11.55 ± 0.45 a	6.14 ± 0.32 a	83.88 ± 0.47 a
Nopre	10.67 ± 0.74 a	2.34 ± 0.15 a	11.83 ± 0.28 a	6.32 ± 0.21 a	83.85 ± 0.47 a
P-valores	0.3686	0.598	0.7901	0.7353	0.6039
<b>Vinos al final de la post MOX</b>					
Nopre-Nopost	8.3 ± 0.29 a	2.87 ± 0.1 a	9.28 ± 0.31 a	8.1 ± 0.22 a	68.77 ± 2.37 a
Nopre-4.5post	8.27 ± 0.87 a	2.88 ± 0.19 a	6.22 ± 4.18 a	18.92 ± 23.22 a	60.26 ± 5.55 a
Nopre-9post	7.86 ± 1.13 a	2.76 ± 0.29 a	8.54 ± 1.2 a	5.4 ± 0.5 a	54.89 ± 8.53 a
20pre-Nopost	9.81 ± 0.98 a	3.05 ± 0.56 a	10.29 ± 1.01 a	6.49 ± 0.64 a	74.55 ± 3.7 a
20pre-4.5post	9.45 ± 0.71 a	2.59 ± 0.25 a	10.11 ± 0.95 a	6 ± 0.37 a	64.82 ± 5.9 a
20pre-9post	7.36 ± 1.58 a	2.69 ± 0.31 a	8.21 ± 1.21 a	5.02 ± 0.67 a	50.13 ± 10.47 a
40pre-9post	7.75 ± 1.73 a	2.69 ± 0.31 a	8.6 ± 1.92 a	5.24 ± 0.69 a	54.39 ± 14.24 a
40pre-Nopost	10.34 ± 0.55 a	2.76 ± 0.29 a	9.83 ± 0.74 a	5.76 ± 0.14 a	65.26 ± 4.79 a
40pre-4.5post	33.53 ± 42.21 a	2.83 ± 0.39 a	10.72 ± 0.61 a	6.47 ± 0.71 a	73.91 ± 6.58 a
Nopre	8.14 ± 0.8 α	2.83 ± 0.2 α	8.01 ± 2.68 α	10.81 ± 14.15 α	61.31 ± 7.96 α
20pre	8.87 ± 1.52 α	2.78 ± 0.4 α	9.54 ± 1.36 α	5.84 ± 0.82 α	63.17 ± 12.37 α
40pre	17.21 ± 24.44 α	2.76 ± 0.29 α	9.72 ± 1.41 α	5.82 ± 0.73 α	64.52 ± 11.79 α
Nopost	9.49 ± 1.05 A	2.92 ± 0.38 A	10.1 ± 0.93 A	7.02 ± 0.52 A	72.41 ± 4.86 C
4.5post	17.08 ± 24.46 A	2.74 ± 0.25 A	8.72 ± 2.87 A	10.23 ± 13.32 A	63.45 ± 5.28 B
9post	7.66 ± 1.32 A	2.71 ± 0.26 A	8.45 ± 1.29 A	5.22 ± 0.57 A	53.14 ± 10.07 A
P-valores					
pre x post	0.4818	0.3988	0.3025	0.5396	0.8191
pre	0.3721	0.9455	0.2418	0.5332	0.7155
post	0.3703	0.1403	0.1589	0.4084	<b>0.0005</b>
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>					
Nopre-Nopost	6.79 ± 0.14 a	1.94 ± 0 a	8.39 ± 0.19 a	4.54 ± 0.3 a	54 ± 0.49 a
Nopre-4.5post	6.38 ± 0.1 a	1.96 ± 0.06 a	7.48 ± 0.09 a	4.41 ± 0.35 a	49.32 ± 0.67 a
Nopre-9post	4.99 ± 0.59 a	1.89 ± 0.08 a	6.41 ± 0.43 a	2.95 ± 1.73 a	37.19 ± 4.65 a
20pre-Nopost	7.19 ± 0.48 a	1.94 ± 0.05 a	7.76 ± 0.61 a	4.94 ± 0.24 a	54.22 ± 2.85 a
20pre-4.5post	6.04 ± 0.49 a	1.88 ± 0.03 a	7.27 ± 0.66 a	4.43 ± 0.25 a	45.58 ± 6.73 a
20pre-9post	5.58 ± 0.17 a	1.95 ± 0.05 a	6.85 ± 0.25 a	4.38 ± 0.3 a	41.78 ± 2.03 a
40pre-9post	5.07 ± 0.03 a	1.92 ± 0.07 a	6.18 ± 0.12 a	4.01 ± 0.06 a	36.14 ± 2.47 a
40pre-4.5post	6.21 ± 1.16 a	1.98 ± 0.09 a	7.27 ± 1.19 a	4.51 ± 0.41 a	46.74 ± 9.55 a
40pre-Nopost	6.9 ± 0.68 a	2 ± 0.15 a	7.93 ± 0.71 a	4.9 ± 0.54 a	51.58 ± 5.22 a
Nopre	6.05 ± 0.86 α	1.93 ± 0.06 α	7.43 ± 0.84 α	3.96 ± 1.21 α	46.84 ± 7.73 α
20pre	6.27 ± 0.8 α	1.93 ± 0.05 α	7.29 ± 0.61 α	4.59 ± 0.35 α	47.19 ± 6.69 α
40pre	6.06 ± 1.05 α	1.97 ± 0.1 α	7.13 ± 1.04 α	4.47 ± 0.51 α	44.82 ± 8.83 α
Nopost	6.96 ± 0.5 C	1.96 ± 0.06 A	8.03 ± 0.55 C	4.79 ± 0.43 B	53.27 ± 3.42 C
4.5post	6.21 ± 0.65 B	1.95 ± 0.1 A	7.34 ± 0.69 B	4.45 ± 0.3 B	47.21 ± 6.08 B
9post	5.21 ± 0.41 A	1.92 ± 0.06 A	6.48 ± 0.39 A	3.78 ± 1.09 A	38.37 ± 3.84 A
P-valores					
pre x post	0.4255	0.1818	0.2813	0.3359	0.4196
pre	0.7983	0.6867	0.7693	0.3616	0.727
post	<b>0</b>	0.3284	<b>0</b>	<b>0.0125</b>	<b>0</b>

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.14: Antocianos acetilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2/L/mes$ , 4.5 mg  $O_2/L/mes$  y 9 mg  $O_2/L/mes$ ) con y sin pre-FML MOX (20 mg  $O_2/L/mes$  y 40 mg  $O_2/L/mes$ ).

Tratamiento	Dp-3-actgl	Cn-3-actgl	Pt-3-actgl	Pn-3-actgl	Mv-3-actgl
Vino inicial	5.42 ± 0.92	5.48 ± 1.04	5.03 ± 0.35	2.25 ± 0.2	26.7 ± 4.69
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>					
20pre	4.39 ± 0.09 a	5.58 ± 0.56 a	4.7 ± 0.15 a	2.09 ± 0.14 a	22.95 ± 1.34 a
40pre	5.16 ± 0.45 b	6.16 ± 0.63 a	4.97 ± 0.94 a	2.1 ± 0.17 a	23.59 ± 0.5 a
Nopre	4.76 ± 0.38 ab	4.8 ± 1.02 a	4.49 ± 0.5 a	2.08 ± 0.3 a	22.88 ± 0.45 a
P-valores	0.0868	0.1731	0.6477	0.9929	0.5689
<b>Vinos al final de la post MOX</b>					
Nopre-Nopost	3.42 ± 0.12 a	4.43 ± 0.12 a	4.26 ± 0.15 a	2.16 ± 0.07 a	22.55 ± 0.78 a
Nopre-4.5post	3.26 ± 0.33 a	3.86 ± 0.32 a	3.54 ± 0.12 a	1.87 ± 0.19 a	19.51 ± 1.85 a
Nopre-9post	3.48 ± 0.37 a	13.78 ± 16.43 a	3.58 ± 0.19 a	1.76 ± 0.1 a	17.16 ± 2.86 a
20pre-Nopost	3.29 ± 0.62 a	3.66 ± 0.13 a	3.71 ± 0.14 a	2.12 ± 0.21 a	25.82 ± 2.97 a
20pre-4.5post	3.7 ± 0.29 a	3.89 ± 0.3 a	4.03 ± 0.16 a	1.44 ± 0.58 a	18.54 ± 1.59 a
20pre-9post	3.27 ± 0.45 a	4.23 ± 0.17 a	3.61 ± 0.19 a	1.69 ± 0.13 a	13.88 ± 3.61 a
40pre-9post	3.38 ± 0.31 a	3.76 ± 0.15 a	3.39 ± 0.37 a	1.78 ± 0.16 a	15.66 ± 4.78 a
40pre-4.5post	3.59 ± 0.15 a	3.91 ± 0.22 a	3.92 ± 0.21 a	1.92 ± 0.08 a	19.27 ± 1.84 a
40pre-Nopost	3.79 ± 0.3 a	4.17 ± 0.34 a	4.36 ± 0.6 a	1.92 ± 0.06 a	22.36 ± 2 a
Nopre	3.39 ± 0.29 $\alpha$	7.36 ± 10.22 $\alpha$	3.79 ± 0.35 $\alpha$	1.93 ± 0.2 $\alpha$	19.74 ± 2.9 $\alpha$
20pre	3.42 ± 0.46 $\alpha$	3.93 ± 0.31 $\alpha$	3.78 ± 0.24 $\alpha$	1.75 ± 0.43 $\alpha$	19.42 ± 5.76 $\alpha$
40pre	3.59 ± 0.29 $\alpha$	3.95 ± 0.28 $\alpha$	3.89 ± 0.56 $\alpha$	1.87 ± 0.11 $\alpha$	19.1 ± 4 $\alpha$
Nopost	3.5 ± 0.44 A	3.95 ± 0.16 A	4.11 ± 0.46 B	2.07 ± 0.16 B	23.58 ± 2.61 C
4.5post	3.51 ± 0.31 A	3.89 ± 0.25 A	3.83 ± 0.27 B	1.74 ± 0.38 A	19.11 ± 1.59 B
9post	3.38 ± 0.34 A	7.39 ± 9.51 A	3.53 ± 0.25 A	1.74 ± 0.12 A	15.57 ± 3.61 A
P-valores					
pre x post	0.3403	0.4921	0.09	0.1023	0.3631
pre	0.5813	0.5485	0.685	0.4878	0.8957
post	0.6534	0.3572	<b>0.0023</b>	<b>0.009</b>	<b>0.0001</b>
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>					
Nopre-Nopost	2.71 ± 0.28 a	3.54 ± 0.02 a	3.3 ± 0.17 a	1.64 ± 0 a	15.76 ± 0.25 a
Nopre-4.5post	2.52 ± 0.19 a	3.68 ± 0.05 a	3.31 ± 0.3 a	1.61 ± 0.07 a	14.23 ± 0.89 a
Nopre-9post	2.36 ± 0.09 a	3.98 ± 0.07 a	2.99 ± 0.09 a	1.69 ± 0.02 a	9.55 ± 1.6 a
20pre-Nopost	2.47 ± 0.04 a	3.55 ± 0.05 a	3.35 ± 0.18 a	1.7 ± 0.04 a	16 ± 1.48 a
20pre-4.5post	2.66 ± 0.2 a	3.84 ± 0.2 a	3.29 ± 0.16 a	1.6 ± 0.03 a	12.5 ± 2.16 a
20pre-9post	2.98 ± 0.52 a	4.39 ± 0.58 a	3.67 ± 0.6 a	1.82 ± 0.56 a	12.01 ± 1.72 a
40pre-9post	2.46 ± 0.05 a	3.76 ± 0.02 a	2.77 ± 0.51 a	1.48 ± 0 a	9.58 ± 1 a
40pre-4.5post	2.62 ± 0.1 a	4.02 ± 0.09 a	3.06 ± 0.03 a	1.5 ± 0.14 a	12.57 ± 2.43 a
40pre-Nopost	2.82 ± 0.22 a	4.2 ± 0.02 a	3.43 ± 0.02 a	1.66 ± 0.09 a	14.78 ± 2.3 a
Nopre	2.53 ± 0.21 $\alpha$	3.73 ± 0.2 $\alpha$	3.2 ± 0.24 $\alpha$	1.65 ± 0.05 $\alpha$	13.18 ± 2.94 $\alpha$
20pre	2.7 ± 0.36 $\alpha$	3.93 ± 0.48 $\alpha$	3.43 ± 0.37 $\alpha$	1.71 ± 0.29 $\alpha$	13.5 ± 2.45 $\alpha$
40pre	2.63 ± 0.2 $\alpha$	3.99 ± 0.19 $\alpha$	3.09 ± 0.39 $\alpha$	1.55 ± 0.12 $\alpha$	12.31 ± 2.86 $\alpha$
Nopost	2.67 ± 0.23 A	3.62 ± 0.12 A	3.36 ± 0.13 A	1.66 ± 0.06 A	15.51 ± 1.57 C
4.5post	2.6 ± 0.16 A	3.85 ± 0.19 A	3.22 ± 0.21 A	1.57 ± 0.09 A	13.1 ± 1.89 B
9post	2.6 ± 0.39 A	4.19 ± 0.34 B	3.14 ± 0.57 A	1.66 ± 0.31 A	10.38 ± 1.77 A
P-valores					
pre x post	0.0714	0.4358	0.0926	0.7273	0.2446
pre	0.3251	0.0685	0.0771	0.3105	0.5194
post	0.7905	<b>0.0002</b>	0.3667	0.5603	<b>0.0001</b>

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.15: Antocianos cumarilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Drummond 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2/L/mes$ , 4.5 mg  $O_2/L/mes$  y 9 mg  $O_2/L/mes$ ) con y sin pre-FML MOX (20 mg  $O_2/L/mes$  y 40 mg  $O_2/L/mes$ ).

Tratamiento	Dp-3-actgl	Cn-3-actgl	Pt-3-actgl	Pn-3-actgl	Mv-3-actgl
Vino inicial	5.42 ± 0.92	5.48 ± 1.04	5.03 ± 0.35	2.25 ± 0.2	26.7 ± 4.69
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>					
20pre	4.39 ± 0.09 a	5.58 ± 0.56 a	4.7 ± 0.15 a	2.09 ± 0.14 a	22.95 ± 1.34 a
40pre	5.16 ± 0.45 b	6.16 ± 0.63 a	4.97 ± 0.94 a	2.1 ± 0.17 a	23.59 ± 0.5 a
Nopre	4.76 ± 0.38 ab	4.8 ± 1.02 a	4.49 ± 0.5 a	2.08 ± 0.3 a	22.88 ± 0.45 a
P-valores	0.0868	0.1731	0.6477	0.9929	0.5689
<b>Vinos al final de la post MOX</b>					
Nopre-Nopost	3.42 ± 0.12 a	4.43 ± 0.12 a	4.26 ± 0.15 a	2.16 ± 0.07 a	22.55 ± 0.78 a
Nopre-4.5post	3.26 ± 0.33 a	3.86 ± 0.32 a	3.54 ± 0.12 a	1.87 ± 0.19 a	19.51 ± 1.85 a
Nopre-9post	3.48 ± 0.37 a	13.78 ± 16.43 a	3.58 ± 0.19 a	1.76 ± 0.1 a	17.16 ± 2.86 a
20pre-Nopost	3.29 ± 0.62 a	3.66 ± 0.13 a	3.71 ± 0.14 a	2.12 ± 0.21 a	25.82 ± 2.97 a
20pre-4.5post	3.7 ± 0.29 a	3.89 ± 0.3 a	4.03 ± 0.16 a	1.44 ± 0.58 a	18.54 ± 1.59 a
20pre-9post	3.27 ± 0.45 a	4.23 ± 0.17 a	3.61 ± 0.19 a	1.69 ± 0.13 a	13.88 ± 3.61 a
40pre-9post	3.38 ± 0.31 a	3.76 ± 0.15 a	3.39 ± 0.37 a	1.78 ± 0.16 a	15.66 ± 4.78 a
40pre-4.5post	3.59 ± 0.15 a	3.91 ± 0.22 a	3.92 ± 0.21 a	1.92 ± 0.08 a	19.27 ± 1.84 a
40pre-Nopost	3.79 ± 0.3 a	4.17 ± 0.34 a	4.36 ± 0.6 a	1.92 ± 0.06 a	22.36 ± 2 a
Nopre	3.39 ± 0.29 α	7.36 ± 10.22 α	3.79 ± 0.35 α	1.93 ± 0.2 α	19.74 ± 2.9 α
20pre	3.42 ± 0.46 α	3.93 ± 0.31 α	3.78 ± 0.24 α	1.75 ± 0.43 α	19.42 ± 5.76 α
40pre	3.59 ± 0.29 α	3.95 ± 0.28 α	3.89 ± 0.56 α	1.87 ± 0.11 α	19.1 ± 4 α
Nopost	3.5 ± 0.44 A	3.95 ± 0.16 A	4.11 ± 0.46 B	2.07 ± 0.16 B	23.58 ± 2.61 C
4.5post	3.51 ± 0.31 A	3.89 ± 0.25 A	3.83 ± 0.27 B	1.74 ± 0.38 A	19.11 ± 1.59 B
9post	3.38 ± 0.34 A	7.39 ± 9.51 A	3.53 ± 0.25 A	1.74 ± 0.12 A	15.57 ± 3.61 A
P-valores					
pre x post	0.3403	0.4921	0.09	0.1023	0.3631
pre	0.5813	0.5485	0.685	0.4878	0.8957
post	0.6534	0.3572	<b>0.0023</b>	<b>0.009</b>	<b>0.0001</b>
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>					
Nopre-Nopost	2.71 ± 0.28 a	3.54 ± 0.02 a	3.3 ± 0.17 a	1.64 ± 0 a	15.76 ± 0.25 a
Nopre-4.5post	2.52 ± 0.19 a	3.68 ± 0.05 a	3.31 ± 0.3 a	1.61 ± 0.07 a	14.23 ± 0.89 a
Nopre-9post	2.36 ± 0.09 a	3.98 ± 0.07 a	2.99 ± 0.09 a	1.69 ± 0.02 a	9.55 ± 1.6 a
20pre-Nopost	2.47 ± 0.04 a	3.55 ± 0.05 a	3.35 ± 0.18 a	1.7 ± 0.04 a	16 ± 1.48 a
20pre-4.5post	2.66 ± 0.2 a	3.84 ± 0.2 a	3.29 ± 0.16 a	1.6 ± 0.03 a	12.5 ± 2.16 a
20pre-9post	2.98 ± 0.52 a	4.39 ± 0.58 a	3.67 ± 0.6 a	1.82 ± 0.56 a	12.01 ± 1.72 a
40pre-9post	2.46 ± 0.05 a	3.76 ± 0.02 a	2.77 ± 0.51 a	1.48 ± 0 a	9.58 ± 1 a
40pre-4.5post	2.62 ± 0.1 a	4.02 ± 0.09 a	3.06 ± 0.03 a	1.5 ± 0.14 a	12.57 ± 2.43 a
40pre-Nopost	2.82 ± 0.22 a	4.2 ± 0.02 a	3.43 ± 0.02 a	1.66 ± 0.09 a	14.78 ± 2.3 a
Nopre	2.53 ± 0.21 α	3.73 ± 0.2 α	3.2 ± 0.24 α	1.65 ± 0.05 α	13.18 ± 2.94 α
20pre	2.7 ± 0.36 α	3.93 ± 0.48 α	3.43 ± 0.37 α	1.71 ± 0.29 α	13.5 ± 2.45 α
40pre	2.63 ± 0.2 α	3.99 ± 0.19 α	3.09 ± 0.39 α	1.55 ± 0.12 α	12.31 ± 2.86 α
Nopost	2.67 ± 0.23 A	3.62 ± 0.12 A	3.36 ± 0.13 A	1.66 ± 0.06 A	15.51 ± 1.57 C
4.5post	2.6 ± 0.16 A	3.85 ± 0.19 A	3.22 ± 0.21 A	1.57 ± 0.09 A	13.1 ± 1.89 B
9post	2.6 ± 0.39 A	4.19 ± 0.34 B	3.14 ± 0.57 A	1.66 ± 0.31 A	10.38 ± 1.77 A
P-valores					
pre x post	0.0714	0.4358	0.0926	0.7273	0.2446
pre	0.3251	0.0685	0.0771	0.3105	0.5194
post	0.7905	<b>0.0002</b>	0.3667	0.5603	<b>0.0001</b>

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

**3.5.3. Tablas suplementarias de parámetros fenólicos globales y compuestos fenólicos individuales para los para vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville (Vendimia 2014)**

Tabla 3.16: Parámetros fenólicos globales de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2$ /L/mes, 4.5 mg  $O_2$ /L/mes y 9 mg  $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg  $O_2$ /L/mes)

Tratamiento	FT (mg/L EC)	Ant (mg/L M3G)	PPC (uA)	PPL (uA)	PPT (uA)	Tan (mg/L EC)
Initial	1356.33± 33.08	419.4± 3.94	1.11± 0.04	0.55± 0.05	1.66± 0.03	487.71± 23.99
<b>Vinos al final de la MOX pre-FML</b>						
20pre	1921.04± 21.68 a	498.78± 9.86 a	1.98± 0.07 a	1.99± 0.06 a	3.96± 0.13 a	969.49± 35.39 a
Nopre	1964.37± 60.66 a	504.89± 22.5 a	1.89± 0.08 a	1.78± 0.35 a	3.67± 0.42 a	960.52± 139.5 a
P-valores	0.3088	0.6888	0.253	0.3672	0.3127	0.9192
<b>Vinos al final de la MOX post-FML</b>						
Nopre-Nopost	2037.98± 70.3 a	292.07± 10.07 b	2.11± 0.07 a	1.51± 0.06 c	3.62± 0.12 b	827.34± 28.54 a
Nopre-4.5post	1980.54± 80.39 a	338.09± 3.6 c	2.11± 0.12 a	0.98± 0.17 ab	3.09± 0.3 a	829.44± 122.92 a
Nopre-9post	2039.39± 164.26 a	326.84± 11.82 c	2.04± 0.09 a	0.79± 0.02 a	2.84± 0.07 a	774.57± 104.93 a
20pre-Nopost	2116.4± 18.52 a	329.14± 3.29 bc	2.25± 0.05 a	1.57± 0.08 c	3.83± 0.13 b	839.62± 4.86 a
20pre-4.5post	1962.68± 128.58 a	299.95± 28.49 bc	2.05± 0.04 a	1.15± 0.01 b	3.13± 0.06 a	725.91± 53.92 a
20pre-9post	1833.29± 75.66 a	247.87± 19.51 a	2.22± 0.15 a	1.49± 0.12 c	3.71± 0.03 b	794.44± 25.57 a
Nopre	2019.3± 92.62 a	319± 22.61 $\alpha$	2.08± 0.08 $\alpha$	1.1± 0.34 $\alpha$	3.18± 0.39 $\alpha$	810.45± 78.49 $\alpha$
20pre	1970.79± 143.49 a	292.32± 39.96 $\alpha$	2.17± 0.12 $\alpha$	1.4± 0.21 $\beta$	3.55± 0.34 $\alpha$	786.65± 57.78 $\alpha$
Nopost	2077.19± 61.74 A	310.61± 22.26 AB	2.18± 0.1 A	1.54± 0.07 B	3.72± 0.16 B	833.48± 18.15 A
4.5post	1971.61± 88.16 A	319.02± 27.56 B	2.08± 0.08 A	1.06± 0.14 A	3.11± 0.18 A	777.67± 97.87 A
9post	1936.34± 158.3 A	287.35± 47.46 A	2.13± 0.15 A	1.14± 0.4 A	3.27± 0.51 A	784.5± 63.4 A
P-valores						
interaccion	0.0793	<b>0.006</b>	0.1342	<b>0.0069</b>	<b>0.0111</b>	0.2193
pre	0.6302	0.1582	0.3783	0.0013	0.0892	0.7328
post	0.0765	0.045	0.2324	0.0007	0.0029	0.2829
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>						
Nopre-NoPost	2117.55± 73.04 a	290.84± 10.03 a	2.45± 0.03 a	1.85± 0.06 a	4.3± 0.03 a	847.77± 52.59 a
Nopre-4.5post	2041.27± 14.63 a	287.8± 0.03 a	2.24± 0.02 a	1.59± 0.03 a	3.82± 0.06 a	833.17± 17.57 a
Nopre-9post	1929.82± 62.26 a	276.41± 4.48 a	2.22± 0 a	1.57± 0.02 a	3.79± 0.02 a	855.17± 14.14 a
20pre-NoPost	1982.99± 19.54 a	272.93± 6.18 a	2.34± 0.08 a	1.63± 0.06 a	3.97± 0.14 a	829.14± 28.6 a
20pre-4.5post	1999.73± 101.37 a	282.03± 3 a	2.43± 0.12 a	1.76± 0.11 a	4.19± 0.24 a	855.72± 23.98 a
20pre-9post	1905.34± 67.48 a	247.75± 9 a	2.53± 0.21 a	2.05± 0.46 a	4.58± 0.68 a	871.31± 66.82 a
Nopre	2029.55± 94.95 $\alpha$	285.01± 8.39 $\beta$	2.26± 0.07 $\alpha$	1.6± 0.04 $\alpha$	3.86± 0.11 $\alpha$	839.16± 20.55 $\alpha$
20pre	1962.69± 71.22 $\alpha$	267.57± 16.67 $\alpha$	2.47± 0.12 $\alpha$	1.89± 0.25 $\alpha$	4.36± 0.37 $\alpha$	858.27± 40.94 $\alpha$
NoPost	2050.27± 89.11 A	281.88± 12.37 B	2.4± 0.08 A	1.74± 0.14 A	4.14± 0.21 A	838.45± 36.2 A
4.5post	2020.5± 63.81 A	284.91± 3.76 B	2.33± 0.13 A	1.67± 0.12 A	4.01± 0.25 A	844.45± 21.54 A
9post	1917.58± 54.86 A	262.08± 17.53 A	2.37± 0.22 A	1.81± 0.38 A	4.18± 0.6 A	863.24± 40.52 A
P-valores						
Interaccion	0.4713	0.1157	0.2734	0.549	0.471	0.9932
pre	0.1207	<b>0.0034</b>	0.1458	0.139	0.1411	0.4287
post	0.0586	<b>0.0048</b>	0.5174	0.6392	0.6412	0.6636

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher p<0.05). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher p<0.05). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher p<0.05). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.17: Compuestos fenólicos individuales de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2$ /L/mes, 4.5 mg  $O_2$ /L/mes y 9 mg  $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg  $O_2$ /L/mes)

producto	Flv-3-oles	Ac. hidroxcinm.	Ac. hidroxbenz.	Flavonl. glic.	Flavonl no glic.	Ant. glic.	Ant. act.	Ant. cum.	Pig. polim.	Fen. polim.
Vino inicial	75.29 ± 2.1	30.66 ± 0.26	17.58 ± 0.34	59.05 ± 0.21	3.58 ± 0.06	261.21 ± 3.45	106.03 ± 0.63	26.07 ± 0.06	36.21 ± 0.09	702.26 ± 2.44
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>										
20pre	72.3 ± 4.44 a	31.13 ± 0.74 a	19.58 ± 0.69 a	53.63 ± 2.25 a	4.03 ± 0.3 a	189.07 ± 12.86 a	73.58 ± 4.88 a	16.48 ± 1.8 a	41.22 ± 4.93 a	656.11 ± 63.1 a
Nopre	73.68 ± 3.19 a	31.11 ± 0.18 a	19.98 ± 0.12 a	54.21 ± 0.35 a	4.37 ± 0.1 a	198.49 ± 2.44 a	76.6 ± 0.55 a	17.44 ± 0.6 a	42.2 ± 1.45 a	675.4 ± 15.24 a
P-valor	0.6846	0.9602	0.379	0.6807	0.1326	0.2808	0.3469	0.4285	0.7583	0.6338
<b>Vinos al final de la post MOX</b>										
Nopre-Nopost	74.48 ± 2.58 a	31.82 ± 1.11 a	25.28 ± 0.88 a	45.41 ± 1.58 a	4.16 ± 0.15 a	118.13 ± 4.09 b	40.94 ± 1.43 b	8.47 ± 0.3 b	42.34 ± 1.46 a	595.42 ± 20.54 a
Nopre-4.5post	69.4 ± 6.07 a	31.27 ± 0.33 a	24.57 ± 0.04 a	45.87 ± 0.51 a	4.36 ± 0.16 a	123.44 ± 0.19 b	42.14 ± 0.63 b	8.91 ± 0.18 b	45.4 ± 5.42 a	629.5 ± 66.79 a
Nopre-9post	73.81 ± 2.51 a	30.78 ± 0.24 a	24.58 ± 0.21 a	45.22 ± 0.18 a	4.3 ± 0.09 a	125.11 ± 5.24 b	42.58 ± 2.88 b	8.82 ± 0.38 b	44.24 ± 3.75 a	607.99 ± 41.34 a
20pre-Nopost	70.18 ± 2.08 a	30.8 ± 0.64 a	25.22 ± 0.29 a	46.08 ± 0.33 a	4.68 ± 0.12 a	102.22 ± 9.14 b	34.42 ± 3.51 b	7.11 ± 0.77 b	48.94 ± 2.65 a	646.35 ± 21.28 a
20pre-4.5post	71.95 ± 1.44 a	31.07 ± 0.18 a	25.05 ± 0.11 a	45.53 ± 0.5 a	4.71 ± 0.04 a	109.44 ± 8.6 b	37.25 ± 3.05 b	7.69 ± 0.66 b	46.5 ± 3.11 a	637.84 ± 40.67 a
20pre-9post	66.25 ± 1.98 a	30.77 ± 0.17 a	25.45 ± 0.18 a	43.06 ± 1.36 a	4.27 ± 0.27 a	78.04 ± 15.39 a	25.67 ± 5.5 a	5.34 ± 1.14 a	50.41 ± 0.93 a	676.95 ± 9.5 a
Nopre	72.56 ± 4.01 $\alpha$	31.29 ± 0.7 $\alpha$	24.81 ± 0.54 $\alpha$	45.5 ± 0.8 $\alpha$	4.27 ± 0.14 $\alpha$	122.22 ± 4.41 $\alpha$	41.89 ± 1.65 $\alpha$	8.74 ± 0.31 $\alpha$	43.99 ± 3.32 $\alpha$	610.97 ± 39.45 $\alpha$
20pre	69.46 ± 2.98 $\alpha$	30.88 ± 0.34 $\alpha$	25.24 ± 0.24 $\alpha$	44.89 ± 1.58 $\alpha$	4.56 ± 0.26 $\alpha$	96.57 ± 17.18 $\alpha$	32.45 ± 6.29 $\alpha$	6.71 ± 1.29 $\alpha$	48.62 ± 2.58 $\beta$	653.71 ± 27.89 $\alpha$
Nopost	72.33 ± 3.14 A	31.31 ± 0.94 A	25.25 ± 0.53 A	45.74 ± 1.01 A	4.42 ± 0.32 A	110.17 ± 10.85 B	37.68 ± 4.35 B	7.79 ± 0.92 B	45.64 ± 4.19 A	620.89 ± 34 A
4.5post	70.68 ± 3.89 A	31.17 ± 0.24 A	24.81 ± 0.29 A	45.7 ± 0.46 A	4.54 ± 0.22 A	116.44 ± 9.48 B	39.69 ± 3.34 B	8.3 ± 0.81 B	45.95 ± 3.66 A	633.67 ± 45.4 A
9post	70.03 ± 4.74 A	30.78 ± 0.17 A	25.01 ± 0.53 A	44.14 ± 1.47 A	4.28 ± 0.16 A	101.57 ± 28.75 A	34.13 ± 10.4 A	7.08 ± 2.13 A	47.32 ± 4.21 A	642.47 ± 46.74 A
P-valores										
pre x post	0.1491	0.3374	0.2641	0.1902	0.1259	<b>0.009</b>	<b>0.0103</b>	<b>0.0108</b>	0.4593	0.55
pre	0.1403	0.4368	0.2691	0.3824	0.1003	0.0816	0.0864	0.0798	<b>0.0488</b>	0.1013
post	0.5962	0.3181	0.3013	0.1039	0.1574	0.0194	0.0173	0.0119	0.7486	0.7367
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>										
Nopre-Nopost	70.43 ± 2.43 a	34.23 ± 1.18 a	31.93 ± 1.1 a	45.08 ± 1.56 a	4.19 ± 0.14 a	91.76 ± 3.17 a	29.08 ± 1 a	6.14 ± 0.21 a	45.12 ± 1.56 a	573.77 ± 19.79 ab
Nopre-4.5post	71.15 ± 2.52 a	33.55 ± 0.39 a	30.99 ± 0.23 a	43.59 ± 0.38 a	4.13 ± 0.03 a	92.89 ± 3.85 a	29.83 ± 1.36 a	6.24 ± 0.3 a	44.16 ± 0.7 a	549.8 ± 4.98 a
Nopre-9post	67.28 ± 0.45 a	33.7 ± 0.18 a	31.33 ± 0.03 a	43.31 ± 0.09 a	4.04 ± 0.05 a	90.14 ± 4.41 a	28.82 ± 2.44 a	6.05 ± 0.67 a	41.66 ± 2.24 a	540.83 ± 17.59 a
20pre-Nopost	67.88 ± 0.21 a	33.69 ± 0.38 a	31.1 ± 0.44 a	43.35 ± 0.01 a	4.57 ± 0.09 b	85.34 ± 1.99 a	26 ± 0.72 a	5.5 ± 0.2 a	49.3 ± 0.75 a	596.31 ± 10.92 b
20pre-4.5post	71.75 ± 3.16 a	33.88 ± 0.11 a	31.34 ± 0.18 a	43.35 ± 0.26 a	4.5 ± 0.04 b	87.53 ± 3.25 a	27.36 ± 1.72 a	5.77 ± 0.41 a	46.7 ± 2.31 a	571.35 ± 11.97 ab
20pre-9post	69.61 ± 0.11 a	34.09 ± 0.03 a	30.04 ± 0.78 a	41.24 ± 0.22 a	4 ± 0.12 a	72.64 ± 7.06 a	22.23 ± 2.32 a	4.28 ± 0.55 a	50.61 ± 4.07 a	642.44 ± 0.76 c
Nopre	69.62 ± 2.43 $\alpha$	33.83 ± 0.65 $\alpha$	31.42 ± 0.66 $\alpha$	44 ± 1.11 $\alpha$	4.12 ± 0.1 $\alpha$	91.6 ± 3.22 $\alpha$	29.24 ± 1.41 $\beta$	6.14 ± 0.35 $\beta$	43.64 ± 2.04 $\alpha$	554.8 ± 19.42 $\alpha$
20pre	69.75 ± 2.24 $\alpha$	33.89 ± 0.25 $\alpha$	30.83 ± 0.74 $\alpha$	42.65 ± 1.1 $\alpha$	4.36 ± 0.29 $\beta$	81.84 ± 8.04 $\alpha$	25.2 ± 2.72 $\alpha$	5.18 ± 0.78 $\alpha$	48.87 ± 2.77 $\alpha$	603.37 ± 33.06 $\beta$
Nopost	69.15 ± 2.04 A	33.96 ± 0.78 A	31.52 ± 0.84 A	44.22 ± 1.34 A	4.38 ± 0.24 B	88.55 ± 4.29 AB	27.54 ± 1.91 A	5.82 ± 0.41 A	47.21 ± 2.61 A	585.04 ± 18.43 AB
4.5post	71.45 ± 2.36 A	33.71 ± 0.3 A	31.17 ± 0.27 A	43.47 ± 0.3 A	4.31 ± 0.21 B	90.21 ± 4.25 B	28.6 ± 1.9 A	6 ± 0.4 A	45.43 ± 2.02 A	560.58 ± 14.52 A
9post	68.44 ± 1.37 A	33.9 ± 0.25 A	30.68 ± 0.87 A	42.28 ± 1.2 A	4.02 ± 0.08 A	81.39 ± 11.19 A	25.53 ± 4.28 A	5.17 ± 1.14 A	46.13 ± 5.83 A	591.63 ± 59.54 B
P-valores										
pre x post	0.1732	0.4424	0.2042	0.2034	<b>0.0269</b>	0.1627	0.2618	0.1434	0.1426	<b>0.0068</b>
pre	0.9392	0.85	0.2718	0.0901	0.0039	<b>0.0073</b>	<b>0.0065</b>	<b>0.008</b>	0.0896	0.0006
post	0.0938	0.8013	0.2095	<b>0.0284</b>	0.0026	0.0557	0.1076	0.0718	0.4573	0.0315

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.18: Antocianos glicosilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2$ /L/mes, 4.5 mg  $O_2$ /L/mes y 9 mg  $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg  $O_2$ /L/mes)

Tratamiento	Dp-3-gl	Cn-3-gl	Pt-3-gl	Pn-3-gl	Mv-3-gl
Vino Inicial	18.20 ± 0.43	1.92 ± 0.24	21.64 ± 0.77	10.35 ± 0.16	208.35 ± 1.65
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>					
20pre	13.77 ± 1.11 a	1.27 ± 0.17 a	15.82 ± 0.56 a	8.27 ± 0.57 a	150.68 ± 10.6 a
Nopre	14.62 ± 0.28 a	1.3 ± 0.12 a	16.45 ± 0.25 a	8.79 ± 0.82 a	158.08 ± 1.93 a
P-valores	0.2669	0.8046	0.1508	0.4159	0.3
<b>Vinos al final de la post MOX</b>					
Nopre-Nopost	9.06 ± 0.32 bc	0.9 ± 0.03 a	9.58 ± 0.33 b	7.38 ± 0.25 a	91.71 ± 3.17 b
Nopre-4.5post	9.65 ± 0.03 bc	0.92 ± 0.28 a	9.84 ± 0.08 b	7.57 ± 0.6 a	95.71 ± 1.1 b
Nopre-9post	9.83 ± 0.38 c	1.13 ± 0.23 a	10.14 ± 0.71 b	7.1 ± 0.09 a	95.55 ± 1.12 b
20pre-Nopost	7.76 ± 0.3 b	0.77 ± 0.11 a	8.15 ± 0.74 b	6.19 ± 0.31 a	79.78 ± 7.74 b
20pre-4.5post	8.45 ± 1.04 bc	0.87 ± 0.07 a	8.95 ± 0.9 b	6.5 ± 0.29 a	85.15 ± 6.34 b
20pre-9post	5.85 ± 1.07 a	0.94 ± 0.36 a	6.46 ± 1.18 a	4.91 ± 0.89 a	60.41 ± 12.41 a
Nopre	9.52 ± 0.42 $\alpha$	0.98 ± 0.2 $\alpha$	9.86 ± 0.43 $\alpha$	7.35 ± 0.36 $\alpha$	94.32 ± 2.57 $\alpha$
20pre	7.36 ± 1.38 $\alpha$	0.86 ± 0.19 $\alpha$	7.85 ± 1.36 $\alpha$	5.87 ± 0.88 $\alpha$	75.12 ± 13.65 $\alpha$
Nopost	8.41 ± 0.79 AB	0.83 ± 0.1 A	8.87 ± 0.95 A	6.78 ± 0.73 B	85.74 ± 8.41 B
4.5post	9.05 ± 0.91 B	0.9 ± 0.17 A	9.4 ± 0.74 A	7.03 ± 0.72 B	90.43 ± 7.14 B
9post	7.84 ± 2.39 A	1.04 ± 0.27 A	8.3 ± 2.27 A	6 ± 1.36 A	77.98 ± 21.52 A
P-valores					
pre x post	<b>0.0124</b>	0.9	<b>0.0188</b>	0.1477	<b>0.0061</b>
pre	0.063	0.3789	0.0949	0.0646	0.0915
post	<b>0.0307</b>	0.4495	<b>0.0507</b>	<b>0.0286</b>	<b>0.0086</b>
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>					
Nopre-Nopost	7.14 ± 0.25 a	0.76 ± 0.03 a	7.6 ± 0.26 a	5.74 ± 0.2 a	70.52 ± 2.43 a
Nopre-4.5post	7.25 ± 0.24 a	0.66 ± 0.04 a	7.69 ± 0.26 a	5.73 ± 0.11 a	71.57 ± 3.2 a
Nopre-9post	7.09 ± 0.37 a	0.67 ± 0.11 a	7.51 ± 0.51 a	5.68 ± 0.23 a	69.19 ± 3.2 a
20pre-Nopost	6.56 ± 0.18 a	0.64 ± 0.01 a	7.03 ± 0.37 a	5.20 ± 0 a	65.91 ± 1.45 a
20pre-4.5post	6.85 ± 0.23 a	0.72 ± 0.03 a	7.27 ± 0.22 a	5.26 ± 0.47 a	67.42 ± 2.3 a
20pre-9post	5.38 ± 0.57 a	0.54 ± 0 a	5.9 ± 0.6 a	4.47 ± 0.58 a	56.35 ± 5.31 a
Nopre	7.16 ± 0.24 $\beta$	0.7 ± 0.07 $\alpha$	7.6 ± 0.29 $\beta$	5.72 ± 0.15 $\alpha$	70.43 ± 2.53 $\beta$
20pre	6.26 ± 0.75 $\alpha$	0.64 ± 0.08 $\alpha$	6.73 ± 0.73 $\alpha$	4.98 ± 0.52 $\alpha$	63.23 ± 5.99 $\alpha$
Nopost	6.85 ± 0.38 AB	0.7 ± 0.07 A	7.31 ± 0.42 A	5.47 ± 0.33 A	68.21 ± 3.12 A
4.5post	7.05 ± 0.3 B	0.69 ± 0.05 A	7.48 ± 0.31 A	5.5 ± 0.39 A	69.49 ± 3.3 A
9post	6.24 ± 1.06 A	0.61 ± 0.1 A	6.7 ± 1.03 A	5.07 ± 0.79 A	62.77 ± 8.23 A
P-valores					
pre x post	0.0612	0.0545	0.1493	0.2135	0.1795
pre	<b>0.0035</b>	0.0703	<b>0.0092</b>	0.0978	<b>0.0081</b>
post	<b>0.0316</b>	0.058	0.0706	0.1521	0.0539

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.19: Antocianos acetilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2$ /L/mes, 4.5 mg  $O_2$ /L/mes y 9 mg  $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg  $O_2$ /L/mes)

Tratamiento	Dp-3-actgl	Pt-3-actgl	Pn-3-actgl	Mv-3-actgl
Vino Inicial	7.81 ± 0.10	6.64 ± 0.48	4.83 ± 0.30	86.75 ± 0.68
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>				
20pre	5.5 ± 0.45 a	5 ± 0.45 a	3.27 ± 0.08 a	59.81 ± 3.91 a
Nopre	5.72 ± 0.24 a	4.68 ± 0.42 a	3.4 ± 0.03 a	62.81 ± 0.37 a
P-valores	0.5119	0.412	0.0524	0.2563
<b>Vinos al final de la post MOX</b>				
Nopre-Nopost	3.1 ± 0.11 b	2.4 ± 0.08 b d	1.89 ± 0.07 bc	33.55 ± 1.16 b
Nopre-4.5post	3.11 ± 0.22 b	2.6 ± 0.01 c e	1.83 ± 0.04 bc	34.59 ± 0.36 b
Nopre-9post	3.34 ± 0.04 b	2.57 ± 0.01 c e	1.92 ± 0.12 c	34.76 ± 2.72 b
20pre-Nopost	2.73 ± 0.35 b	2.1 ± 0.16 bc	1.61 ± 0.09 b	27.99 ± 2.91 b
20pre-4.5post	2.95 ± 0.23 b	2.28 ± 0.19 de	1.72 ± 0.06 bc	30.31 ± 2.57 b
20pre-9post	2 ± 0.55 a	1.75 ± 0.18 a	1.29 ± 0.21 a	20.63 ± 4.56 a
Nopre	3.18 ± 0.16 $\alpha$	2.52 ± 0.1 $\alpha$	1.88 ± 0.08 $\alpha$	34.3 ± 1.46 $\alpha$
20pre	2.56 ± 0.54 $\alpha$	2.04 ± 0.28 $\alpha$	1.54 ± 0.23 $\alpha$	26.31 ± 5.25 $\alpha$
Nopost	2.91 ± 0.3 A	2.25 ± 0.21 B	1.75 ± 0.18 A	30.77 ± 3.68 B
4.5post	3.03 ± 0.21 A	2.44 ± 0.22 C	1.78 ± 0.08 A	32.45 ± 2.89 B
9post	2.67 ± 0.84 A	2.16 ± 0.48 A	1.6 ± 0.39 A	27.7 ± 8.72 A
P-valores				
pre x post	<b>0.0161</b>	<b>0.0012</b>	<b>0.0244</b>	<b>0.0119</b>
pre	0.1429	0.0641	0.0634	0.0859
post	0.0876	<b>0.0013</b>	0.0718	<b>0.0172</b>
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>				
Nopre-Nopost	2.61 ± 0.09 a	2.35 ± 0.08 a	1.16 ± 0.04 a	22.95 ± 0.79 a
Nopre-4.5post	2.73 ± 0.24 a	2.21 ± 0.12 a	1.22 ± 0.07 a	23.66 ± 0.93 a
Nopre-9post	2.54 ± 0.14 a	2.19 ± 0.35 a	1.2 ± 0.11 a	22.89 ± 1.85 a
20pre-Nopost	1.79 ± 0.07 a	2.09 ± 0.03 a	1.08 ± 0.04 a	21.04 ± 0.63 a
20pre-4.5post	2.29 ± 0.65 a	2.03 ± 0.28 a	1.12 ± 0.03 a	21.92 ± 0.76 a
20pre-9post	1.88 ± 0.12 a	1.67 ± 0.27 a	0.88 ± 0.11 a	17.79 ± 1.81 a
Nopre	2.63 ± 0.16 $\beta$	2.25 ± 0.19 $\alpha$	1.2 ± 0.07 $\beta$	23.17 ± 1.06 $\beta$
20pre	1.99 ± 0.38 $\alpha$	1.93 ± 0.27 $\alpha$	1.02 ± 0.12 $\alpha$	20.25 ± 2.15 $\alpha$
Nopost	2.2 ± 0.48 A	2.22 ± 0.16 A	1.12 ± 0.06 A	21.99 ± 1.25 A
4.5post	2.51 ± 0.47 A	2.12 ± 0.21 A	1.17 ± 0.08 A	22.79 ± 1.22 A
9post	2.21 ± 0.39 A	1.93 ± 0.39 A	1.04 ± 0.21 A	20.34 ± 3.3 A
P-valores				
pre x post	0.6789	0.5542	0.1106	0.1764
pre	<b>0.0095</b>	0.1533	<b>0.0069</b>	<b>0.0065</b>
post	0.3075	0.2487	0.1253	0.0758

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.20: Antocianos cumarilados de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2$ /L/mes, 4.5 mg  $O_2$ /L/mes y 9 mg  $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg  $O_2$ /L/mes)

Tratamiento	Dp-3-cumgl	Pt-3-cumgl	Pn-3-cumgl	Mv-3-cumgl
Vino inicial	2.26 ± 0.45	1.26 ± 0.22	2.46 ± 0.29	6.73 ± 2.02
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>				
20pre	2.09 ± 0.22 a	1.15 ± 0.1 a	2.22 ± 0.12 a	5.94 ± 0.15 a
40pre	2.12 ± 0.23 a	1.18 ± 0.17 a	2.27 ± 0.12 a	6.06 ± 0.44 a
Nopre	2.04 ± 0.07 a	1.11 ± 0.29 a	2.24 ± 0.14 a	5.98 ± 0.55 a
<b>Vinos al final de la post MOX</b>				
P-valores	0.892	0.9066	0.8954	0.9374
Nopre-Nopost	2.58 ± 0.09 a	1.19 ± 0.04 a	1.95 ± 0.07 a	5.67 ± 0.2 a
Nopre-4.5post	1.7 ± 0.07 a	1.38 ± 0.21 a	2.36 ± 0.14 a	4.43 ± 0.26 a
Nopre-9post	1.72 ± 0.07 a	1.29 ± 0.05 a	2.61 ± 0.13 a	4.07 ± 0.46 a
20pre-Nopost	1.93 ± 0.11 a	1.42 ± 0.05 a	2.38 ± 0.04 a	5.62 ± 0.32 a
20pre-4.5post	1.99 ± 0.05 a	1.3 ± 0.03 a	2.48 ± 0.09 a	4.43 ± 0.65 a
20pre-9post	1.81 ± 0.11 a	1.1 ± 0.29 a	2.63 ± 0.2 a	3.85 ± 0.56 a
40pre-Nopost	1.61 ± 0.73 a	1.07 ± 0.26 a	2.4 ± 0.06 a	4.03 ± 0.71 a
40pre-9post	2.01 ± 0.15 a	1.26 ± 0.03 a	2.5 ± 0.2 a	4.11 ± 0.43 a
40pre-4.5post	2.05 ± 0.28 a	1.38 ± 0.14 a	2.67 ± 0.34 a	5.55 ± 0.34 a
Nopre	2 ± 0.41 α	1.29 ± 0.14 α	2.31 ± 0.29 α	4.72 ± 0.74 α
20pre	1.91 ± 0.12 α	1.27 ± 0.2 α	2.5 ± 0.16 α	4.63 ± 0.91 α
40pre	1.89 ± 0.45 α	1.23 ± 0.2 α	2.52 ± 0.23 α	4.56 ± 0.87 α
Nopost	2.04 ± 0.57 A	1.33 ± 0.13 A	2.25 ± 0.21 A	5.61 ± 0.26 B
4.5post	1.92 ± 0.22 A	1.31 ± 0.12 A	2.44 ± 0.14 B	4.32 ± 0.44 A
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>				
9post	1.85 ± 0.16 A	1.15 ± 0.22 A	2.64 ± 0.21 C	3.98 ± 0.52 A
P-valores				
pre x post	0.09	0.2605	0.2927	0.929
pre	0.7149	0.781	0.1023	0.794
post	0.3853	0.0729	<b>0.0013</b>	<b>0</b>
Nopre-Nopost	1.62 ± 0.02 a	1.5 ± 0.06 a	1.97 ± 0.03 a	1.44 ± 0.09 a
Nopre-4.5post	1.67 ± 0.07 a	1.54 ± 0.12 a	1.94 ± 0.12 a	1.57 ± 0.08 a
Nopre-9post	1.61 ± 0.03 a	1.61 ± 0.08 a	2.14 ± 0.05 a	1.61 ± 0.15 a
20pre-Nopost	1.58 ± 0.1 a	1.45 ± 0.13 a	1.96 ± 0.05 a	1.43 ± 0.12 a
20pre-4.5post	1.6 ± 0.04 a	1.54 ± 0.08 a	2.21 ± 0.14 a	1.4 ± 0.07 a
20pre-9post	2.04 ± 0.61 a	1.77 ± 0.54 a	2.59 ± 0.55 a	1.76 ± 0.54 a
40pre-Nopost	1.61 ± 0.04 a	1.44 ± 0.07 a	2.11 ± 0.01 a	1.36 ± 0.05 a
40pre-9post	1.64 ± 0.06 a	1.45 ± 0.07 a	2.17 ± 0.16 a	1.37 ± 0.05 a
40pre-4.5post	1.65 ± 0.06 a	1.52 ± 0.07 a	2.45 ± 0.05 a	1.51 ± 0.05 a
Nopre	1.63 ± 0.05 α	1.55 ± 0.09 α	2.02 ± 0.12 α	1.54 ± 0.12 α
20pre	1.74 ± 0.39 α	1.58 ± 0.31 α	2.25 ± 0.4 α	1.53 ± 0.33 α
40pre	1.63 ± 0.05 α	1.47 ± 0.07 α	2.24 ± 0.18 α	1.41 ± 0.09 α
Nopost	1.6 ± 0.06 A	1.49 ± 0.09 A	2.01 ± 0.08 A	1.41 ± 0.08 A
4.5post	1.64 ± 0.06 A	1.51 ± 0.09 A	2.11 ± 0.17 A	1.44 ± 0.11 A
9post	1.76 ± 0.37 A	1.61 ± 0.31 A	2.39 ± 0.34 B	1.63 ± 0.3 A
P-valores				
pre x post	0.2353	0.5783	0.5286	0.7127
pre	0.5401	0.4734	0.1083	0.3739
post	0.2937	0.4381	<b>0.0072</b>	0.0857

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOX post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.21: Flavan-3-oles de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2$ /L/mes, 4.5 mg  $O_2$ /L/mes y 9 mg  $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg  $O_2$ /L/mes)

Tratamiento	1(+)-Cateq	B1	1(-)-Epicateq
vino inicial	38.04 ± 1.07	21.2 ± 0.70	15.96 ± 1.60
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>			
20pre	34.77 ± 2.08 a	25.03 ± 1.46 a	12.5 ± 0.93 a
Nopre	36 ± 0.59 a	25.73 ± 0.61 a	11.95 ± 2.11 a
Pvalores	0.3799	0.4889	0.7023
<b>Vinos al final de la post MOX</b>			
Nopre-Nopost	31.48 ± 1.09 a	31.41 ± 1.09 a	11.6 ± 0.4 b
Nopre-4.5post	31.38 ± 1.1 a	29.44 ± 4.07 a	8.59 ± 0.91 a
Nopre-9post	31.79 ± 0.69 a	32.2 ± 0.47 a	9.81 ± 1.36 ab
20pre-Nopost	30.06 ± 1.13 a	31.78 ± 0.02 a	8.33 ± 0.93 a
20pre-4.5post	30.68 ± 0.49 a	31.34 ± 0.57 a	9.94 ± 0.38 ab
20pre-9post	27.76 ± 0.57 a	29.45 ± 0.73 a	9.05 ± 0.69 a
Nopre	31.55 ± 0.78 $\alpha$	31.02 ± 2.28 $\alpha$	10 ± 1.55 $\alpha$
20pre	29.5 ± 1.5 $\alpha$	30.86 ± 1.19 $\alpha$	9.11 ± 0.9 $\alpha$
Nopost	30.77 ± 1.22 A	31.6 ± 0.67 A	9.96 ± 1.97 A
4.5post	31.03 ± 0.8 A	30.39 ± 2.61 A	9.26 ± 0.96 A
9post	29.78 ± 2.39 A	30.82 ± 1.67 A	9.43 ± 0.98 A
P-valores			
pre x post	0.1049	0.2444	<b>0.0416</b>
pre	0.0627	0.8807	0.2234
post	0.2109	0.6398	0.5151
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>			
Nopre-Nopost	34.52 ± 1.19 a	22.52 ± 0.78 a	13.38 ± 0.46 a
Nopre-4.5post	34.09 ± 0.13 a	22.08 ± 0.42 a	14.97 ± 2.81 a
Nopre-9post	33.61 ± 0.41 a	22.34 ± 0.4 a	11.32 ± 0.46 a
20pre-Nopost	34.06 ± 0.89 a	21.53 ± 0.01 a	12.29 ± 1.09 a
20pre-4.5post	33.79 ± 0.73 a	21.93 ± 1.1 a	16.03 ± 1.34 a
20pre-9post	32.03 ± 0.08 a	21.67 ± 0.6 a	15.91 ± 0.56 a
Nopre	34.08 ± 0.7 $\alpha$	22.32 ± 0.48 $\alpha$	13.23 ± 2.08 $\alpha$
20pre	33.29 ± 1.11 $\alpha$	21.71 ± 0.59 $\alpha$	14.75 ± 2.07 $\alpha$
Nopost	34.29 ± 0.9 A	22.02 ± 0.73 A	12.84 ± 0.93 A
4.5post	33.94 ± 0.46 A	22.01 ± 0.68 A	15.5 ± 1.9 A
9post	32.82 ± 0.94 A	22.01 ± 0.57 A	13.62 ± 2.68 A
P-valores			
pre x post	0.4266	0.6202	0.0685
pre	0.1009	0.3004	0.262
post	0.0562	0.9987	0.078

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOX post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.22: Ácidos fenólicos de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2$ /L/mes, 4.5 mg  $O_2$ /L/mes y 9 mg  $O_2$ /L/mes) sin y con pre-FML MOX (20 mg  $O_2$ /L/mes)

Tratamiento	Ac. hidroxcinm.				Ac. hidroxbenz.
	Ac. caft	Ac. cafe	Ac. coutr	Ac. p-coum	Ac. gal
Vino inicial	21.5 ± 0.32	0.63 ± 0.03	7.99 ± 0.10	0.54 ± 0.05	17.58 ± 0.34
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>					
20pre	21.68 ± 0.44 a	0.78 ± 0.05 a	8.06 ± 0.31 a	0.61 ± 0.12 a	19.58 ± 0.69 a
Nopre	21.63 ± 0.12 a	0.75 ± 0.01 a	8.18 ± 0.04 a	0.54 ± 0.01 a	19.98 ± 0.12 a
P-valores	0.8684	0.4615	0.5452	0.3485	0.379
<b>Vinos al final de la post MOX</b>					
Nopre-Nopost	5.36 ± 0.19 a	17.77 ± 0.62 a	2.16 ± 0.08 a	6.53 ± 0.23 a	25.28 ± 0.88 a
Nopre-4.5post	5.14 ± 0.22 a	17.41 ± 0.02 a	2.03 ± 0.11 a	6.71 ± 0.63 a	24.57 ± 0.04 a
Nopre-9post	5.32 ± 0.06 a	17.11 ± 0.33 a	2.08 ± 0.02 a	6.26 ± 0.17 a	24.58 ± 0.21 a
20pre-Nopost	5.40 ± 0.08 a	17.3 ± 0.33 a	2.12 ± 0.06 a	5.98 ± 0.16 a	25.22 ± 0.29 a
20pre-4.5post	5.41 ± 0.03 a	17.36 ± 0.03 a	2.15 ± 0.01 a	6.16 ± 0.16 a	25.05 ± 0.11 a
20pre-9post	5.30 ± 0 a	17.19 ± 0.14 a	2.09 ± 0.05 a	6.18 ± 0.02 a	25.45 ± 0.18 a
Nopre	5.28 ± 0.17 α	17.43 ± 0.43 α	2.09 ± 0.08 α	6.5 ± 0.37 α	24.81 ± 0.54 α
20pre	5.37 ± 0.07 α	17.28 ± 0.18 α	2.12 ± 0.04 α	6.11 ± 0.14 α	25.24 ± 0.24 α
Nopost	5.38 ± 0.12 A	17.54 ± 0.48 A	2.14 ± 0.06 A	6.25 ± 0.35 A	25.25 ± 0.53 A
4.5post	5.27 ± 0.2 A	17.38 ± 0.03 A	2.09 ± 0.1 A	6.43 ± 0.49 A	24.81 ± 0.29 A
9post	5.31 ± 0.04 A	17.15 ± 0.21 A	2.09 ± 0.03 A	6.22 ± 0.11 A	25.01 ± 0.53 A
P-valores					
pre x post	0.2836	0.3622	0.2509	0.4709	0.2641
pre	0.2422	0.6278	0.4232	0.0621	0.2691
post	0.5037	0.1984	0.5324	0.5949	0.3013
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>					
Nopre-Nopost	5 ± 0.17 a	18.22 ± 0.63 a	2.81 ± 0.1 a	8.21 ± 0.28 a	31.93 ± 1.1 a
Nopre-4.5post	4.91 ± 0.1 a	17.89 ± 0.2 a	2.82 ± 0.08 a	7.92 ± 0.01 a	30.99 ± 0.23 a
Nopre-9post	4.99 ± 0.08 a	17.88 ± 0.11 a	2.81 ± 0.14 a	8.02 ± 0.15 a	31.33 ± 0.03 a
20pre-Nopost	5.14 ± 0.22 a	17.81 ± 0.03 a	2.85 ± 0.03 a	7.9 ± 0.16 a	31.10 ± 0.44 a
20pre-4.5post	5.09 ± 0.03 a	18.04 ± 0.15 a	2.88 ± 0.02 a	7.88 ± 0.02 a	31.34 ± 0.18 a
20pre-9post	5.12 ± 0.02 a	17.97 ± 0.02 a	3 ± 0.01 a	8 ± 0.02 a	30.04 ± 0.78 a
Nopre	4.96 ± 0.1 α	18 ± 0.34 α	2.82 ± 0.09 α	8.05 ± 0.19 α	31.42 ± 0.66 α
20pre	5.11 ± 0.1 α	17.94 ± 0.12 α	2.91 ± 0.07 α	7.93 ± 0.09 α	30.83 ± 0.74 α
Nopost	5.07 ± 0.18 A	18.01 ± 0.43 A	2.83 ± 0.06 A	8.05 ± 0.26 A	31.52 ± 0.84 A
4.5post	5 ± 0.12 A	17.97 ± 0.16 A	2.85 ± 0.06 A	7.9 ± 0.03 A	31.17 ± 0.27 A
9post	5.05 ± 0.09 A	17.93 ± 0.08 A	2.9 ± 0.14 A	8.01 ± 0.09 A	30.68 ± 0.87 A
P-valores					
pre x post	0.9559	0.3726	0.3913	0.3646	0.2042
pre	0.0862	0.7368	0.0854	0.1904	0.2718
post	0.7105	0.9059	0.4408	0.3773	0.2095

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOX post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

Tabla 3.23: Flavonoles de vinos Cabernet Sauvignon provenientes de Oakville 2014, sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2/L/mes$ , 4.5 mg  $O_2/L/mes$  y 9 mg  $O_2/L/mes$ ) sin y con pre-FML MOX (20 mg  $O_2/L/mes$ )

Tratamiento	Flavonoles glicosilados				Flavonoles no glicosilados
	Quer-3-galact	Quer-3-gluc	Quer-3-glucor	Quer-3-ramn	Querc
vino inicial	1.71 ± 0.33	20.56 ± 0.48	22.66 ± 0.16	14.11 ± 0.07	3.58 ± 0.10
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>					
20pre	1.48 ± 0.21 a	16.98 ± 0.98 a	21.78 ± 1.01 a	13.38 ± 0.59 a	4.03 ± 0.3 a
Nopre	1.27 ± 0.23 a	17.56 ± 0.21 a	21.84 ± 0.04 a	13.54 ± 0.49 a	4.37 ± 0.1 a
P-valores	0.3143	0.3723	0.9273	0.74	0.1326
<b>Vinos al final de la post MOX</b>					
Nopre-Nopost	1.25 ± 0.05 a	10.64 ± 0.37 a	20.65 ± 0.71 a	12.87 ± 0.45 a	4.16 ± 0.15 a
Nopre-4.5post	1.38 ± 0.13 a	10.4 ± 0.07 a	21.14 ± 0.59 a	12.95 ± 0.01 a	4.36 ± 0.16 a
Nopre-9post	1.37 ± 0.06 a	10.25 ± 0.05 a	20.75 ± 0.02 a	12.85 ± 0.09 a	4.30 ± 0.09 a
20pre-Nopost	1.40 ± 0.09 a	11.22 ± 0.86 a	20.61 ± 0.41 a	12.84 ± 0.21 a	4.68 ± 0.12 a
20pre-4.5post	1.36 ± 0.24 a	10.6 ± 0.08 a	20.63 ± 0.35 a	12.94 ± 0.01 a	4.71 ± 0.04 a
20pre-9post	1.40 ± 0.21 a	9.81 ± 0.70 a	19.63 ± 0.33 a	12.22 ± 0.54 a	4.27 ± 0.27 a
Nopre	1.34 ± 0.09 $\alpha$	10.43 ± 0.24 $\alpha$	20.84 ± 0.47 $\alpha$	12.89 ± 0.21 $\alpha$	4.27 ± 0.14 $\alpha$
20pre	1.39 ± 0.15 $\alpha$	10.54 ± 0.81 $\alpha$	20.29 ± 0.58 $\alpha$	12.67 ± 0.44 $\alpha$	4.56 ± 0.26 $\alpha$
Nopost	1.33 ± 0.11 A	10.93 ± 0.63 A	20.63 ± 0.48 A	12.85 ± 0.29 A	4.42 ± 0.32 A
4.5post	1.37 ± 0.16 A	10.5 ± 0.13 A	20.88 ± 0.49 A	12.95 ± 0.01 A	4.54 ± 0.22 A
9post	1.39 ± 0.12 A	10.03 ± 0.48 A	20.19 ± 0.67 A	12.53 ± 0.48 A	4.28 ± 0.16 A
P-valores					
pre x post	0.4783	0.3655	0.2776	0.2606	0.1259
pre	0.715	0.704	0.2213	0.42	0.1003
post	0.6937	0.0954	0.1593	0.1651	0.1574
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>					
Nopre-Nopost	2.11 ± 0.07 a	8.18 ± 0.28 a	22.19 ± 0.77 a	12.6 ± 0.43 a	4.19 ± 0.14 a
Nopre-4.5post	2.09 ± 0.04 a	8.14 ± 0.01 a	21.43 ± 0.34 a	11.93 ± 0.08 a	4.13 ± 0.03 a
Nopre-9post	2.11 ± 0.16 a	8.17 ± 0.13 a	21.33 ± 0.52 a	11.71 ± 0.15 a	4.04 ± 0.05 a
20pre-Nopost	1.97 ± 0.05 a	8.26 ± 0.23 a	21.33 ± 0.26 a	11.79 ± 0.07 a	4.57 ± 0.09 b
20pre-4.5post	1.97 ± 0.16 a	8.19 ± 0.06 a	21.27 ± 0.16 a	11.91 ± 0.12 a	4.5 ± 0.04 b
20pre-9post	1.89 ± 0.11 a	8.01 ± 0.14 a	19.86 ± 0 a	11.49 ± 0.19 a	4 ± 0.12 a
Nopre	1.34 ± 0.09 $\alpha$	8.16 ± 0.14 $\alpha$	21.65 ± 0.61 $\beta$	12.08 ± 0.47 $\alpha$	4.12 ± 0.1 $\alpha$
20pre	1.94 ± 0.1 $\alpha$	8.15 ± 0.17 $\alpha$	20.82 ± 0.76 $\alpha$	11.73 ± 0.22 $\alpha$	4.36 ± 0.29 $\beta$
Nopost	2.04 ± 0.1 A	8.22 ± 0.21 A	21.76 ± 0.68 B	12.2 ± 0.53 B	4.38 ± 0.24 B
4.5post	2.03 ± 0.11 A	8.17 ± 0.05 A	21.35 ± 0.24 AB	11.92 ± 0.08 B	4.31 ± 0.21 B
9post	2 ± 0.17 A	8.09 ± 0.14 A	20.59 ± 0.9 A	11.6 ± 0.19 A	4.02 ± 0.08 A
P-valores					
pre x post	0.7435	0.5769	0.1696	0.0568	<b>0.0269</b>
pre	0.1436	0.9513	<b>0.0144</b>	0.1704	<b>0.0039</b>
post	0.8475	0.5759	<b>0.0206</b>	<b>0.0161</b>	<b>0.0026</b>

<sup>a</sup> Media ± EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOX post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

### 3.6. Referencias

- Atanasova, V. y col. "Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making". En: *Analytica Chimica Acta* 458.1 (2002), págs. 15-27. ISSN: 00032670.
- Blanco-Vega, D., S. Gomez-Alonso e I. Hermosin-Gutierrez. "Identification, content and distribution of anthocyanins and low molecular weight anthocyanin-derived pigments in Spanish commercial red wines". En: *Food chemistry* 158 (2014), págs. 449-458.
- Boulton, R. B. "The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of Red Wine: A critical review". en. En: *Am. J. Enol. Vitic.* 52.2 (2001), págs. 67-87.
- Brouillard, R. y B. Delaporte. "Chemistry of anthocyanin pigments. 2. Kinetic and thermodynamic study of proton transfer, hydration, and tautomeric reactions of malvidin 3-glucoside". En: *Journal of the American Chemical Society* 99.26 (1977), págs. 8461-8468.
- Cano López, M. y col. "Chromatic characteristics and anthocyanin profile of a micro-oxygenated red wine after oak or bottle maturation". En: *European Food Research and Technology* 225.1 (2007), págs. 127-132. ISSN: 14382377.
- Cano López, M. y col. "Effect of micro-oxygenation on color and anthocyanin-related compounds of wines with different phenolic contents". En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56.14 (2008), págs. 5932-5941. ISSN: 00218561.
- Cano López, M. y col. "Effect of microoxygenation on anthocyanin and derived pigment content and chromatic characteristics of red wines". En: *American Journal of Enology and Viticulture* 57.3 (2006), págs. 325-331. ISSN: 00029254.
- Castaldo, L. y col. "Red Wine consumption and cardiovascular health". en. En: *Molecules* 24.19 (2019), pág. 3626.
- Castillo-Muñoz, N. y col. "Flavonol profiles of *Vitis vinifera* red grapes and their single-cultivar wines". En: *Journal of agricultural and food chemistry* 55.3 (2007), págs. 992-1002.

- Cejudo-Bastante, M. J., I. Hermosin-Gutierrez y M. S. Pérez-Coello. “Improvement of Cencibel red wines by oxygen addition after malolactic fermentation: Study on color-related phenolics, volatile composition, and sensory characteristics”. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60.23 (2012), págs. 5962-5973.
- Cejudo-Bastante, M. J., I. Hermosín-Gutierrez y M. S. Pérez-Coello. “Micro-oxygenation and oak chip treatments of red wines: Effects on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics. Part II: Merlot wines”. En: *Food chemistry* 124.3 (2011b), págs. 738-748.
- Cejudo-Bastante, M. J., I. Hermosín-Gutiérrez y M. S. Pérez-Coello. “Micro-oxygenation and oak chip treatments of red wines: Effects on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics. Part I: Petit Verdot wines”. En: *Food Chemistry* 124.3 (2011c), págs. 727-737. ISSN: 0308-8146.
- Cejudo-Bastante, M. J., M. S. Pérez-Coello e I. Hermosín-Gutiérrez. “Effect of wine micro-oxygenation treatment and storage period on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics”. En: *LWT - Food Science and Technology* 44.4 (2011a), págs. 866-874. ISSN: 00236438.
- Chira, K. y col. “Chemical and sensory evaluation of Bordeaux wines (Cabernet-Sauvignon and Merlot) and correlation with wine age”. En: *Food chemistry* 126.4 (2011), págs. 1971-1977.
- Danilewicz, J. “Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: Central role of iron and copper”. En: *American Journal of Enology and* 54.2 (2003), págs. 73-85.
- Day, M. P. y col. “Use and impact of oxygen during winemaking”. En: *Australian Journal of Grape and Wine Research* 21 (2015), págs. 693-704. ISSN: 17550238.
- De Beer, D. y col. “Effect of oxygenation during maturation on phenolic composition, total antioxidant capacity, colour and sensory quality of Pinotage wine”. En: *South African Journal of Enology and Viticulture* 29.1 (2008), págs. 13-25. ISSN: 0253939X.

- De Freitas, V. A. P., Y. Glories y A. Monique. “Developmental changes of procyanidins in grapes of red *Vitis vinifera* varieties and their composition in respective wines”. en. En: *Am. J. Enol. Vitic.* 51.4 (2000), págs. 397-403.
- De Mendiburu, F. *agricolae: Statistical Procedures for Agricultural Research*. 2016.
- Dufour, C. y C. L. Bayonove. “Interactions between wine polyphenols and aroma substances. An insight at the molecular level”. En: *Journal of agricultural and food chemistry* 47.2 (1999), págs. 678-684.
- Escribano-Bailón, T., O. Dangles y R. Brouillard. “Coupling reactions between flavylum ions and catechin”. En: *Phytochemistry* 41.6 (1996), págs. 1583-1592.
- Fernández-Mar, M. y col. “Bioactive compounds in wine: Resveratrol, hydroxytyrosol and melatonin: A review”. En: *Food chemistry* 130.4 (2012), págs. 797-813.
- Ferrer-Gallego, R. y col. “Effect of flavonols on wine astringency and their interaction with human saliva”. En: *Food chemistry* 209 (2016), págs. 358-364.
- Fulcrand, H. y col. “A new class of wine pigments generated by reaction between pyruvic acid and grape anthocyanins”. En: *Phytochemistry* 47.7 (1998), págs. 1401-1407. ISSN: 00319422.
- Garrido, J. y F. Borges. “Wine and grape polyphenols—A chemical perspective”. En: *Food research international* 54.2 (2013), págs. 1844-1858.
- Geldenhuys, L., A. Oberholster y W. J. du Toit. “Monitoring the effect of micro-oxygenation before malolactic fermentation on South African Pinotage red wine with different colour and phenolic analyses”. En: *South African Journal of Enology and Viticulture* 33.2 (2012), págs. 150-160. ISSN: 0253939X.
- Gomez-Plaza, E. y M. Cano López. “A review on micro-oxygenation of red wines: Claims, benefits and the underlying chemistry”. En: *Food Chemistry* 125.4 (2011), págs. 1131-1140. ISSN: 03088146.
- Gonzalez-del Pozo, A. y col. “Short-and long-term effects of micro-oxygenation treatments on the colour and phenolic composition of a Cabernet Sauvignon wine aged in barrels and/or bottles”. En: *European Food Research and Technology* 231 (2010), págs. 589-601.

- Gu, Z., R. Eils y M. Schlesner. “Complex heatmaps reveal patterns and correlations in multidimensional genomic data”. En: *Bioinformatics* (2016).
- Guerrero, R. F. y col. “Phenolic characterisation of red grapes autochthonous to Andalusia”. En: *Food Chemistry* 112.4 (2009), págs. 949-955.
- Harbertson, J., J. A. Kennedy y D. O. Adams. “Tannin in skins and seeds of Cabernet Sauvignon, Syrah, and Pinot noir berries during ripening”. En: *American Journal of Enology and Viticulture* 53.1 (2002), págs. 54-59.
- Harbertson, J., E. Picciotto y D. Adams. “Measurement of polymeric pigments in grape berry extracts and wines using a protein precipitation assay combined with bisulfite bleaching”. En: *American Journal of Enology and Viticulture* 54.4 (2003), págs. 301-306. ISSN: 00029254.
- He, F. y col. “Biosynthesis of anthocyanins and their regulation in colored grapes”. En: *Molecules* 15.12 (2010), págs. 9057-9091.
- Heras-Roger, J. y col. “Influence of copigmentation and phenolic composition on wine color”. En: *Journal of food science and technology* 53 (2016), págs. 2540-2547.
- Heredia, T. M. y col. “Evaluation of a comprehensive red wine phenolics assay using a microplate reader”. En: *American Journal of Enology and Viticulture* 57.4 (2006), págs. 497-502.
- Hornedo-Ortega, R. y col. “Phenolic compounds of grapes and wines: Key compounds and implications in sensory perception”. En: *Chemistry and biochemistry of winemaking, wine stabilization and aging* (2020), págs. 1-26.
- Kelly, M. y D. Wollan. “Micro-oxygenation of wine in barrels”. En: *Australian and New Zealand grapegrower and winemaker* 473 (2003), págs. 29-32.
- Kontoudakis, N. y col. “Influence of wine pH on changes in color and polyphenol composition induced by micro-oxygenation”. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59.5 (2011), págs. 1974-1984.
- Koponen, J. M. y col. “Contents of anthocyanins and ellagitannins in selected foods consumed in Finland”. En: *Journal of agricultural and food chemistry* 55.4 (2007), págs. 1612-1619.

- Laurie, V. F. y A. Waterhouse. "Oxidation of glycerol in the presence of hydrogen peroxide and iron in model solutions and wine. Potential effects on wine color". En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54.13 (2006), págs. 4668-4673. ISSN: 00218561.
- Lemaire, T. "Managing micro-oxygenation and other maturation techniques on a large scale: Fine tuning, away from the recipe. The example of Caves de Rauzua-Bordeaux wines". En: *Proceedings of the ASVO Seminar 'Use of Gases in Winemaking*. 2002, págs. 54-59.
- Lund, C. y col. "Effect of polyphenols on the perception of key aroma compounds from Sauvignon Blanc wine". En: *Australian journal of grape and wine research* 15.1 (2009), págs. 18-26.
- Montealegre, R. R. y col. "Phenolic compounds in skins and seeds of ten grape *Vitis vinifera* varieties grown in a warm climate". En: *Journal of Food Composition and Analysis* 19.6-7 (2006), págs. 687-693.
- Osborne, J. P. y col. "Acetaldehyde metabolism by wine lactic acid bacteria". En: *FEMS Microbiology Letters* 191.1 (2000), págs. 51-55. ISSN: 03781097.
- Pawlus, A. D. y col. "Stilbenoid profiles of canes from *Vitis* and *Muscadinia* species". En: *Journal of agricultural and food chemistry* 61.3 (2013), págs. 501-511.
- Peng, Z. y col. "Analysis of pigmented polymers in red wine by reverse phase HPLC". En: *Australian Journal of Grape and Wine Research* 8.1 (2002), págs. 70-75. ISSN: 1322-7130.
- Pérez-Magariño, S. y col. "Colour stabilization of red wines by microoxygenation treatment before malolactic fermentation". En: *Food Chemistry* 101.3 (2006), págs. 881-893. ISSN: 03088146.
- R core Team. "R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria." En: (2015).
- Tao, J., S. Dykes y P. A. Kilmartin. "Effect of SO<sub>2</sub> concentration on polyphenol development during red wine micro-oxygenation". En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55.15 (2007), págs. 6104-6109. ISSN: 00218561.

- Timberlake, C. y P. Bridle. “Interactions between anthocyanins, phenolic compounds, and acetaldehyde and their significance in red wines”. En: *American Journal of Enology and Viticulture* 27.3 (1976), págs. 97-105.
- Visioli, F., S.-A. Panaite y J. Tomé-Carneiro. “Wine’s phenolic compounds and health: A pythagorean view”. En: *Molecules* 25.18 (2020), pág. 4105.
- Waterhouse, A. “Wine phenolics”. En: *Annals of the New York Academy of Sciences* 957.1 (2002), págs. 21-36.
- Wickham, H. y col. *ggplot2: Create elegant data visualisations using the grammar of graphics*. Springer-Verlag New York, 2018.
- Yang, Y. y col. “Effect of microoxygenation applied before and after malolactic fermentation on monomeric phenolics and tannin composition of Pinot Noir wine”. En: *Australian Journal of Grape and Wine Research* 28.1 (2022), págs. 95-106.
- Zenkevich, I. G. y col. “Identification of the products of oxidation of quercetin by air oxygen at ambient temperature”. En: *Molecules* 12.3 (2007), págs. 654-672.



## Capítulo 4

# Características cromáticas de vinos Cabernet Sauvignon obtenidos con distintos tratamientos de microoxigenación

### 4.1. Resumen

Una de las primeras percepciones sensoriales que tenemos sobre las comidas y bebidas es el color, siendo uno de los principales parámetros de calidad del vino. Los parámetros de color CIELab son una herramienta útil para medir el color del vino debido a que puede ser usado para describir todos los colores visibles por el ser humano. En el presente trabajo se evaluaron los parámetros de color CIELab de vinos Cabernet sauvignon sometidos a diferentes dosis de MOX antes y después de la FML mediante un diseño bifactorial que permita estudiar los efectos simples el efecto de interacción entre ambos momentos de aplicación de la MOX. También se calcularon las diferencias globales de color CIELab para interpretar si

las mismas podrían ser percibidas por el ojo humano. Se realizaron tres ensayos, dos con uvas (vendimias 2013 y 2014) provenientes de Oakville (California, USA) y uno (vendimia 2014) con uvas provenientes de Mayor Drummond (Mendoza, Argentina). Los vinos terminados se dividieron en tanques de fermentación de 200 L cada uno para realizar la oxigenación previa a la FML. Tres tanques recibieron oxígeno a razón de 20 mg O<sub>2</sub> /L/mes, tres con una dosis de 40 mg O<sub>2</sub> /L/mes y tres tanques se mantuvieron sin oxígeno. En la vendimia 2014 de Oakville, no se utilizó la dosis de 40 mg O<sub>2</sub> /L/mes. En el caso de los vinos de Drummond, la FML comenzó espontáneamente a los pocos días de comenzar la MOX pre-FML. En ambos casos la duración de la MOX pre-FML fue de 30 días. Finalizada la FML, los vinos se filtraron con una membrana esterilizante y se dividieron para los tratamientos MOX post-MLF. Las tasas de adición de oxígeno fueron de 0, 4,5 y 9 mg O<sub>2</sub> /L/mes en un diseño experimental de parcelas divididas. Los parámetros de color CIELab fueron determinados al final de la MOX pre-FML, al final de la MOX post-FML y luego de 6 meses de almacenamiento en botella. Hubo un comportamiento diferencial entre los vinos de ambas procedencias. En los vinos de Oakville, a los 6 meses de botella, el atributo claridad (L\*) fue mayor para los vinos microoxigenados. En el caso de los vinos de Drummond los vinos con MOX fueron los que menos claridad tuvieron. En todos los casos sólo fue significativo el efecto de la MOX post-FML, no existiendo interacción entre los momentos de aplicación de la MOX para este parámetro. Con respecto a la tonalidad ( $h_{ab}$ ), en los vinos de Oakville (vendimia 2014) el tratamiento 20pre-9post mostró los mayores valores de este parámetro, indicando la presencia de matices más rojizos que azulados. Mientras que para los vinos de Drummond los vinos que recibieron 9post fueron los que más tonalidad tuvieron. La saturación también fue mayor en el tratamiento 9post para el caso de los vinos de Drummond. Probablemente en estos vinos hubo un exceso de polimerización con su consecuente precipitación. Las diferencias de color CIELab de los vinos fueron explicadas en todos los casos por la claridad.

## 4.2. Introducción

Una de las primeras percepciones sensoriales que tenemos sobre las comidas y de las bebidas es el color, siendo uno de los principales parámetros de calidad del vino. El primer juicio de los consumidores sobre la calidad del vino está influenciado por el color (Lawless y Heymann 2010). Aspectos cuantitativos y cualitativos del color del vino brindan una idea de la variedad (González-Neves y col. 2004), prácticas vitícolas (González-Neves y col. 2004; Keller y col. 1999), el estilo del vino (Bautista-Ortin y col. 2004) como así también la edad del vino (Del Alamo Sanza y col. 2004). También provee información sobre posibles defectos, el tipo de vino, su conservación y tiene una influencia marcada en la aceptabilidad de los consumidores (Peynaud y Blouin 1999). Estudios científicos han demostrado que el color de un producto afecta nuestra percepción sobre otros atributos como el aroma, gusto y sabor. Por ejemplo, DuBose y col. (1980) encontraron que el número de identificaciones correctas de sabores de bebidas saborizadas con frutas, decrecía significativamente cuando la bebida presentaba colores atípicos y el número de identificaciones acertadas aumentaba cuando la bebida estaba correctamente coloreada. Pangborn y col. (1963) añadieron color a los vinos blancos y los panelistas evaluaron la dulzura en base al color del vino. Los resultados de este trabajo muestran que la evaluación del dulzor realizada por los panelistas fue influenciada por el color.

Tradicionalmente el color del vino ha sido representado como la suma de absorbancias leídas a 420 y 520 nm (Sudraud 1958). Glories (1984) añadió a esta suma la absorbancia a 620 nm. La tonalidad o matiz del vino es calculada como el cociente entre la absorbancia a 420 nm y la absorbancia a 520 nm (Glories 1984; Sudraud 1958). La intensidad de color típicamente mide cuanto color tiene el vino, mientras que cambios en la tonalidad son útiles para monitorear la crianza y evolución del vino debido a cambios en los matices durante este proceso, por ejemplo de rojo a pardo-rojizo. Este método para la medición de color del vino es muy utilizado por

la academia y la industria por su sencillez y rapidez. No obstante, la información suministrada es limitada en relación al amplio espectro visible (380-770 nm) que el ojo humano puede percibir en términos de color.

Los parámetros de color CIELab son una herramienta más útil para medir el color del vino debido a que puede ser usado para describir todos los colores visibles por el ser humano. Dicho sistema ha sido desarrollado por la comisión internacional del color (CIE 2004) y ha sido recomendado por la organización internacional de la vid y el vino. El espacio de color CIELab se construye utilizando tres parámetros:  $a^*$  (rojo-verde),  $b^*$  (amarillo-azul) y  $L^*$  (Claridad), que representan diferentes características de color. A partir de estos parámetros se construyen las magnitudes derivadas  $C_{ab}^*$  (croma o saturación) y  $h_{ab}$  (tonalidad).

Si bien existen trabajos sobre el efecto de la MOX pre-FML (Cejudo-Bastante y col. 2011b, 2011c, 2011a), MOX post-MFL (De Beer y col. 2008; Kontoudakis y col. 2011) y una combinación de ambas (Cano López y col. 2007; Gonzalez-del Pozo y col. 2010) en las características cromáticas de los vinos, ningún trabajo estudió la influencia de la MOX antes y después de la FML sobre el color del vino estableciendo si hay o no interacción entre ambos momentos. Tampoco se han calculado las diferencias de color CIELab, para saber si las diferencias de color podrían ser percibidas por el ojo humano. En el presente trabajo se evaluaron los parámetros de color CIELab de vinos Cabernet sauvignon de Oakville (California, USA) y Drummond (Mendoza, Argentina), sometidos a diferentes dosis de MOX antes y después de la FML, mediante un diseño bifactorial. de manera de poder establecer los efectos simples y el efecto de interacción entre ambos momentos. También se calcularon las distancias de color CIELab para conocer si dichas diferencias podrían ser percibidas por el ojo humano.

## 4.3. Materiales y métodos

### 4.3.1. Vinificación y diseño experimental

La vinificación, el diseño experimental y los tratamientos aplicados se encuentran detallados en el capítulo 2.

### 4.3.2. Determinación de parámetros CIELab

La determinación de los parámetros de color CIELAB fue realizada por espectrofotometría UV-Visible. Los vinos Cabernet sauvignon provenientes de Oakville (California, USA) se analizaron mediante un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8453 UV-vis (Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA). Por otro lado, las muestras provenientes de Drummond se analizaron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer UV-visible Modelo Lambda 25 (PerkinElmer, Hartford, CT, USA). En ambos casos se utilizó una celda de 1 mm de paso óptico. Las muestras obtenidas de los distintos tratamientos aplicados, almacenadas a  $-20^{\circ}\text{C}$ , fueron previamente descongeladas y centrifugadas (11000g, 5 min). Los espectros de absorción fueron recolectados desde 230 nm hasta los 900 nm. Cada espectro de absorción fue convertido a su respectivo espectro de transmisión y luego fueron calculadas las distintas variables colorimétricas rectangulares ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) y cilíndricas ( $L^*$ ,  $C_{ab}^*$ ,  $h_{ab}$ ). Dichas coordenadas fueron calculadas usando el paquete colorscience (Gama 2016) en el programa R. Las diferencias de color fueron calculadas utilizando las distancias euclidianas entre dos puntos (1 y 2) en un espacio tridimensional ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ).  $\Delta E_{ab}^*(L_1^*, a_1^*, b_1^*, L_2^*, a_2^*, b_2^*) = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$  donde  $\Delta L^* = L_1^* - L_2^*$ ;  $\Delta a^* = a_1^* - a_2^*$ ;  $\Delta b^* = b_1^* - b_2^*$ .

Las mediciones fueron realizadas en el vino inicial, en los vinos al final de la MOX pre-FML, al final de la MOX post-FML, y a los 6 meses de almacenamiento en botella.

### **4.3.3. Análisis estadístico**

Todos los análisis estadísticos se realizaron utilizando el programa R versión 4.2.1 (R core Team 2015). Los paquetes utilizados fueron ggplot2 (Wickham y col. 2018), agricolae (De Mendiburu 2016) y ComplexHeatmap (Gu y col. 2016). Los parámetros CIELab se analizaron mediante un modelo de efectos fijos de un factor. Las diferencias significativas entre los valores medios se determinaron para cada conjunto de datos mediante la diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Se estableció una significancia de  $\alpha = 0,05$ .

## **4.4. Resultados y discusión**

### **4.4.1. Análisis de la varianza de los parámetros CIELab**

Con el propósito de evaluar la influencia de la MOX en el color de los vinos, los parámetros CIELab fueron determinados.

La Tabla 4.1 muestra los valores de los parámetros CIELab para los vinos de Oakville (vendimia 2013). Al final de la MOX pre-FML no hubieron diferencias significativas entre los tratamientos. La misma situación ocurrió al final de la post-FML MOX. Sólo se encontraron diferencias en claridad ( $L^*$ ) a los 6 meses de botella. No hubo interacción entre los efectos de la MOX pre-FML y post-FML y las diferencias sólo se debieron al efecto de la post-FML MOX. Los vinos que tuvieron una dosis de 4.5 mg  $O_2/L/mes$  de MOX post-FML tuvieron los mayores niveles de este parámetro, diferenciándose de los vinos que no tuvieron MOX post-FML.

Para los vinos Cabernet Sauvignon de Drummond (vendimia 2014), hubieron diferencias significativas al final de la post-FML MOX y a los 6 meses de botella (Tabla 4.2). Al final de la MOX los vinos sin MOX mostraron la mayor claridad ( $>L^*$ ), en tanto los vinos con dosis mayores de MOX (9post) presentaron mayor

Tabla 4.1: ANOVA bifactorial de los parámetros CIELab de vinos Cabernet Sauvignon 2013 de Oakville. Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML

Tratamiento	L*	a*	b*	$h_{ab}$	$C^*_{ab}$
Inicial	53.09	59.38	-0.76	-0.74	59.39
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>					
20pre	50.1 $\pm$ 3.04 a	51.36 $\pm$ 1.53 a	0.5 $\pm$ 0.66 a	0.55 $\pm$ 0.72 a	51.37 $\pm$ 1.53 a
40pre	49.82 $\pm$ 0.94 a	50.87 $\pm$ 0.47 a	1.06 $\pm$ 0.34 a	1.19 $\pm$ 0.37 a	50.88 $\pm$ 0.48 a
Nopre	50.58 $\pm$ 2.18 a	50.71 $\pm$ 1.12 a	1.99 $\pm$ 4.19 a	2.26 $\pm$ 4.77 a	50.87 $\pm$ 1 a
P-valor	0.9287	0.8208	0.8593	0.8563	0.863
<b>Vinos al final de la post MOX</b>					
Nopre-Nopost	56.27 $\pm$ 2.67 a	47.13 $\pm$ 2.29 a	-1.01 $\pm$ 0.7 a	-1.25 $\pm$ 0.92 a	47.15 $\pm$ 2.28 a
Nopre-4.5post	55.53 $\pm$ 0.89 a	47.74 $\pm$ 0.63 a	-0.87 $\pm$ 0.13 a	-1.04 $\pm$ 0.15 a	47.74 $\pm$ 0.63 a
Nopre-9post	56.41 $\pm$ 0.62 a	47.03 $\pm$ 0.63 a	-0.78 $\pm$ 0.17 a	-0.95 $\pm$ 0.19 a	47.04 $\pm$ 0.63 a
20pre-Nopost	54.41 $\pm$ 0.23 a	48.67 $\pm$ 0.31 a	0.04 $\pm$ 0.01 a	0.05 $\pm$ 0.01 a	48.67 $\pm$ 0.31 a
20pre-4.5post	54.89 $\pm$ 0.43 a	47.93 $\pm$ 0.26 a	-0.24 $\pm$ 0.09 a	-0.28 $\pm$ 0.11 a	47.93 $\pm$ 0.26 a
20pre-9post	54 $\pm$ 1.68 a	48.66 $\pm$ 1.38 a	1.32 $\pm$ 1.94 a	1.52 $\pm$ 2.24 a	48.7 $\pm$ 1.43 a
40pre-Nopost	53.7 $\pm$ 0.28 a	47.37 $\pm$ 0.3 a	0.33 $\pm$ 0.19 a	0.4 $\pm$ 0.23 a	47.37 $\pm$ 0.3 a
40pre-9post	54.7 $\pm$ 3.72 a	47.96 $\pm$ 3.1 a	0.72 $\pm$ 0.19 a	0.85 $\pm$ 0.22 a	48.03 $\pm$ 3.2 a
40pre-4.5post	55.45 $\pm$ 0.33 a	49.03 $\pm$ 0.02 a	2.03 $\pm$ 2.34 a	2.34 $\pm$ 2.63 a	49.04 $\pm$ 0.03 a
Nopre	56.07 $\pm$ 1.36 $\alpha$	47.3 $\pm$ 1.15 $\alpha$	-0.88 $\pm$ 0.34 $\alpha$	-1.08 $\pm$ 0.44 $\alpha$	47.31 $\pm$ 1.15 $\alpha$
20pre	54.44 $\pm$ 0.88 $\alpha$	48.42 $\pm$ 0.75 $\alpha$	0.37 $\pm$ 1.14 $\alpha$	0.43 $\pm$ 1.32 $\alpha$	48.43 $\pm$ 0.77 $\alpha$
40pre	54.62 $\pm$ 1.85 $\alpha$	48.12 $\pm$ 1.59 $\alpha$	1.03 $\pm$ 1.32 $\alpha$	1.2 $\pm$ 1.49 $\alpha$	48.14 $\pm$ 1.62 $\alpha$
Nopost	54.79 $\pm$ 1.69 A	48.28 $\pm$ 1.37 A	-0.08 $\pm$ 0.85 A	-0.12 $\pm$ 1.03 A	48.28 $\pm$ 1.36 A
4.5post	55.29 $\pm$ 0.56 A	47.68 $\pm$ 0.42 A	-0.26 $\pm$ 0.55 A	-0.31 $\pm$ 0.66 A	47.68 $\pm$ 0.42 A
9post	55.04 $\pm$ 2.15 A	47.88 $\pm$ 1.71 A	0.86 $\pm$ 1.89 A	0.97 $\pm$ 2.18 A	47.92 $\pm$ 1.76 A
P-valores					
Interacción	0.829	0.8163	0.8071	0.8076	0.824
pre	0.3227	0.3999	0.1155	0.1066	0.4081
post	0.8789	0.7614	0.2112	0.2098	0.7702
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>					
Nopre-Nopost	54.34 $\pm$ 0.05 a	44.37 $\pm$ 0.63 a	0.9 $\pm$ 0.42 a	1.16 $\pm$ 0.52 a	44.38 $\pm$ 0.64 a
Nopre-4.5post	56.6 $\pm$ 2.08 a	42.52 $\pm$ 0.71 a	0.59 $\pm$ 0.02 a	0.79 $\pm$ 0.02 a	42.52 $\pm$ 0.71 a
Nopre-9post	56.48 $\pm$ 0.07 a	41.44 $\pm$ 0.5 a	0.63 $\pm$ 0.02 a	0.87 $\pm$ 0.04 a	41.44 $\pm$ 0.5 a
20pre-Nopost	54.68 $\pm$ 0.06 a	42.9 $\pm$ 0.96 a	1.72 $\pm$ 0.18 a	2.3 $\pm$ 0.3 a	42.93 $\pm$ 0.95 a
20pre-4.5post	55.96 $\pm$ 0.68 a	43.14 $\pm$ 0.94 a	1.12 $\pm$ 0.08 a	1.49 $\pm$ 0.14 a	43.15 $\pm$ 0.93 a
20pre-9post	55.27 $\pm$ 1.49 a	43.38 $\pm$ 1.73 a	2.03 $\pm$ 1.48 a	2.64 $\pm$ 1.85 a	43.44 $\pm$ 1.79 a
40pre-Nopost	52.85 $\pm$ 2.05 a	43.26 $\pm$ 1.36 a	1.29 $\pm$ 0.14 a	1.7 $\pm$ 0.14 a	43.27 $\pm$ 1.36 a
40pre-9post	54.24 $\pm$ 1.07 a	43.32 $\pm$ 1.34 a	1.87 $\pm$ 0.16 a	2.39 $\pm$ 0.26 a	43.41 $\pm$ 1.44 a
40pre-4.5post	55.56 $\pm$ 0.27 a	44.93 $\pm$ 0.89 a	2.63 $\pm$ 1.7 a	3.44 $\pm$ 2.13 a	44.97 $\pm$ 0.89 a
Nopre	55.81 $\pm$ 1.47 $\alpha$	42.77 $\pm$ 1.41 $\alpha$	0.71 $\pm$ 0.24 $\alpha$	0.94 $\pm$ 0.29 $\alpha$	42.78 $\pm$ 1.41 $\alpha$
20pre	55.3 $\pm$ 0.93 $\alpha$	43.14 $\pm$ 1 $\alpha$	1.62 $\pm$ 0.79 $\alpha$	2.14 $\pm$ 0.99 $\alpha$	43.17 $\pm$ 1.02 $\alpha$
40pre	54.22 $\pm$ 1.6 $\alpha$	43.83 $\pm$ 1.27 $\alpha$	1.93 $\pm$ 0.97 $\alpha$	2.51 $\pm$ 1.24 $\alpha$	43.88 $\pm$ 1.28 $\alpha$
Nopost	53.96 $\pm$ 1.27 A	44.06 $\pm$ 1.14 A	1.5 $\pm$ 0.52 A	1.95 $\pm$ 0.68 A	44.09 $\pm$ 1.14 A
4.5post	56.04 $\pm$ 1.09 B	42.97 $\pm$ 0.88 A	1 $\pm$ 0.33 A	1.33 $\pm$ 0.43 A	42.98 $\pm$ 0.88 A
9post	55.33 $\pm$ 1.3 AB	42.71 $\pm$ 1.41 A	1.76 $\pm$ 1.36 A	2.32 $\pm$ 1.73 A	42.77 $\pm$ 1.47 A
P-valores					
Interacción	0.8316	0.1464	0.786	0.7788	0.1562
pre	0.1089	0.5287	0.1478	0.1337	0.519
post	<b>0.0369</b>	0.0549	0.2823	0.2738	0.0627

<sup>a</sup> Media  $\pm$  EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativos se muestran en negrita

Tabla 4.2: ANOVA bifactorial de los parámetros CIELab de vinos Cabernet Sauvignon 2014 de Drummond. Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML.

Tratamiento	L*	a*	b*	$h_{ab}$	$C^*_{ab}$
Inicial	67.1	32.08	1.34	2.39	32.11
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>					
20pre	66.63 $\pm$ 0.22 a	32.72 $\pm$ 0.26 a	1.23 $\pm$ 0.22 a	2.14 $\pm$ 0.38 a	32.75 $\pm$ 0.27 a
40pre	66.6 $\pm$ 0.15 a	32.7 $\pm$ 0.16 a	1.29 $\pm$ 0.04 a	2.26 $\pm$ 0.08 a	32.72 $\pm$ 0.15 a
Nopre	67.01 $\pm$ 1.08 a	32.22 $\pm$ 1 a	0.67 $\pm$ 1.95 a	41.27 $\pm$ 116.75 a	32.28 $\pm$ 1.09 a
P-valor	0.3355	0.1679	0.449	0.3798	0.259
<b>Vinos al final de la post MOX</b>					
Nopre-Nopost	66.95 $\pm$ 0.64 a	31.54 $\pm$ 1.14 a	3.98 $\pm$ 0.57 a	7.21 $\pm$ 1.26 a	31.78 $\pm$ 1.05 a
Nopre-4.5post	64.97 $\pm$ 1.17 a	33.27 $\pm$ 0.93 a	5.17 $\pm$ 0.36 a	8.83 $\pm$ 0.44 a	33.67 $\pm$ 0.97 a
Nopre-9post	63.43 $\pm$ 1.19 a	34.24 $\pm$ 0.88 a	6.07 $\pm$ 0.24 a	10.05 $\pm$ 0.13 a	34.77 $\pm$ 0.9 a
20pre-Nopost	68.53 $\pm$ 0.49 a	30.41 $\pm$ 0.42 a	3.71 $\pm$ 0.12 a	6.95 $\pm$ 0.2 a	30.63 $\pm$ 0.43 a
20pre-4.5post	64.83 $\pm$ 1.06 a	33.36 $\pm$ 0.61 a	4.89 $\pm$ 0.83 a	8.32 $\pm$ 1.25 a	33.72 $\pm$ 0.72 a
20pre-9post	62.73 $\pm$ 1.27 a	34.71 $\pm$ 0.81 a	6.51 $\pm$ 0.6 a	10.62 $\pm$ 0.79 a	35.32 $\pm$ 0.88 a
40pre-9post	63.1 $\pm$ 1.95 a	32.28 $\pm$ 1.45 a	3.98 $\pm$ 0.5 a	7.01 $\pm$ 0.68 a	32.53 $\pm$ 1.49 a
40pre-4.5post	65 $\pm$ 0.95 a	33.23 $\pm$ 0.74 a	5.18 $\pm$ 0.68 a	8.85 $\pm$ 0.95 a	33.64 $\pm$ 0.83 a
40pre-Nopost	66.33 $\pm$ 1.6 a	34.54 $\pm$ 1.41 a	5.74 $\pm$ 0.6 a	9.43 $\pm$ 0.85 a	35.02 $\pm$ 1.44 a
Nopre	65.12 $\pm$ 1.73 $\alpha$	33.01 $\pm$ 1.38 $\alpha$	5.07 $\pm$ 0.92 $\alpha$	8.7 $\pm$ 1.29 $\alpha$	33.41 $\pm$ 1.48 $\alpha$
20pre	65.37 $\pm$ 2.69 $\alpha$	32.82 $\pm$ 1.98 $\alpha$	5.04 $\pm$ 1.32 $\alpha$	8.63 $\pm$ 1.77 $\alpha$	33.22 $\pm$ 2.15 $\alpha$
40pre	64.81 $\pm$ 1.95 $\alpha$	33.35 $\pm$ 1.46 $\alpha$	4.97 $\pm$ 0.93 $\alpha$	8.43 $\pm$ 1.31 $\alpha$	33.73 $\pm$ 1.55 $\alpha$
Nopost	67.27 $\pm$ 1.4 C	31.41 $\pm$ 1.26 A	3.89 $\pm$ 0.38 A	7.06 $\pm$ 0.62 A	31.65 $\pm$ 1.27 A
4.5post	64.93 $\pm$ 0.92 B	33.29 $\pm$ 0.67 B	5.08 $\pm$ 0.58 B	8.67 $\pm$ 0.85 B	33.67 $\pm$ 0.74 B
9post	63.09 $\pm$ 1.34 A	34.5 $\pm$ 0.95 C	6.11 $\pm$ 0.55 C	10.04 $\pm$ 0.78 C	35.04 $\pm$ 0.98 C
P-valores					
Interacción	0.3801	0.3687	0.4345	0.4482	0.3692
pre	0.6468	0.5214	0.9169	0.7732	0.5746
post	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>					
Nopre-Nopost	69.16 $\pm$ 0.78 a	29.35 $\pm$ 0.01 a	4.82 $\pm$ 0.15 a	9.34 $\pm$ 0.28 a	29.74 $\pm$ 0.04 a
Nopre-4.5post	68.7 $\pm$ 0.69 a	30.17 $\pm$ 0.53 a	5.57 $\pm$ 0.04 a	10.46 $\pm$ 0.19 a	30.68 $\pm$ 0.52 a
Nopre-9post	65.27 $\pm$ 1.46 a	32.92 $\pm$ 0.98 a	6.1 $\pm$ 0.34 a	10.52 $\pm$ 0.89 a	33.49 $\pm$ 0.91 a
20pre-Nopost	69.33 $\pm$ 0.91 a	29.44 $\pm$ 0.68 a	4.81 $\pm$ 0.12 a	9.28 $\pm$ 0.41 a	29.83 $\pm$ 0.65 a
20pre-4.5post	67.4 $\pm$ 1.68 a	31.22 $\pm$ 1.53 a	5.56 $\pm$ 0.31 a	10.1 $\pm$ 0.09 a	31.7 $\pm$ 1.56 a
20pre-9post	64.8 $\pm$ 2.4 a	33.47 $\pm$ 1.88 a	6.22 $\pm$ 0.16 a	10.54 $\pm$ 0.61 a	34.05 $\pm$ 1.85 a
40pre-9post	64.83 $\pm$ 0.64 a	30.19 $\pm$ 0.82 a	4.99 $\pm$ 0.11 a	9.39 $\pm$ 0.45 a	30.6 $\pm$ 0.79 a
40pre-4.5post	66.97 $\pm$ 1.06 a	31.73 $\pm$ 0.96 a	5.59 $\pm$ 0.09 a	9.83 $\pm$ 0.33 a	32.22 $\pm$ 0.96 a
40pre-Nopost	68.47 $\pm$ 0.96 a	33.6 $\pm$ 0.57 a	5.83 $\pm$ 0.3 a	9.99 $\pm$ 0.18 a	34.1 $\pm$ 0.62 a
Nopre	67.71 $\pm$ 2.09 $\alpha$	30.81 $\pm$ 1.74 $\alpha$	5.5 $\pm$ 0.56 $\alpha$	10.11 $\pm$ 0.73 $\alpha$	31.3 $\pm$ 1.78 $\alpha$
20pre	67.18 $\pm$ 2.5 $\alpha$	31.38 $\pm$ 2.15 $\alpha$	5.53 $\pm$ 0.64 $\alpha$	9.97 $\pm$ 0.67 $\alpha$	31.86 $\pm$ 2.22 $\alpha$
40pre	66.76 $\pm$ 1.77 $\alpha$	31.84 $\pm$ 1.63 $\alpha$	5.47 $\pm$ 0.41 $\alpha$	9.74 $\pm$ 0.4 $\alpha$	32.31 $\pm$ 1.67 $\alpha$
Nopost	68.99 $\pm$ 0.87 B	29.66 $\pm$ 0.7 A	4.87 $\pm$ 0.14 A	9.34 $\pm$ 0.35 A	30.06 $\pm$ 0.69 A
4.5post	67.69 $\pm$ 1.31 B	31.04 $\pm$ 1.17 B	5.57 $\pm$ 0.16 B	10.18 $\pm$ 0.25 B	31.53 $\pm$ 1.17 B
9post	64.97 $\pm$ 1.46 A	33.33 $\pm$ 1.14 C	6.05 $\pm$ 0.3 C	10.3 $\pm$ 0.66 B	33.88 $\pm$ 1.11 C
P-valores					
Interacción	0.8467	0.9136	0.2232	0.5176	0.9012
pre	0.4055	0.1698	0.8236	0.2687	0.177
post	<b>0.0001</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.0009</b>	<b>0</b>

<sup>a</sup> Media  $\pm$  EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). valores significativas se muestran en negrita

saturación del color ( $>C_{ab}^*$ ) y tonalidades más rojizas ( $>h_{ab}$ ), diferenciándose significativamente del resto de los tratamientos. Por su parte, a los 6 meses de almacenamiento en botella los vinos presentaron un comportamiento similar al descrito anteriormente.

En el caso de los vinos de Oakville vendimia 2014 (Tabla 4.3) al final de la MOX pre-FML, se observaron diferencias en el componente de color rojo ( $a^*$ ) y en saturación ( $C_{ab}^*$ ). El tratamiento 20pre condujo a una disminución de la intensidad del color de los vinos ( $<C_{ab}^*$ ) en relación al tratamiento Nopre. También hubieron diferencias significativas debido a la interacción de ambos factores en los mismos parámetros CIELab al final de la MOX post-MLF. Los vinos con 20pre-9post presentaron mayor saturación del color y componente  $a^*$ , y se diferenciaron del resto de los tratamientos. Finalmente, a los 6 meses de botella los vinos mostraron diferencias significativas en  $L^*$ ,  $b^*$  y  $h_{ab}$ . En relación con la claridad, se observó un efecto del factor post-FML, aumentando en los vinos con mayor dosis de oxígeno (9post). En tanto, para la tonalidad y el componente amarillo del color hubo un efecto de interacción entre ambos factores, siendo el tratamiento 20pre-9post el que favoreció la presencia de matices rojizos con tendencia a la oxidación.

La Fig. 4.1 muestra el efecto de interacción de factores (MOX pre y post-FML) sobre parámetros de color de vinos Cabernet sauvignon (Oakville, 2014). En los vinos sin aplicación de MOX pre-FML, se observó que al incrementar la dosis de MOX post-FML disminuyó el componente rojo del color ( $a^*$ ) y la saturación ( $C_{ab}^*$ ). Por el contrario, sólo en los vinos con MOX pre-FML y el tratamiento 4.5post se observó la misma tendencia, en tanto al aplicar dosis mayores (9post) dichos parámetros aumentaron significativamente, revelando mayor intensidad de color. Por otro lado, a los 6 meses de almacenamiento en botella, independientemente del tratamiento pre-FML aplicado, los vinos con MOX 4.5post mostraron una disminución de los parámetros  $b^*$  y  $h_{ab}$ , mientras que el tratamiento 9post provocó un incremento significativo de la tonalidad de los vinos hacia matices rojizos ( $>h_{ab}$ )

Tabla 4.3: ANOVA bifactorial de los parámetros de vinos Cabernet Sauvignon 2014 de Oakville. Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML

Tratamiento	L*	a*	b*	$h_{ab}$	$C^*_{ab}$
Inicial	45.92	56.73	2.54	2.55	56.78
<b>Vinos al final de la preFML MOX</b>					
20pre	44.95 $\pm$ 0.43 a	53.88 $\pm$ 0.17 a	3.87 $\pm$ 1.16 a	4.11 $\pm$ 1.24 a	54.03 $\pm$ 0.13 a
Nopre	45.18 $\pm$ 0.22 a	54.41 $\pm$ 0.25 b	2.98 $\pm$ 0.09 a	3.14 $\pm$ 0.08 a	54.49 $\pm$ 0.26 b
P-valores	0.4554	<b>0.0405</b>	0.2578	0.2471	<b>0.0494</b>
<b>Vinos al final de la post MOX</b>					
Nopre-Nopost	56.71 $\pm$ 4.39 a	43.99 $\pm$ 0.64 ab	1.84 $\pm$ 0.41 a	2.39 $\pm$ 0.5 a	44.03 $\pm$ 0.66 ab
Nopre-4.5post	60.37 $\pm$ 0.46 a	42.87 $\pm$ 0.56 a	0.99 $\pm$ 0.11 a	1.32 $\pm$ 0.13 a	42.88 $\pm$ 0.57 a
Nopre-9post	60.5 $\pm$ 0.17 a	42.36 $\pm$ 0.37 a	0.94 $\pm$ 0.05 a	1.27 $\pm$ 0.07 a	42.37 $\pm$ 0.37 a
20pre-Nopost	56.87 $\pm$ 0.67 a	44.21 $\pm$ 0.71 bc	2.96 $\pm$ 2.47 a	3.8 $\pm$ 3.12 a	44.34 $\pm$ 0.87 bc
20pre-4.5post	57.73 $\pm$ 2.63 a	43.77 $\pm$ 0.6 ab	1.59 $\pm$ 0.14 a	2.07 $\pm$ 0.15 a	43.8 $\pm$ 0.61 ab
20pre-9post	55.63 $\pm$ 0.89 a	45.71 $\pm$ 0.06 c	5.3 $\pm$ 1.98 a	6.6 $\pm$ 2.45 a	46.03 $\pm$ 0.29 c
Nopre	59.19 $\pm$ 2.76 $\alpha$	43.14 $\pm$ 0.96 $\alpha$	1.63 $\pm$ 1.51 $\alpha$	2.13 $\pm$ 1.91 $\alpha$	43.2 $\pm$ 1.04 $\alpha$
20pre	56.74 $\pm$ 1.59 $\alpha$	44.49 $\pm$ 1.03 $\alpha$	2.91 $\pm$ 2.06 $\alpha$	3.69 $\pm$ 2.52 $\alpha$	44.62 $\pm$ 1.18 $\alpha$
Nopost	56.79 $\pm$ 2.57 A	44.1 $\pm$ 0.57 B	2.4 $\pm$ 1.58 A	3.1 $\pm$ 2 A	44.19 $\pm$ 0.65 B
4.5post	59.05 $\pm$ 2.17 A	43.32 $\pm$ 0.71 A	1.29 $\pm$ 0.36 A	1.69 $\pm$ 0.45 A	43.34 $\pm$ 0.72 A
9post	58.07 $\pm$ 2.86 A	44.03 $\pm$ 1.95 B	3.12 $\pm$ 2.76 A	3.93 $\pm$ 3.39 A	44.2 $\pm$ 2.13 B
P-valores					
Interacción	0.2647	<b>0.0015</b>	0.0756	0.0814	<b>0.0006</b>
pre	0.2531	0.1122	0.2692	0.2745	0.1259
post	0.3203	0.0232	0.2177	0.2306	0.0094
<b>Vinos luego de 6 meses de botella</b>					
Nopre-Nopost	67.2 $\pm$ 0.8 a	35.99 $\pm$ 0.68 a	3.73 $\pm$ 1.01 a	5.98 $\pm$ 1.67 a	36.17 $\pm$ 0.62 a
Nopre-4.5post	66.7 $\pm$ 0.47 a	35.97 $\pm$ 0.62 a	3.12 $\pm$ 0.19 a	4.96 $\pm$ 0.38 a	36.11 $\pm$ 0.6 a
Nopre-9post	69.79 $\pm$ 0.91 a	33.27 $\pm$ 0.94 a	3.47 $\pm$ 0.3 a	5.95 $\pm$ 0.34 a	33.45 $\pm$ 0.96 a
20pre-Nopost	66.47 $\pm$ 0.31 a	35.62 $\pm$ 0.43 a	3.6 $\pm$ 0.58 a	5.72 $\pm$ 1.03 a	35.82 $\pm$ 0.32 a
20pre-4.5post	66.52 $\pm$ 1.55 a	36.06 $\pm$ 1.35 a	3.19 $\pm$ 0.55 a	5.05 $\pm$ 0.67 a	36.2 $\pm$ 1.39 a
20pre-9post	67.72 $\pm$ 0.96 a	35.13 $\pm$ 1.07 a	5.72 $\pm$ 0.45 b	9.24 $\pm$ 0.43 b	35.59 $\pm$ 1.13 a
Nopre	67.9 $\pm$ 1.6 $\alpha$	34.95 $\pm$ 1.42 $\alpha$	3.44 $\pm$ 0.55 $\alpha$	5.63 $\pm$ 0.94 $\alpha$	35.13 $\pm$ 1.41 $\alpha$
20pre	66.91 $\pm$ 1.04 $\alpha$	35.73 $\pm$ 0.95 $\alpha$	4.17 $\pm$ 1.28 $\alpha$	6.67 $\pm$ 2.1 $\alpha$	35.99 $\pm$ 0.9 $\alpha$
Nopost	66.83 $\pm$ 0.65 A	35.81 $\pm$ 0.51 A	3.66 $\pm$ 0.68 A	5.85 $\pm$ 1.14 A	36 $\pm$ 0.45 A
4.5post	66.61 $\pm$ 0.94 A	36.02 $\pm$ 0.86 A	3.16 $\pm$ 0.34 A	5 $\pm$ 0.45 A	36.16 $\pm$ 0.88 A
9post	68.76 $\pm$ 1.42 B	34.2 $\pm$ 1.35 A	4.59 $\pm$ 1.34 B	7.6 $\pm$ 1.93 B	34.52 $\pm$ 1.5 A
P-valores					
Interacción	0.3857	0.3884	<b>0.0107</b>	<b>0.0107</b>	0.2974
pre	0.1123	0.1888	0.2893	0.3033	0.1529
post	<b>0.0311</b>	0.0554	0.0075	0.0075	0.0816

<sup>a</sup> Media  $\pm$  EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOX post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

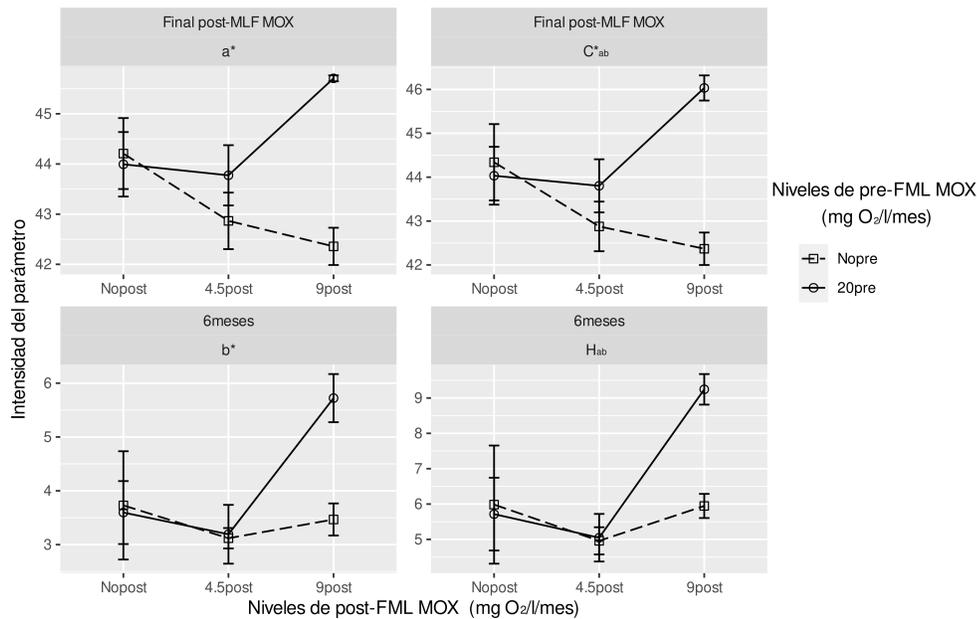


Figura 4.1: Efecto de la interacción de factores (MOX pre y post-FML) para los parámetros CIELab de vinos Cabernet sauvignon de Oakville, USA (vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML

sobre todo con MOX 20pre.

En general la bibliografía concuerda que la claridad ( $L^*$ ) disminuye en los vinos con MOX (Cano López y col. 2007; Cejudo-Bastante y col. 2011c, 2011a; De Beer y col. 2008; Kontoudakis y col. 2011), aunque en algunas investigaciones no se encontraron diferencias significativas (Cejudo-Bastante y col. 2011b; Gonzalez-del Pozo y col. 2010). Como se describió anteriormente, esto no ocurrió en los vinos Cabernet sauvignon provenientes de Oakville (USA). En la vendimia 2013, los vinos con MOX 4.5post después de 6 meses de botella presentaron menor intensidad de color ( $L^*$ ), mientras que en la vendimia 2014 el tratamiento 9post generó el mismo impacto. En el caso de los vinos de Drummond, si concuerda con la bibliografía donde los vinos que recibieron 9post fueron los que menos claridad ( $L^*$ ) tuvieron. Es importante destacar que para el parámetro descrito ( $L^*$ ), en ningún caso se observó un efecto de interacción de factores, y siempre el impacto

sobre el mismo estuvo definido por el efecto de la MOX post-FML.

Por otro lado, los resultados reportados en la bibliografía en torno al impacto de la MOX sobre la saturación del color ( $C_{ab}^*$ ) y la tonalidad de los vinos ( $h_{ab}$ ) son muy dispares de acuerdo al momento de aplicación. En experimentos realizados con MOX en ambos momentos (pre- y post-FML) sobre vinos Monastrell la saturación del color disminuyó (Cano López y col. 2007), mientras que en vinos Cabernet sauvignon sucedió lo contrario (Gonzalez-del Pozo y col. 2010). En experimentos donde sólo se aplicó MOX pre-FML sobre vinos Petit verdot se observó una caída de la intensidad del color (Cejudo-Bastante y col. 2011c), y el mismo tratamiento en la variedad Cencibel generó un aumento de este atributo (Cejudo-Bastante y col. 2011a). Por el contrario, los resultados son más concluyentes al utilizar sólo MOX post-FML, donde en distintas variedades tintas los vinos microoxigenados incrementaron su color (De Beer y col. 2008; Kontoudakis y col. 2011). En nuestro caso en la vendimia 2013 de Oakville, no hubo diferencia significativa, mientras que en la vendimia 2014 aumentó en el tratamiento 20pre-9post concordando con los resultados de Gonzalez-del Pozo y col. (2010) en la variedad Cabernet Sauvignon.

Con respecto a la tonalidad ( $h_{ab}$ ), en experimentos que combinaron MOx pre-FML y postFML (Cano López y col. 2007) se encontró que la tonalidad disminuyó en los vinos con MOX. En vinos que recibieron MOX pre-FML en un experimento en la variedad Merlot, Cejudo-Bastante y col. (2011b) encontraron que la tonalidad disminuía en los vinos Con MOX mientras que el mismo autor (Cejudo-Bastante y col. 2011b) trabajando sobre la variedad Cencibel encontró que los vinos con MOX aumentaban la tonalidad. Por otro lado Kontoudakis y col. (2011) encontraron que la tonalidad aumentaba en vinos Cabernet Sauvignon con MOX post-FML. En la vendimia 2013 de Oakville no hubo diferencia mientras que en la 2014 la tonalidad aumentó en el tratamiento 20pre-9post. En el caso de los vinos de Drummond la tonalidad disminuyó en los vinos que tuvieron 9post.

Los resultados diversos entre los distintos autores y las diferencias con nuestros

resultados, se pueden deber a muchos factores como el pH, la concentración fenólica (Kontoudakis y col. 2011) y el tiempo de crianza (Gonzalez-del Pozo y col. 2010). En nuestro estudio, la aplicación de MOX en vinos Cabernet sauvignon de distinta procedencia afectó la tonalidad de los vinos, desplazando el color hacia matices rojizos ( $>h_{ab}$ ). Sin embargo, el impacto fue diferencial de acuerdo a ciertas características químicas de la matriz, tales como el pH y la concentración fenólica (Tabla suplementaria 3.11). De este modo, valores superiores de pH y menores concentraciones de compuestos fenólicos globales en los vinos de Drummond podrían inducir una mayor oxidación del color ( $>h_{ab}$ ) o pérdida de compuestos fenólicos por excesiva polimerización al aplicar MOX (Tabla suplementaria 3.11), en comparación a los vinos provenientes de Oakville.

#### **4.4.2. Localización de los vinos obtenidos con distintos tratamientos de microoxigenación en el espacio de color CIELab**

La Fig. 4.2 A1 muestra la evolución de los vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (vendimia 2013) durante todo el estudio en el diagrama colorimétrico  $a^*b^*$ . Al final de la MOX pre-FML (Fig. 4.2 A1) se puede observar que el vino original (antes de recibir MOX) se encuentra en el cuadrante 4 y al finalizar la MOX pre-FML todos los vinos se mueven al cuadrante 1. Esto indica un desplazamiento de tonalidades violeta-azuladas a matices más rojizos acompañado de una disminución de la saturación o intensidad del color ( $<C_{ab}^*$ ). Por su parte, al finalizar la MOX post-FML la situación cambia y aquellos vinos que no recibieron MOX pre-FML se mueven hacia el cuadrante 4 caracterizados por una mayor tonalidad violeta-azulada. Finalmente, a los 6 meses de almacenamiento en botella, los vinos de todos los tratamientos aplicados muestran una tendencia hacia coloraciones violáceas-rojizas (cuadrante 1), con matices más azulados especialmente en aquellos sin MOX pre-FML. En cuanto al parámetro claridad (Fig. 4.2 A2), al final de la

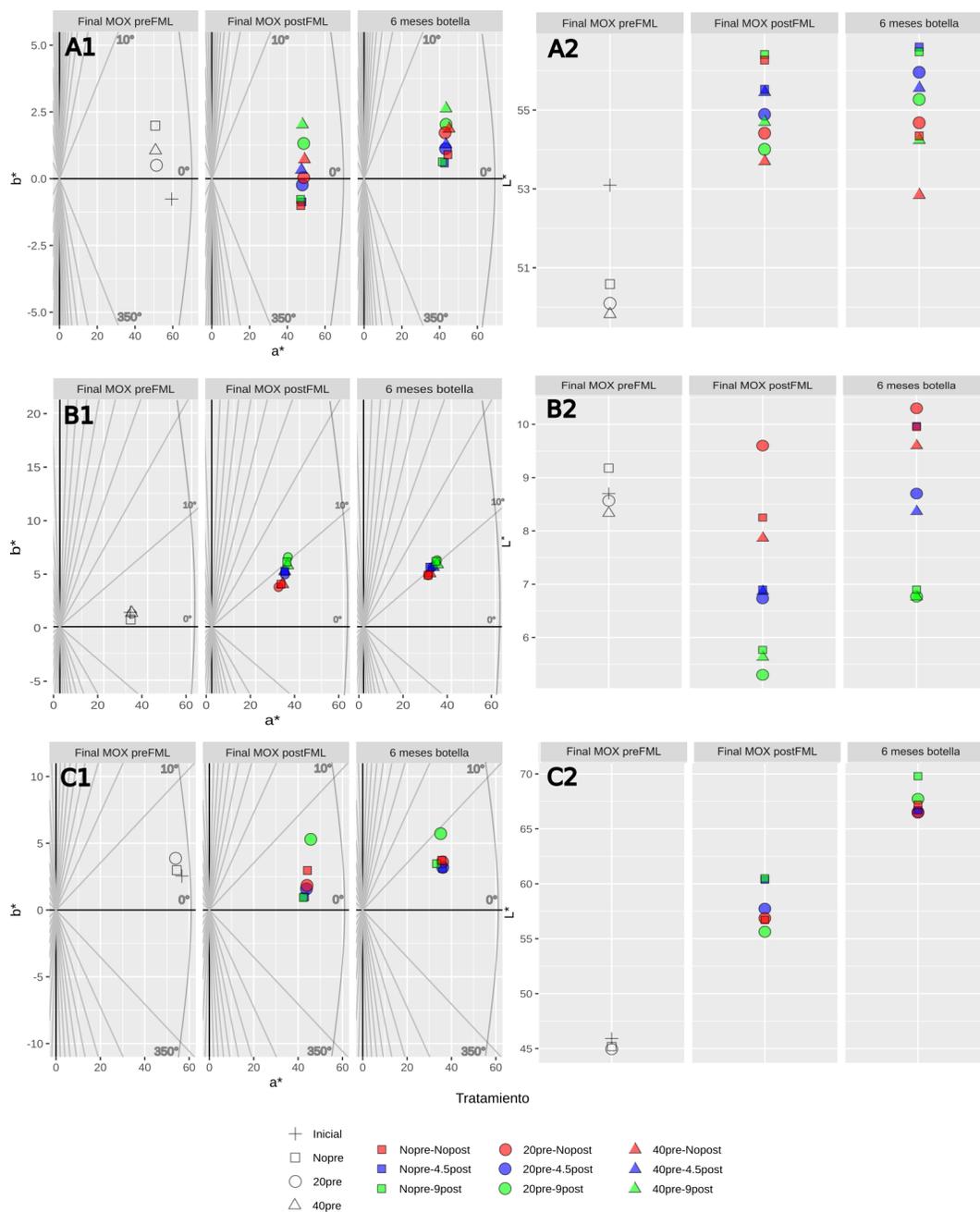


Figura 4.2: Parámetros de color CIELAB para vinos Cabernet Sauvignon provenientes (A: Oakville 2013, B: Drummond 2014, C: Oakville 2014). Diagrama colorimétrico (1:  $a^*b^*$ , 2:  $L^*$ ). Vinos sometidos a diferentes niveles de post-FML MOX (0 mg  $O_2/L/mes$ , 4.5 mg  $O_2/L/mes$  y 9 mg  $O_2/L/mes$ ) con y sin pre-FML MOX (20 mg  $O_2/L/mes$  y 40 mg  $O_2/L/mes$ ).

MOX post-FML y a los 6 meses de botella todos los tratamientos aumentaron este atributo indicando menor intensidad de color, especialmente los vinos Nopre-4.5post y Nopre-9post.

Al analizar los vinos de Drummond (vendimia 2014) en el diagrama colorimétrico (Fig. 4.2 B1 y B2), observamos que después de la MOX pre-FML, todos los vinos mostraron una tonalidad violeta-rojiza (cuadrante 1), y al finalizar la MOX post-FML se distribuyeron de acuerdo a la dosis recibida. Los vinos con mayor tonalidad violeta fueron aquellos que no recibieron MOX post-FML, en especial el tratamiento 20pre-Nopost. Una situación similar ocurrió a los 6 meses de botella pero con todos los tratamientos mucho más agrupados. El cuanto a la claridad, también los distintos tratamientos se agrupan de acuerdo a la dosis de post-FML MOX, siendo el vino 20pre-Nopost el que más claridad alcanzó. Esto se puede deber a que, en este experimento, hubo un exceso de polimerización y posterior precipitación de compuestos fenólicos.

En el experimento de Oakville, vendimia 2014 (Fig. 4.2 C1), los vinos mostraron una alta intensidad de color en todos los tratamientos, la cual disminuyó paulatinamente conforme avanzó el tiempo (6 meses de botella). Cabe destacar que el tratamiento 20pre-9post provocó el viraje del matiz hacia tonalidades más rojizas, revelando una evolución/oxidación más pronunciada del vino. En cuanto a la Fig. 4.2 C2, puede observarse como a los 6 meses de botella, el vino que más claridad tuvo fue el tratamiento Nopre-9post.

#### **4.4.3. Diferencias de color CIELab entre vinos obtenidos con diferentes tratamientos de microoxigenación**

Finalmente, el análisis de cromático de los vinos se complementó evaluando la diferencia de color total entre los tratamientos  $\Delta E_{ab}^*$ . Este parámetro expresa el umbral de discriminación visual entre vinos. En general, el ojo humano puede discriminar dos colores cuando  $\Delta E_{ab}^*$  (Gonnet 1998) es mayor a 1 pero cuando los

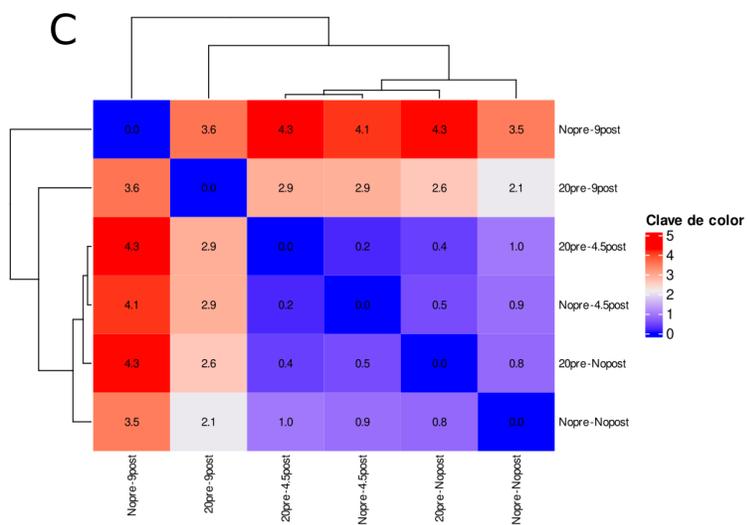
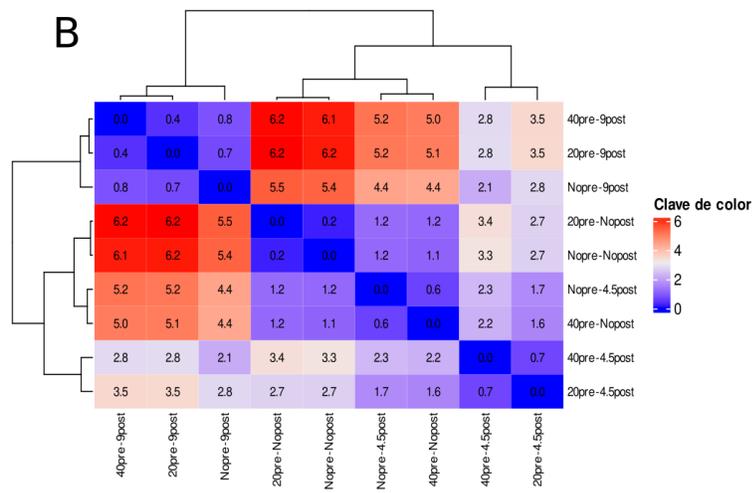
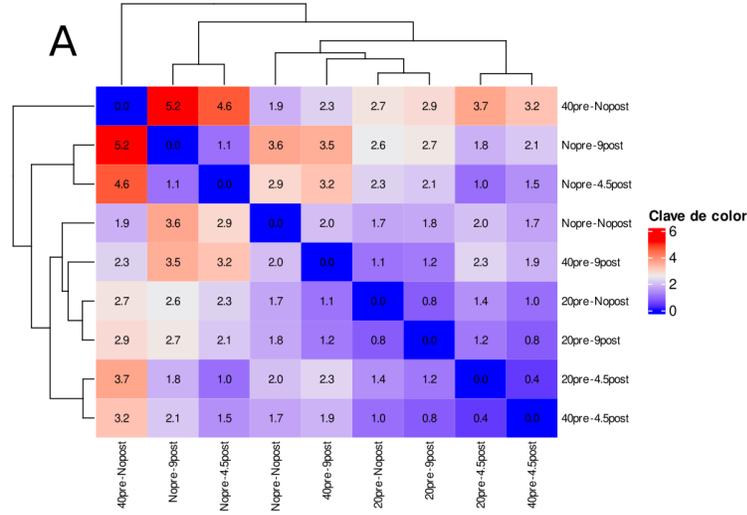


Figura 4.3: Matriz de distancia de color CIELab. A: Oakville 2013. B: Drummond 2014. C: Oakville 2014

degustadores observan el color a través de un vidrio la capacidad de discriminación disminuye. Algunos autores que han estudiado este umbral en copas de vinos fijan este umbral entre 3 unidades CIELab (Martinez y col. 2001) y 5 unidades CIELab (Suberbiola y col. 1995). En nuestro estudio, tomaremos el umbral de 3 unidades CIELab dado que es el más utilizado en la bibliografía.

La Fig. 4.3 muestra la matriz de diferencia de color para los vinos Cabernet sauvignon de distintos experimentos (A, Oakville, vendimia 2013; B, Drummond, vendimia 2014; C, Oakville, vendimia 2014) sometidos a diferentes tratamientos de MOX y analizados a los 6 meses de almacenamiento en botella.

De acuerdo a los valores obtenidos en el experimento A, el color de los vinos 40pre-Nopost sería percibido como diferente respecto a los vinos Nopre-9post, Nopre-4.5post, 20pre-4.5post y 40pre-4.5post. Del mismo modo, los vinos Nopre-9post son diferentes a los vinos 40pre-Nopost, Nopre-Nopost, y 40pre-9post; y los vinos Nopre-4.5post se distinguirían de los vinos 40pre-Nopost y 40pre-9post. El análisis de clúster muestra la presencia de dos grupos bien diferenciados: uno constituido por los vinos 40pre-Nopost y otro por el resto. Cabe resaltar, que el principal atributo indicador de estas diferencias es la claridad ( $L^*$ ), siendo el tratamiento 40pre-Nopost el que generó vinos con mayor intensidad de color y menor claridad, y los tratamientos Nopre-4.5post y Nopre-9post los que condujeron a disminuir significativamente la intensidad de color ( $>L^*$ ).

En el caso de los vinos provenientes de Drummond (Fig. 4.3 B), la aplicación de dosis mayores de MOX post-FML (9post) provocó en todos los casos la disminución significativa de la intensidad del color y la diferenciación respecto al resto de los tratamientos. Dicha situación se ve reflejada en el análisis de clúster donde se formó un grupo con todos los vinos que recibieron las dosis mayores de MOX post-FML y otro grupo formado por el resto de los tratamientos.

Por último, en los vinos de Oakville vendimia 2014 (Fig. 4.3 C) se observó una situación similar. El análisis de clúster permitió la diferenciación entre los vinos

Nopre-9post respecto al resto, caracterizado por una mayor claridad y menor intensidad de color. Martínez y col. (2001) también encontró que las diferencias de color fueron fundamentalmente explicadas por la claridad.

## 4.5. Conclusión

En el presente trabajo se evaluaron los parámetros de color CIELab de vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (California, USA) y Drummond (Mendoza, Argentina), sometidos a diferentes dosis de MOX antes y después de la FML. El color de los vinos de Oakville presentó un comportamiento distinto frente a la microoxigenación respecto al color de los vinos de Drummond. En los vinos de Oakville, a los 6 meses de botella, la claridad fue mayor para los vinos microoxigenados, disminuyendo la intensidad de color. En el caso de los vinos de Drummond los vinos con MOX fueron los que menos claridad tuvieron, aumentando la intensidad de color. En todos los casos sólo fue significativo el efecto de la MOX post-FML para la claridad, no existiendo interacción entre los momentos de aplicación de la MOX.

Con respecto a la tonalidad en los vinos de Oakville (Vendimia 2014), el tratamiento 20pre-9post tuvo tonalidades más violetas-rojizas. Mientras que para los vinos de Drummond, los vinos que tuvieron tonalidades violeta-rojizas fueron aquellos que tuvieron las mayores dosis de MOX post-FML.

La saturación, también fue mayor los tratamiento 9post para el caso de los vinos de Drummond. Probablemente en éste experimento, hubo un exceso de polimerización con su posterior precipitación lo que provocó estos resultados. Las diferencias de color CIELab de los vinos estuvieron explicadas en todos los casos por la claridad. Esto es importante debido a que, como se comentó anteriormente, las diferencias en la claridad se debieron sólo al efecto de la MOX post-FML. Estos resultados indicarían, que si los enólogos desean diferencias de color perceptibles por el ojo humano, deberían trabajar con la MOX post-FML.

## 4.6. Referencias

- Bautista-Ortin, A. y col. "Wine-making of high coloured wines: extended pomace contact and run-off of juice prior to fermentation". En: *Food Science and Technology International* 10.5 (2004), págs. 287-295.
- Cano López, M. y col. "Chromatic characteristics and anthocyanin profile of a micro-oxygenated red wine after oak or bottle maturation". En: *European Food Research and Technology* 225.1 (2007), págs. 127-132. ISSN: 14382377.
- Cejudo-Bastante, M. J., I. Hermosín-Gutierrez y M. S. Pérez-Coello. "Micro-oxygenation and oak chip treatments of red wines: Effects on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics. Part II: Merlot wines". En: *Food chemistry* 124.3 (2011b), págs. 738-748.
- Cejudo-Bastante, M. J., I. Hermosín-Gutiérrez y M. S. Pérez-Coello. "Micro-oxygenation and oak chip treatments of red wines: Effects on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics. Part I: Petit Verdot wines". En: *Food Chemistry* 124.3 (2011c), págs. 727-737. ISSN: 0308-8146.
- Cejudo-Bastante, M. J., M. S. Pérez-Coello e I. Hermosín-Gutiérrez. "Effect of wine micro-oxygenation treatment and storage period on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics". En: *LWT - Food Science and Technology* 44.4 (2011a), págs. 866-874. ISSN: 00236438.
- CIE, C. "Commission International de l'Eclairage". En: *Vienne Austria* (2004), págs. 16-20.
- De Beer, D. y col. "Effect of oxygenation during maturation on phenolic composition, total antioxidant capacity, colour and sensory quality of Pinotage wine". En: *South African Journal of Enology and Viticulture* 29.1 (2008), págs. 13-25. ISSN: 0253939X.
- De Mendiburu, F. *agricolae: Statistical Procedures for Agricultural Research*. 2016.
- Del Alamo Sanza, M., J. F. Escudero y R. De Castro Torio. "Changes in phenolic compounds and colour parameters of red wine aged with oak chips and

- in oak barrels”. En: *Food Science and Technology International* 10.4 (2004), págs. 233-241.
- DuBose, C. N., A. V. Cardello y O. Maller. “Effects of colorants and flavorants on identification, perceived flavor intensity, and hedonic quality of fruit-flavored beverages and cake”. En: *Journal of Food Science* 45.5 (1980), págs. 1393-1399. ISSN: 0022-1147.
- Gama, J. *colorscience: Color Science Methods and Data*. 2016.
- Glories, Y. “La couleur des vins rouges”. En: *Conn. Vigne Vin* 18.4 (1984), págs. 253-271.
- Gonnet, J.-F. “Colour effects of copigmentation of anthocyanins revisited. A colorimetric definition using the CIELAB scale”. En: *Food Chemistry* 63.3 (1998), págs. 409-415.
- Gonzalez-del Pozo, A. y col. “Short-and long-term effects of micro-oxygenation treatments on the colour and phenolic composition of a Cabernet Sauvignon wine aged in barrels and/or bottles”. En: *European Food Research and Technology* 231 (2010), págs. 589-601.
- González-Neves, G. y col. “Phenolic potential of Tannat, Cabernet-Sauvignon and Merlot grapes and their correspondence with wine composition”. En: *Analytica Chimica Acta* 513.1 (2004), págs. 191-196.
- Gu, Z., R. Eils y M. Schlesner. “Complex heatmaps reveal patterns and correlations in multidimensional genomic data”. En: *Bioinformatics* (2016).
- Keller, M., R. M. Pool y T. Henick-Kling. “Excessive nitrogen supply and shoot trimming can impair colour development in Pinot Noir grapes and wine”. En: *Australian Journal of Grape and Wine Research* 5.2 (1999), págs. 45-55.
- Kontoudakis, N. y col. “Influence of wine pH on changes in color and polyphenol composition induced by micro-oxygenation”. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59.5 (2011), págs. 1974-1984.
- Lawless, H. y H. Heymann. *Sensory evaluation of food: principles and practices*. Vol. 2. Springer, 2010.

- Martinez, J. y col. “Note. Visual and instrumental color evaluation in red wines”.  
En: *Food Science and Technology International* 7.5 (2001), págs. 439-444.
- Pangborn, R. M., H. Berg y B. Hansen. “The influence of color on discrimination of sweetness in dry table-wine”. En: *The american journal of psychology* 76.3 (1963), págs. 492-495.
- Peynaud, E. y J. Blouin. *El gusto del vino: el gran libro de la degustación*. 1999.
- R core Team. “R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.” En: (2015).
- Suberbiola, A. I. N. y col. “Colorimetria en vinos”. En: *Zubia* 7 (1995), págs. 151-166.
- Sudraud, P. “Interpretation des courbes d’absorption des vins rouges”. En: *Ann. Technol. Agric* 7.2 (1958), págs. 203-208.
- Wickham, H. y col. *ggplot2: Create elegant data visualisations using the grammar of graphics*. Springer-Verlag New York, 2018.



# Capítulo 5

## Pigmentos derivados de antocianos de vinos Cabernet Sauvignon obtenidos con distintos tratamientos de microoxigenación

### 5.1. Resumen

Con el fin de evaluar el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML sobre los pigmentos derivados de antocianos se realizaron dos ensayos con uvas de Oakville, California, USA y de Drummond, Mendoza, Argentina. Los vinos terminados se dividieron en tanques de fermentación de 200 L cada uno para realizar la oxigenación previa a la FML. Tres tanques recibieron oxígeno a razón de 20 mg O<sub>2</sub> /L/mes, tres con una dosis de 40 mg O<sub>2</sub> /L/mes y tres tanques se mantuvieron sin oxígeno. Para el caso de los vinos Oakville, no se utilizó la dosis de 40 mg O<sub>2</sub> /L/mes. En el caso de los vinos de Drummond, la FML comenzó espontáneamente a los pocos días de comenzar la MOX pre-FML. En ambos casos la duración de

la MOX pre-FML fue de 30 días. Finalizada la FML, los vinos se filtraron con una membrana esterilizante y se dividieron para los tratamientos MOX post-MLF. Las tasas de adición de oxígeno fueron de 0, 4,5 y 9 mg O<sub>2</sub> /L/mes en un diseño experimental de parcelas divididas. Los vinos se analizaron luego de 6 meses de botella. Hubo un comportamiento diferencial entre el Cabernet Sauvignon de Oakville y el de Drummond. En los vinos de Oakville hubo un efecto de la interacción entre la MOX pre-FML y la post-FML, mientras que en Drummond sólo hubo efecto post-FML. En Oakville las vitisinas A, las pinotinas y las uniones directas se incrementaron porcentualmente en todos los vinos que sólo recibieron MOX post-FML (Nopre-4.5post y Nopre-9post) comparativamente con los vinos que recibieron MOX pre-FML. Por otro lado, los vinos que recibieron MOX pre-FML, incrementaron su nivel de vitisinas B y flavanil-piranoantocianos. En los vinos de Drummond disminuyeron las uniones directas en los vinos que recibieron 9 mg O<sub>2</sub> /L/mes. Se presume que hubo un exceso de polimerización por uniones directas y los compuestos terminaron precipitando. En el resto de los PDA no hubo diferencias marcadas posiblemente debido al elevado pH del vino. Al tratar de explicar el color de los vinos con los antocianos y los PDA también fue diferente para el caso de los vinos de Oakville y de Drummond. Cuando los vinos recibieron MOX pre-FML y post-FML, la tonalidad del vino fue explicado por los compuestos vinculados al ACH (vitisinas B y flavanil-piranoantocianos) aunque no participaron las uniones con puente etilo. En el caso del Cabernet Sauvignon de Drummond que no hubo tantas diferencias, todos los parámetros CIELab, con excepción de la claridad, fueron explicados por la malvidina-3-glucósido-etil-catequina, las pinotinas y las vitisinas B. La claridad fue explicada mayoritariamente por antocianinas monómeras y uniones directas.

## 5.2. Introducción

El color de los vinos tintos es una de las primeras características percibidas por los consumidores y puede influir de gran manera en su aceptación comercial (Mazza y Francis 1995). En los primeros estudios reportados sobre color del vino, se observó la presencia de distintos compuestos químicos vinculados al mismo. J. Ribéreau-Gayon y Peynaud (1935), al realizar un experimento con una membrana de celofán, observaron que había ciertos compuestos que podían cruzar la membrana y otros que no. Estos últimos compuestos fueron llamados pigmentos poliméricos y se presumió que derivaban de las antocianinas. Somers (1966) demostró que los taninos condensados, podían estar unidos a las antocianinas y que estos disminuían con la crianza del vino. En otro estudio, nuevamente Somers (1971), observó que cuando las antocianinas se encontraban integrando los pigmentos poliméricos, el color permanecía estable frente a los cambios de pH y también eran resistentes a la decoloración por  $\text{SO}_2$ . Las uniones taninos-antocianinas, comúnmente llamadas pigmentos poliméricos, pueden producirse de manera directa o indirecta a través de un puente etilo. Esta última, fue demostrada en 1976. Timberlake y Bridle (1976) estudiaron la interacción entre diversos tipos de proantocianidinas y el ACH. Los resultados mostraron que el anillo A de los antocianinas y las catequinas formaban pigmentos a través de reacciones de condensación con el ACH. Baranowski y Nagel (1983), demostraron que un exceso de ACH aceleraba la velocidad de condensación y producía mayor cantidad de pigmentos poliméricos. Posteriormente, también fue confirmada la unión directa entre antocianinas y taninos (Remy y col. 2000). Dicho estudio, analizó por cromatografía líquida, distintas fracciones de vino antes y después de la tiólisis y se encontró que habían uniones covalentes entre ambos compuestos. Otro grupo muy importante de compuestos que derivan de las antocianinas son los piranoantocianinas. Estos últimos, junto a los pigmentos poliméricos, son llamados pigmentos derivados de antocianos (PDA). Las piranoantocianinas son compuestos formados por la reacción entre

antocianinas y otros constituyentes del vino. Los primeros antecedentes de estos compuestos se remontan al año 1996 en un estudio realizado en Francia sobre la variedad Carignan. En este estudio, se pudieron aislar dos compuestos distintos que tenían espectros UV-Visible característicos y diferentes de las antocianinas. Con métodos de espectrometría NMR, la estructura de estos nuevos pigmentos mostraron un anillo pirano adicional. Dentro de los piranoantocianos tenemos distintos tipos de compuestos. Las vitisinas tipo A y B se forman por la cicloadición entre las antocianinas y metabolitos de las levaduras como piruvato y acetaldehído, respectivamente (J. He y col. 2006). Las antocianinas también reaccionan con compuestos vinílicos como los ácidos hidroxicinámicos o sus productos de decarboxilación (4-vinilfenoles), para formar las denominadas pinotinas. Los complejos flavanol-piranoantocianinas son formados por la cicloadición entre las antocianinas y los aductos 8-vinilflavanol que inicialmente derivan de las uniones por puente etilo de los flavanoles (Es-Safi y col. 1999) o pigmentos (Mateus y col. 2002). Las oxovitisinas se producen por la reacción nucleofílica del agua con la posición C-10 de la Vitisina tipo A. La portisina A surge de la reacción entre la posición C-10 de la vitisina A y un aducto 8-vinilflavanol. Mientras que en el caso de la portisina B, la asociación de la vitisina A se produce con una molécula de vinilfenol. Una diferencia importante entre las piranoantocianinas y las antocianinas se da en el color. Los piranoantocianinas presentan un desplazamiento hipocrómico de la absorción máxima. Como resultado de esto, las piranoantocianinas presentan, en general, una coloración más naranja (Schwarz y col. 2003). Por otro lado, debido a que el anillo C de las piranoantocianinas está sustituido en la posición 4, se reduce la posible decoloración por anhídrido sulfuroso.

La formación de los pigmentos derivados de antocianinas está afectada por diversos factores como la cepa de levadura, la temperatura, el pH, el SO<sub>2</sub> libre (P. Ribéreau-Gayon y col. 2006), aunque quizás la exposición al oxígeno sea el factor más determinante (Atanasova y col. 2002; Danilewicz 2003; Singleton 1987). De hecho, esta es la razón por la cual los vinos son tradicionalmente criados en

barricas de roble. La porosidad de la madera, el espacio interduela y el vitoque permiten una lenta entrada de oxígeno que favorece la formación de los pigmentos antes mencionados. La MOX ha sido propuesta para reproducir y acelerar las transformaciones fenólicas que ocurren en la barrica. Se sabe que durante la MOX hay un incremento de los pigmentos derivados de antocianos (Day y col. 2015). Numerosas publicaciones han estudiado el efecto de la MOX pre-FML sobre la formación de pigmentos derivados de antocianos ((Cejudo-Bastante y col. 2011b, 2011c, 2011a; Pérez-Magariño y col. 2006) como así también el efecto de la MOX post-FML (Atanasova y col. 2002; Cano López y col. 2010; Cejudo-Bastante y col. 2012; Gambuti y col. 2015). Recientemente se ha establecido que, si los vinos son filtrados, no hay incremento del ACH durante la MOX post-FML (Ji y col. 2020), por lo cual podría esperarse que no aumenten los pigmentos en los cuales interviene el ACH. Para nuestro conocimiento y en base a la bibliografía consultada, no se han reportado hasta el momento estudios comparativos sobre la aplicación de distintas combinaciones y dosis de MOX pre- y post-FML. El objetivo planteado en este capítulo es evaluar el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML sobre la formación de pigmentos derivados de antocianos e intentar explicar el color de los vinos Cabernet Sauvignon a través de dichos pigmentos.

## **5.3. Materiales y métodos**

### **5.3.1. Vinificación y diseño experimental**

La vinificación, el diseño experimental y los tratamientos se encuentran detallados en el capítulo 2. La forma y metodología de muestreo se encuentra detallada en la sección 2.3.1 del capítulo 2.3.2. Los análisis se realizaron a los 6 meses de botella para todos los experimentos.

Tabla 5.1: Configuración del detector de masas

Especie de Malvidina	Desde m/z	Hasta m/z	Tiempos de retención (ms)	Pérdida Neutra	Fragmentador (V)	Energía de coalición(V)
Glucosido	450	935	750	162	115	18
Acetil glucosido	450	935	750	204	127	22
p-Coumaril glucosido	450	935	750	308	145	24

### 5.3.2. Determinación de pigmentos derivados de antocianos en vinos Cabernet sauvignon provenientes de Oakville (vendimia 2014)

A partir de las muestras de vinos preparadas para la determinación de compuestos fenólicos por RP-HPLC-DAD (capítulo 3), se tomó una alícuota de 0,5 mL y se procedió a la identificación y cuantificación de pigmentos poliméricos por espectrometría de masas a través de un detector triple cuadrupolo Agilent 6430, equipado con fuente de ionización electrospray, acoplado a un cromatógrafo líquido Agilent 1260 (Agilent Technologies, CA, USA). Las separaciones cromatográficas se realizaron en una columna Phenomenex (Torrance, CA) Kinetix K5 (150 × 2,1 mm, 2,7  $\mu$ m) utilizando ácido fórmico al 7,5 % en agua como fase móvil A y acetonitrilo como fase móvil B.

La velocidad de flujo fue de 0,5 mL/min de 0 a 20 minutos , de 1 mL/min de 21 a 27 minutos, y de 0,5 mL/min de 28 a 35 min. Se utilizó un gradiente lineal con el siguiente programa de tiempo: 10 % B a 0 min, 38 % B a 20 min, 85 % B a 22 min, 85 % B a 26 min y 10 % B a 27 min. La detección por espectrometría de masas se realizó en modo positivo utilizando el barrido de pérdida neutra para controlar la pérdida neutra característica del residuo que contiene glucosa (Tabla 5.1) con un método diferente para cada especie de malvidina (utilizando las mismas condiciones de LC). Los ajustes del fragmentador y de las energías de colisión se optimizaron utilizando malvidina-3-O-glucósido, malvidina-3-O-acetilglucósido y malvidina-3-O-p-cumarilglucósido. La identificación de cada pigmento polimérico fue confirmada con espectrometría de masas en tándem y se comparó con los

tiempos de retención de la bibliografía. Las condiciones de la fuente de electrospray fueron las siguientes: flujo de gas de secado 12 L/min, temperatura del gas de secado 350 °C, presión del nebulizador 30 psi, y voltaje capilar 2500V. El control del instrumento y la adquisición de datos se realizó en Agilent Masshunter. El análisis de los datos se realizó en Agilent Masshunter Análisis cualitativo

Tabla 5.2: Compuestos cuantificados en Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014)

Compuesto	Codificación en PLSR	Codificación en Tablas
Aducto de acetona de Mv-3-O-glucósido	Vact1	Act Mv-Glu
Aducto de acetona de Pt-3-O-glucósido	Vact2	Act Pt-glu
Aducto de acetona de Pe-3-O-glucósido	Vact3	Act Pe-glu
Aducto de acetona de Df-3-O-glucósido	Vact4	Act Df-glu
Aducto de acetona de Cn-3-O-glucósido	Vact5	Act Cn-glu
Aducto de acetona de Mv-3-O-acetilglucósido	Vact6	Act Mv-Acglu
Aducto de acetona de Mv-3-O-cumaroilglucósido	Vact7	Act Mv-Coumglu
Aducto de acetona de Pe-3-O-cumaroilglucósido	Vact8	Act Pe-coumglu
Aducto de acetona de Df-3-O-cumaroilglucósido	Vact9	Act Df-coumglu
Aducto de ácido pirúvico de Mv-3-O-glucósido	VA1	Apr Mv-Glu
Aducto de ácido pirúvico de Pt-3-O-glucósido	VA2	Apr Pt-glu
Aducto de ácido pirúvico de Pe-3-O-glucósido	VA3	Apr Pe-glu
Aducto de ácido pirúvico de Df-3-O-glucósido	VA4	Apr Df-glu
Aducto de ácido pirúvico de Cn-3-O-glucósido	VA5	Apr Cn-glu
Aducto de ácido pirúvico de Mv-3-O-acetilglucósido	VA6	Apr Mv-Acglu
Aducto de ácido pirúvico de Pt-3-O-acetilglucósido	VA7	Apr Pt-acglu
Aducto de ácido pirúvico de Pe-3-O-acetilglucósido	VA8	Apr Pe-acglu
Aducto de ácido pirúvico de Df-3-O-acetilglucósido	VA9	Apr Df-acglu
Aducto de ácido pirúvico de Cn-3-O-acetilglucósido	VA10	Apr Cn-acglu
Aducto de ácido pirúvico de Mv-3-O-cumaroilglucósido	VA11	Apr Mv-Coumglu
Aducto de ácido pirúvico de Pt-3-O-cumaroilglucósido	VA12	Apr Pt-coumglu
Aducto de ácido pirúvico de Pe-3-O-cumaroilglucósido	VA13	Apr Pe-coumglu
Aducto de ácido pirúvico de Df-3-O-cumaroilglucósido	VA14	Apr Df-coumglu

Aducto de ácido pirúvico de Cn-3-O-cumaroilglucósido	VA15	Apr Cn-coumglu
Aducto de acetaldehído de Mv-3-O-glucósido	VB1	AcH Mv-Glu
Aducto de acetaldehído de Pt-3-O-glucósido	VB2	AcH Pt-glu
Aducto de acetaldehído de Pe-3-O-glucósido	VB3	AcH Pe-glu
Aducto de acetaldehído de Df-3-O-glucósido	VB4	AcH Df-glu
Aducto de acetaldehído de Cn-3-O-glucósido	VB5	AcH Cn-glu
Aducto de acetaldehído de Mv-3-O-acetilglucósido	VB6	AcH Mv-Acglu
Aducto de acetaldehído de Pt-3-O-acetilglucósido	VB7	AcH Pt-acglu
Aducto de acetaldehído de Pe-3-O-acetilglucósido	VB8	AcH Pe-acglu
Aducto de acetaldehído de Df-3-O-acetilglucósido	VB9	AcH Df-acglu
Aducto de acetaldehído de Mv-3-O-cumaroilglucósido	VB10	AcH Mv-Coumglu
Aducto de acetaldehído de Pe-3-O-cumaroilglucósido	VB11	AcH Pe-coumglu
Aducto de acetaldehído de Df-3-O-cumaroilglucósido	VB12	AcH Df-coumglu
Aducto de 4-vinilfenol de Mv-3-O-glucósido	P1	4-VF Mv-Glu
Aducto de 4-vinilfenol de Pt-3-O-glucósido	P2	4-VF Pt-glu
Aducto de 4-vinilfenol de Pe-3-O-glucósido	P3	4-VF Pe-glu
Aducto de 4-vinilfenol de Df-3-O-glucósido	P4	4-VF Df-glu
Aducto de 4-vinilfenol de Cn-3-O-glucósido	P5	4-VF Cn-glu
Aducto de 4-vinilfenol de Mv-3-O-acetilglucósido	P6	4-VF Mv-Acglu
Aducto de 4-vinilfenol de Pt-3-O-acetilglucósido	P7	4-VF Pt-acglu
Aducto de 4-vinilfenol de Pe-3-O-acetilglucósido	P8	4-VF Pe-acglu
Aducto de 4-vinilfenol de Df-3-O-acetilglucósido	P9	4-VF Df-acglu
Aducto de 4-vinilfenol de Mv-3-O-cumaroilglucósido	P10	4-VF Mv-Coumglu
Aducto de 4-vinilfenol de Pe-3-O-cumaroilglucósido	P11	4-VF Pe-coumglu
Aducto de 4-vinilcatecol de Mv-3-O-glucósido	P12	4-VC Mv-Glu
Aducto de 4-vinilcatecol de Pt-3-O-glucósido	P13	4-VC Pt-glu
Aducto de 4-vinilcatecol de Pe-3-O-glucósido	P14	4-VC Pe-glu
Aducto de 4-vinilcatecol de Df-3-O-glucósido	P15	4-VC Df-glu
Aducto de 4-vinilcatecol de Mv-3-O-acetilglucósido	P16	4-VC Mv-Acglu
Aducto de 4-vinilcatecol de Pe-3-O-acetilglucósido	P17	4-VC Pe-acglu
Aducto de 4-vinilcatecol de Mv-3-O-cumaroilglucósido	P18	4-VC Mv-Coumglu
Aducto de 4-vinilcatecol de Pt-3-O-cumaroilglucósido	P19	4-VC Pt-coumglu

Aducto de 4-vinilcatecol de Pe-3-O-cumaroilglucósido	P20	4-VC Pe-coumglu
Aducto de 4-vinilguaiacol de Mv-3-O-glucósido	P21	4-VG Mv-Glu
Aducto de 4-vinilguaiacol de Df-3-O-glucósido	P22	4-VG Df-glu
Aducto de 4-vinilguaiacol de Cn-3-O-glucósido	P23	4-VG Cn-glu
Aducto de 4-vinilguaiacol de Mv-3-O-acetilglucósido	P24	4-VG Mv-Acglu
Aducto de 4-vinilguaiacol de Pe-3-O-acetilglucósido	P25	4-VG Pe-acglu
Aducto de 4-vinilguaiacol de Df-3-O-acetilglucósido	P26	4-VG Df-acglu
Aducto de 4-vinilguaiacol de Mv-3-O-cumaroilglucósido	P27	4-VG Mv-Coumglu
Aducto de 4-vinilguaiacol de Pt-3-O-cumaroilglucósido	P28	4-VG Pt-coumglu
Aducto de 4-vinilguaiacol de Pe-3-O-cumaroilglucósido	P29	4-VG Pe-coumglu
Aducto de catequina de Mv-3-O-glucósido	DC1	Mv-Glu Cat
Aducto de galocatequina de Mv-3-O-glucósido	DC2	Mv-glu GC
Aducto de epi-catequina de Mv-3-O-glucósido	DC3	Mv-Glu EC
Aducto de epi-galocatequina de Mv-3-O-glucósido	DC4	Mv-Glu EGC
Aducto de catequina de Pt-3-O-glucósido	DC5	Pt-glu Cat
Aducto de galocatequina de Pt-3-O-glucósido	DC6	Pt-glu GC
Aducto de catequina de Pe-3-O-glucósido	DC7	Pe-glu Cat
Aducto de galocatequina de Pe-3-O-glucósido	DC8	Pe-glu GC
Aducto de epi-galocatequina de Pe-3-O-glucósido	DC9	Pe-glu EGC
Aducto de catequina de Df-3-O-glucósido	DC10	Df-glu Cat
Aducto de catequina de Mv-3-O-acetilglucósido	DC11	Mv-Acglu Cat
Aducto de epi-catequina de Mv-3-O-acetilglucósido	DC12	Mv-Acglu EC
Aducto de epi-galocatequina de Mv-3-O-acetilglucósido	DC13	Mv-Acglu EGC
Aducto de catequina de Pe-3-O-acetilglucósido	DC14	Pe-acglu Cat
Aducto de catequina de Mv-3-O-cumaroilglucósido	DC15	Mv-Coumglu Cat
10-catequinpiranomalvidina-3-glucósido	FP1	Mv-Glu PyrVnC
10-epicatequinpiranomalvidina-3-glucósido	FP2	Mv-Glu PyrVnEC
10-catequinpiranomalvidina-3-acetilglucósido	FP3	Mv-Acglu PyrVnC
10-epicatequinpiranomalvidina-3-acetilglucósido	FP4	Mv-Acglu PyrVnEC
Aducto de etil-catequina de malvidina-3-glucósido	Eth1	Mv-Glu eth Cat
Delfinidina-3-glucósido	A1	Df-3-gl
Cianidina-3-glucósido	A2	Cn-3-gl
Petunidina-3-glucósido	A3	Pt-3-gl

Peonidina-3-glucósido	A4	Pn-3-gl
Malvidina-3-glucósido	A5	Mv-3-gl
Delfinidina-3-acetilglucósido	A6	Df-3-actgl
Petunidina-3-acetilglucósido	A7	Pt-3-actgl
Peonidina-3-acetilglucósido	A8	Pn-3-actgl
Malvidina-3-acetilglucósido	A9	Mv-3-actgl
Delfinidina-3-p-cumaroilglucósido	A10	Df-3-cumgl
Petunidina-3-p-cumaroilglucósido	A11	Pt-3-cumgl
Peonidina-3-p-cumaroilglucósido	A12	Pn-3-cumgl
Malvidina-3-p-cumaroilglucósido	A13	Mv-3-cumgl

Los compuestos cuantificados con su correspondiente codificación se encuentran detallados en la Tabla 5.2

### 5.3.3. Determinación de pigmentos derivados de antocianos en vinos Cabernet sauvignon provenientes de Drummond (vendimia 2014).

En las muestras de vinos Cabernet sauvignon (Drummond, vendimia 2014), los pigmentos derivados de antocianos fueron identificados y cuantificados siguiendo la metodología descrita en el Capítulo 3. Los compuestos cuantificados y su correspondiente cuantificación se encuentran detallados en la tabla 5.3.

Tabla 5.3: Códigos de compuestos individuales de PLSR Luján de Cuyo

Compuesto	Referencia PLSR	Referencias tablas
Aducto de ácido pirúvico de Df-3-O-glucósido	VA1	Apr Df-glu
Aducto de ácido pirúvico de Df-3-O-acetilglucósido	VA2	Apr Df-acglu
Aducto de ácido pirúvico de Pt-3-O-glucósido	VA3	Apr Pt-glu
Aducto de ácido pirúvico de Pe-3-O-glucósido	VA4	Apr Pe-glu
Aducto de ácido pirúvico de Mv-3-O-glucósido	VA5	Apr Mv-Glu

Aducto de ácido pirúvico de Mv-3-O-acetilglucósido	VA6	Apr Mv-Acglu
Aducto de acetaldehído de Pe-3-O-acetilglucósido	VB1	AcH Pe-acglu
Aducto de 4-vinilfenol de Mv-3-O-glucósido	P1	4-VF Mv-Glu
Aducto de 4-vinilguaiacol de Mv-3-O-glucósido	P2	4-VG Mv-Glu
Aducto de 4-vinilfenol de Mv-3-O-acetilglucósido	P3	4-VF Mv-Acglu
Aducto de 4-vinilfenol de Mv-3-O-cumaroilglucósido	P4	4-VF Mv-Coumglu
Aducto de catequina de Mv-3-O-glucósido	DC1	Mv-Glu Cat
Aducto de etil-catequina de malvidina-3-glucósido	Eth1	Mv-Glu eth Cat
Delfinidina-3-glucósido	A1	Df-3-gl
Cianidina-3-glucósido	A2	Cn-3-gl
Petunidina-3-glucósido	A3	Pt-3-gl
Peonidina-3-glucósido	A4	Pn-3-gl
Malvidina-3-glucósido	A5	Mv-3-gl
Delfinidina-3-acetilglucósido	A6	Df-3-actgl
Cianidina-3-acetilglucósido	A7	Cn-3-actgl
Petunidina-3-acetilglucósido	A8	Pt-3-actgl
Peonidina-3-acetilglucósido	A9	Pn-3-actgl
Malvidina-3-acetilglucósido	A10	Mv-3-actgl
Delfinidina-3-p-cumaroilglucósido	A11	Df-3-cumgl
Petunidina-3-p-cumaroilglucósido	A12	Pt-3-cumgl
Peonidina-3-p-cumaroilglucósido	A13	Pn-3-cumgl
Malvidina-3-p-cumaroilglucósido cis	A14	Mv-3-cumgl cis
Malvidina-3-p-cumaroilglucósido trans	A15	Mv-3-cumgl trans
Malvidina-3-cafeicoglucósido	A16	Mv-3-cafgl

---

### 5.3.4. Análisis estadístico

Todos los análisis estadísticos se realizaron utilizando el programa R versión 4.2.1 (R core Team 2015). Los paquetes utilizados fueron ggplot2 (Wickham y col. 2018), agricolae (De Mendiburu 2016) y pls (Wehrens y Mevik 2007). Todos los datos se analizaron mediante un modelo de efectos fijos de un factor. Las diferencias significativas entre los valores medios se determinaron para cada conjunto de datos

mediante la diferencia mínima significativa (LSD) de Fisher. Se estableció una significación de  $\alpha = 0,05$  para todos los métodos. Se empleó un modelo PLS2 para correlacionar y predecir todos los parámetros CIELab (matriz y) a través de todas las antocianinas y pigmentos derivados de antocianinas (matriz x). El modelo se evaluó mediante el error cuadrático medio de predicción a través de validación cruzada.

## **5.4. Resultados y discusión**

### **5.4.1. Pigmentos derivados de antocianos de vinos Cabernet sauvignon vendimia 2014 (Oakville, USA), expuestos a microoxigenación**

La tabla 5.4 muestra el análisis de la varianza para los efectos principales y para la interacción de ambos efectos. Como puede observarse, hubo interacción significativa en todos los PDA, razón por lo cual se interpretará los resultados de los tratamientos combinados. Los vinos que recibieron MOX pre-FML tuvieron mayor nivel de ACH (Fig. 2.4). Como consecuencia, en estos vinos se vio favorecida la formación de vitisinas tipo B (en las cuales interviene el ACH) en detrimento de las vitisinas tipo A, las pinotinas y las uniones directas, los cuales se formaron en menor proporción. También se vieron favorecidas las uniones antocianina-tanino con puente etilo, aunque las diferencias parecerían no seguir un patrón claro. Dentro de este grupo de vinos, el que más porcentaje de este tipo de uniones tuvo fue el tratamiento 20pre-4.5post, diferenciándose del tratamiento 20pre-9post que fue el que menos tuvo. Los derivados flavanil-piranoantocianinas fueron mayores en todos los vinos que recibieron MOX pre-FML. El tratamiento 20pre-9post fue el que tuvo mayor nivel de este compuesto. Este resultado concuerda con Pechamat y col. (2014) que demostraron que, para un mismo pH, la cantidad de flavanil-piranoantocianinas está correlacionada con el nivel de oxígeno. Por otro

lado, otros autores han propuesto que elevadas concentraciones de ACH, debidas a la exposición del  $O_2$ , favorecen la formación de estos compuestos (Atanasova y col. 2002). También ha sido reportado que los vinos Cabernet Sauvignon tienen una gran concentración de este tipo de compuestos (Blanco-Vega y col. 2014). De Freitas y Mateus (2011) encontraron que las flavanil-piranoantocianinas se forman en pequeñas cantidades en soluciones modelo de vino, a través de una reacción entre los flavanoles con las antocianinas mediadas por el acetaldehído. En nuestro trabajo, los tratamientos 20pre-Nopost y 20pre-9post generaron vinos con los mayores niveles de flavanil-piranoantocianinas, que a su vez mostraron niveles bajos de uniones por puente etilo. Esto podría ser indicativo de que algunas de estas uniones, se transformaron en flavanil-piranoantocianinas, las cuales serían más estables (Asenstorfer y col. 2001; J. He y col. 2010; Vivar-Quintana y col. 2002). A pesar de que las flavanil-piranoantocianinas contribuyen a la estabilidad del vino, su incremento debe tomarse con precaución, dado que que estos compuestos disminuyen con la crianza del vino (Quagliari y col. 2017). Por otro lado, los vinos que no recibieron MOX pre-FML, no aumentaron el nivel de ACH, conforme a lo establecido por Ji y col. (2020) para vinos filtrados. Debido a esto se vio favorecida la formación de pinotinas, uniones directas y vitisinas tipo A. También en el tratamiento Nopre-9post aumentó el nivel de uniones puente etilo. Cejudo-Bastante y col. (2011a) también encontraron que aumentaban las vitisinas tipo B y las uniones con puente etilo al aplicar MOX pre-FML en vinos de la variedad Cencibel. Al igual que en nuestro caso, también disminuyeron las pinotinas y las vitisinas tipo A. Sin embargo el mismo autor, trabajando con otras variedades, observó resultados opuestos. En las variedades Merlot y Petit Verdot disminuyeron las vitisinas tipo B y las uniones puente etilo al aplicar MOX pre-FML al igual que las uniones antocianina-tanino con puente etilo (Cejudo-Bastante y col. 2011b, 2011c). Con respecto a las vitisinas tipo A, disminuyeron en el caso del Merlot y no hubieron diferencias para el Petit Verdot. Pérez-Magariño y col. (2006) también aplicaron MOX pre-FML sobre cuatro variedades y no observó diferencias sobre

Tabla 5.4: ANOVA bifactorial de pigmentos derivados de antocianos en vinos Cabernet sauvignon (Oakville, vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML.

Tratamientos	Vitisinas B	Vitisinas A	Pinotinas	Uniones directas	Flavanil pyranoant	Uniones con puente etilo
Nopre-Nopost	15.95 $\pm$ 0 b	52.71 $\pm$ 0 c	21.82 $\pm$ 0 cd	5.72 $\pm$ 0 b	0.44 $\pm$ 0 a	0.02 $\pm$ 0 a
Nopre-4.5post	13.52 $\pm$ 0.49 a	53.22 $\pm$ 0.52 c	23.17 $\pm$ 0.16 d	6.44 $\pm$ 0.2 c	0.43 $\pm$ 0 a	0.02 $\pm$ 0 a
Nopre-9post	12.06 $\pm$ 1.53 a	54.96 $\pm$ 0.18 d	22.93 $\pm$ 1.12 d	6.62 $\pm$ 0.13 c	0.45 $\pm$ 0.02 a	0.03 $\pm$ 0 c
20pre-Nopost	19.05 $\pm$ 0.29 c	50.84 $\pm$ 0.29 b	20.75 $\pm$ 0.18 bc	5.18 $\pm$ 0.11 b	0.54 $\pm$ 0.02 b	0.03 $\pm$ 0 ab
20pre-4.5post	23.53 $\pm$ 0.1 d	47.67 $\pm$ 0.14 a	19.68 $\pm$ 0.18 ab	5.17 $\pm$ 0.68 b	0.5 $\pm$ 0.01 b	0.03 $\pm$ 0 bc
20pre-9post	24.76 $\pm$ 1.25 d	48.87 $\pm$ 1.17 a	18.42 $\pm$ 0.24 a	4.13 $\pm$ 0.31 a	0.65 $\pm$ 0.03 c	0.02 $\pm$ 0 a
Nopre	13.84 $\pm$ 1.9 $\alpha$	53.63 $\pm$ 1.08 $\beta$	22.64 $\pm$ 0.82 $\beta$	6.26 $\pm$ 0.44 $\beta$	0.44 $\pm$ 0.01 $\alpha$	0.03 $\pm$ 0 $\alpha$
20pre	22.45 $\pm$ 2.75 $\beta$	49.13 $\pm$ 1.53 $\alpha$	19.62 $\pm$ 1.06 $\alpha$	4.83 $\pm$ 0.63 $\alpha$	0.56 $\pm$ 0.07 $\beta$	0.03 $\pm$ 0 $\alpha$
Nopost	17.5 $\pm$ 1.79 A	51.78 $\pm$ 1.09 B	21.29 $\pm$ 0.62 A	5.45 $\pm$ 0.32 A	0.49 $\pm$ 0.06 A	0.03 $\pm$ 0 A
4.5post	18.53 $\pm$ 5.79 A	50.44 $\pm$ 3.22 A	21.42 $\pm$ 2.01 A	5.8 $\pm$ 0.84 A	0.46 $\pm$ 0.04 A	0.03 $\pm$ 0 A
9post	18.41 $\pm$ 7.42 A	51.91 $\pm$ 3.58 B	20.68 $\pm$ 2.69 A	5.38 $\pm$ 1.45 A	0.55 $\pm$ 0.12 B	0.03 $\pm$ 0.01 A
P-valores						
pre x post	<b>0.0005</b>	<b>0.0059</b>	<b>0.0062</b>	<b>0.0078</b>	<b>0.0039</b>	<b>0.0033</b>
pre	<0.0001	0.0073	<0.0001	0.0339	<0.0001	0.9967
post	0.2478	0.0204	0.1458	0.0974	0.0013	0.1765

<sup>a</sup> Media (%)  $\pm$  EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos con distinta dosis de MOX post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

las vitisinas tipo B, a excepción de la variedad Mencía, en la cual las vitisinas B aumentaron. En este estudio, las vitisinas A, en algunos casos aumentaron y en otros disminuyeron.

Con el fin de correlacionar los parámetros de CIELab con las antocianinas individuales y los PDA, se realizó una regresión parcial de cuadrados mínimos (PLSR). Los gráficos de correlación y de distribución de tratamientos con las variables predictivas (antocianinas y PDA) y las predichas (parámetros CIELab) se muestran en la Fig. 5.2. Los códigos y los nombres de los compuestos individuales se muestran en la tabla 5.2. Con las primeras dos dimensiones del PLSR se explicó cerca del 79% de la variabilidad de la matriz predictora. EL 65% de la variabilidad fue explicada por la primera variable latente y el 14% fue explicado por la segunda variable latente. Se observa que los vinos se separaron, en la primera variable latente, de acuerdo al momento de la MOX. Todos los vinos que no recibieron MOX pre-FML, se ubicaron en el lado positivo del primer componente y se correlacionaron con las antocianinas monoméricas, vitisinas tipo A, pinotinas y uniones directas entre antocianinas y flavanoles. El tratamiento Nopre-9post, que se ubicó

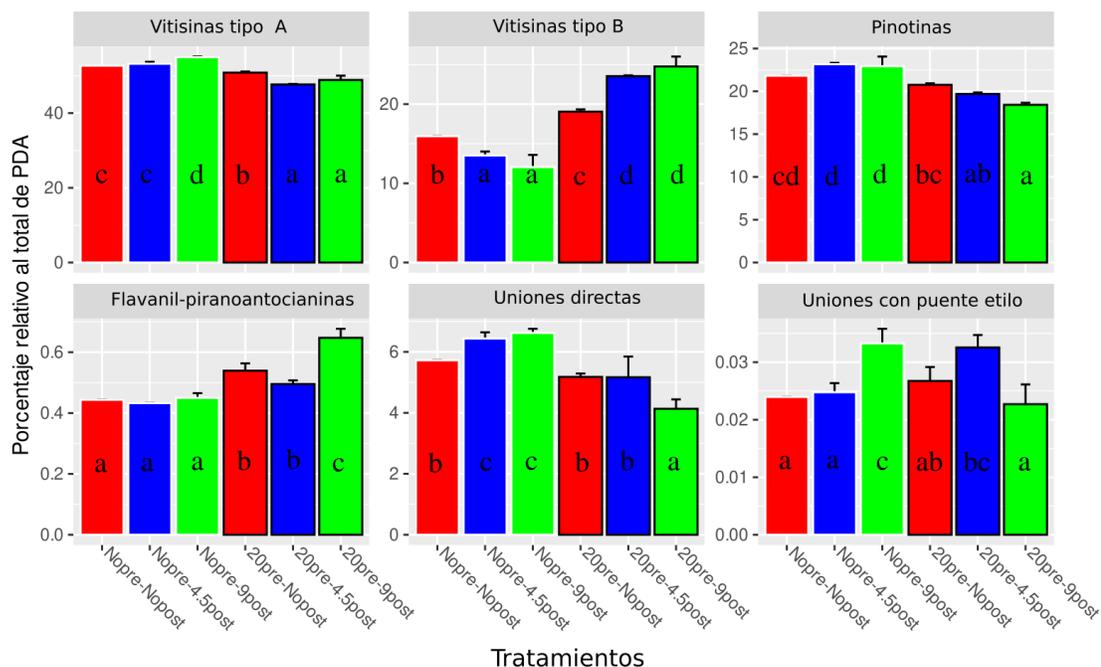


Figura 5.1: Pigmentos derivados de antocianos de vinos Cabernet Sauvignon de Oakville 2014. Tratamientos con diferentes dosis de MOX post-FML (0, 4,5 y 9 mg O<sub>2</sub> /L/mes), con y sin MOX pre-FML (20 mg O<sub>2</sub> /L/mes ). Valores representan la media ( $\pm$ EE) de dos réplicas. Letras diferentes indican diferencia significativa ( $p < 0.05$ ) entre los vinos, para la prueba de mínima diferencia significativa de Fisher, a los 6 meses de crianza en botella.

en el lado superior positivo del componente 1, se correlacionó con el parámetro claridad ( $L^*$ ). Los tratamientos que recibieron MOX pre-FML, se ubicaron en el lado negativo del primer vector latente. Los tratamientos 20pre-Nopost y 20pre-4.5post se correlacionaron con la saturación de color ( $C_{ab}^*$ ) y con el componente de color rojo ( $a^*$ ). Estos parámetros estarían relacionados con los aductos de acetona-antocianinas y con las vitisinas de tipo B. El tratamiento 20pre-9post se posicionó a la izquierda del primer vector latente. Estos vinos tuvieron una alta correlación con la tonalidad ( $h_{ab}$ ) y con el componente de color amarillo ( $b^*$ ). Estos parámetros CIELab estuvieron correlacionados con las flavanil-piranoantocianinas y con las vitisinas de tipo B. Las uniones con puente etilo se posicionaron en el centro del gráfico de correlación, indicando menor importancia para explicar la diferencia entre los tratamientos. Casassa y col. (2016) estudiaron la relación entre el color y las antocianinas cuando aplicaron maceración en frío con vinos Malbec y Barbera. Encontraron que la tonalidad ( $h_{ab}$ ) fue explicada por las vitisinas de tipo B. Nuestros resultados sugieren que además de las vitisinas B, la tonalidad fue explicada por las flavanil-piranoantocianinas. En nuestro estudio, las uniones con puente etilo no tuvieron importancia para explicar las diferencias entre los vinos. Zhang y col. (2021) al correlacionar los parámetros CIELab con los PDA en 243 vinos diferentes, también encontraron que la tonalidad fue explicada por los flavanil-piranoantocianos. Estos autores, a diferencia de nuestros resultados, también encontraron que la tonalidad fue explicada por las vitisinas A.

#### **5.4.2. Pigmentos derivados de antocianos de vinos Cabernet sauvignon vendimia 2014 (Drummond, Argentina), expuestos a microoxigenación**

La Tabla 5.5 muestra los resultados del análisis de varianza para los efectos principales y la interacción entre los tratamientos de microoxigenación en los vinos evaluados. Debido a la ausencia de interacción y al efecto significativo de la MOX

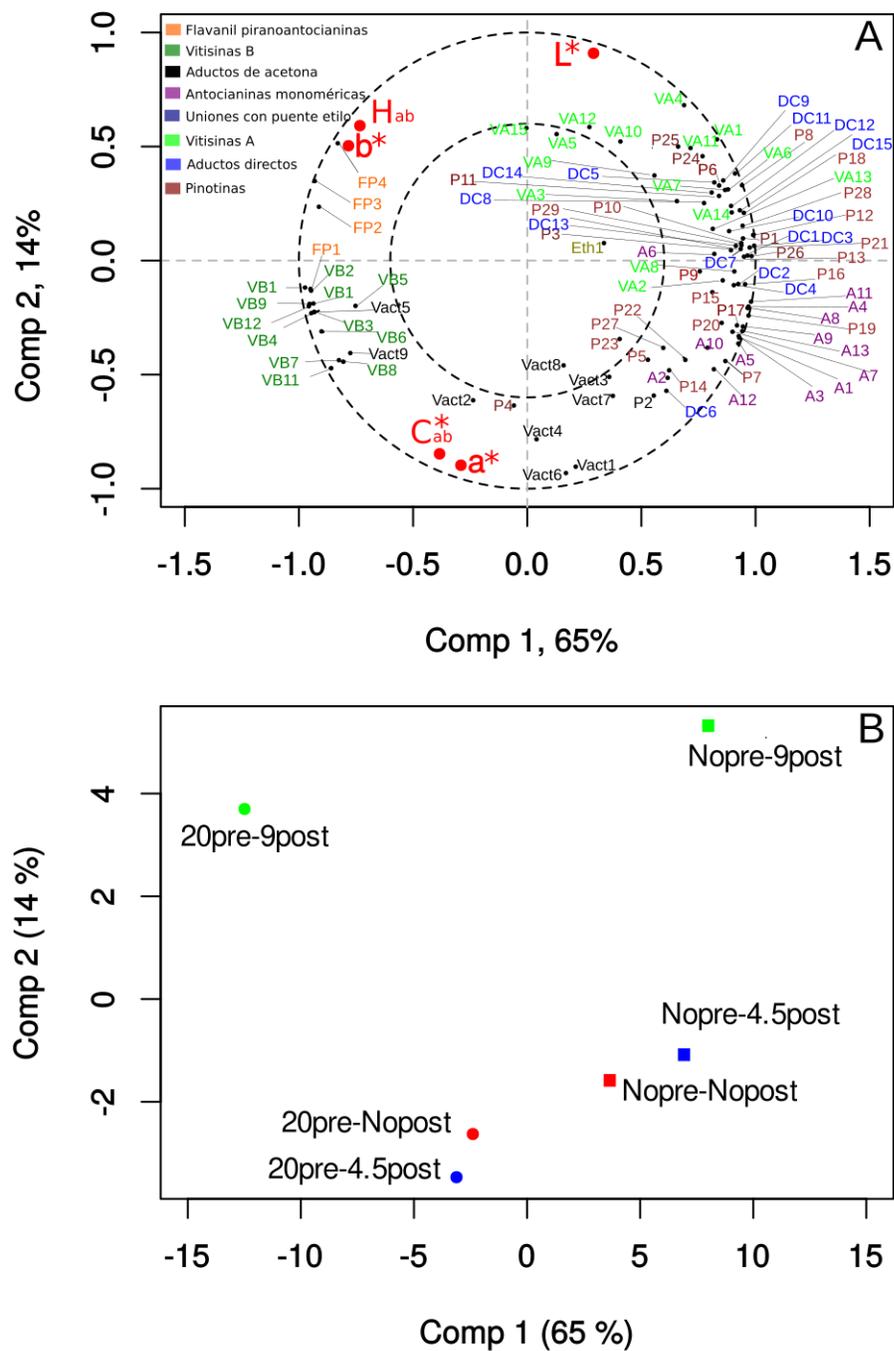


Figura 5.2: Regresión parcial de cuadrados mínimos para vinos Cabenet Sauvignon 2014 de Oakville:(A) Loadings de correlación. (B) Scores de los vinos en base a la relación entre los antocianos monómeros y pigmentos derivados de antocianos (Matriz X) y los parámetros CIELab (Matriz Y).

Tabla 5.5: ANOVA bifactorial de los pigmentos derivados de antocianos de vinos Cabernet Sauvignon 2014 de Drummond. Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML.

Tratamientos	Vitisinas A	Vitisinas B	Pinotinas	Uniones acetaldehído	Uniones directas
Nopre-Nopost	56.15 $\pm$ 0.4 a	9.26 $\pm$ 0.2 a	18.57 $\pm$ 0.39 a	8.99 $\pm$ 0.1 a	6.98 $\pm$ 0.11 a
Nopre-4.5post	57.3 $\pm$ 0.81 a	9.27 $\pm$ 0.41 a	17.17 $\pm$ 0.43 a	9.18 $\pm$ 0.44 a	7.07 $\pm$ 0.29 a
Nopre-9post	55.52 $\pm$ 0.22 a	9.44 $\pm$ 0.31 a	18.88 $\pm$ 0.74 a	10.3 $\pm$ 0.23 a	5.86 $\pm$ 0.53 a
20pre-Nopost	55.54 $\pm$ 0.92 a	8.84 $\pm$ 0.3 a	18.3 $\pm$ 0.39 a	10.25 $\pm$ 1.27 a	7.07 $\pm$ 0.32 a
20pre-4.5post	56.57 $\pm$ 1 a	9.27 $\pm$ 0.18 a	18.15 $\pm$ 1.03 a	9.28 $\pm$ 0.76 a	6.73 $\pm$ 0.4 a
20pre-9post	56.22 $\pm$ 1.39 a	9.03 $\pm$ 0.09 a	18.85 $\pm$ 1.03 a	9.81 $\pm$ 0.16 a	6.09 $\pm$ 0.11 a
40pre-9post	55.31 $\pm$ 0.72 a	8.96 $\pm$ 0.91 a	17.85 $\pm$ 1.67 a	9.07 $\pm$ 0.93 a	5.85 $\pm$ 0.29 a
40pre-Nopost	56.25 $\pm$ 1.12 a	9.2 $\pm$ 0.57 a	18.36 $\pm$ 0.7 a	9.5 $\pm$ 0.13 a	6.87 $\pm$ 1.14 a
40pre-4.5post	56.57 $\pm$ 0.64 a	9.21 $\pm$ 0.26 a	19.82 $\pm$ 0.07 a	10.07 $\pm$ 0.31 a	7.13 $\pm$ 0.45 a
Nopre	56.32 $\pm$ 0.96 $\alpha$	9.33 $\pm$ 0.3 $\alpha$	18.21 $\pm$ 0.97 $\alpha$	9.49 $\pm$ 0.68 $\alpha$	6.64 $\pm$ 0.69 $\alpha$
20pre	56.11 $\pm$ 1.07 $\alpha$	9.05 $\pm$ 0.26 $\alpha$	18.44 $\pm$ 0.82 $\alpha$	9.78 $\pm$ 0.85 $\alpha$	6.63 $\pm$ 0.51 $\alpha$
40pre	56.04 $\pm$ 0.93 $\alpha$	9.12 $\pm$ 0.57 $\alpha$	18.67 $\pm$ 1.27 $\alpha$	9.55 $\pm$ 0.66 $\alpha$	6.62 $\pm$ 0.86 $\alpha$
Nopost	55.98 $\pm$ 0.86 AB	9.1 $\pm$ 0.4 A	18.41 $\pm$ 0.47 AB	9.44 $\pm$ 1.05 A	7.06 $\pm$ 0.31 B
4.5post	56.81 $\pm$ 0.81 B	9.25 $\pm$ 0.26 A	17.72 $\pm$ 1.1 A	9.32 $\pm$ 0.46 A	6.89 $\pm$ 0.64 B
9post	55.68 $\pm$ 0.89 A	9.14 $\pm$ 0.53 A	19.18 $\pm$ 0.8 B	10.06 $\pm$ 0.3 A	5.93 $\pm$ 0.33 A
P-valores					
pre x post	0.474	0.7776	0.4607	0.1702	0.841
pre	0.8027	0.4339	0.6687	0.6162	0.9974
post	<b>0.0417</b>	0.7734	<b>0.0059</b>	0.0556	<b>0.0007</b>

<sup>a</sup> Media (%)  $\pm$  EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOX post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). P valores significativas se muestran en negrita

post-FML, se procedió sólo a la interpretación de este factor.

La Fig. 5.3 muestra el efecto de la MOX post-FML sobre los PDA en los vinos analizados. Sólo se observó un impacto significativo de los tratamientos aplicados en los aductos directos tanino-antocianina, en los pinotinas y en las vitisinas tipo A. Si bien, en el caso de las pinotinas, existieron diferencias significativas entre los tratamientos con distintas dosis de MOX, ninguno de los mismos se diferenció del control (Nopost). Similares resultados obtuvieron Cano López y col. (2010) al aplicar una dosis de 3 mL  $O_2$ /L/mes durante 90 días en un vino variedad Monastrell. Esto puede deberse al alto pH (3,8) del Cabernet Sauvignon proveniente de Drummond. Kontoudakis y col. (2011), al realizar un experimento a diferentes niveles de pH, determinaron que las diferencias debidas a la MOX no eran tan marcadas cuando los pHs eran altos. Con las vitisinas A ocurre una situación

similar, si bien hay diferencias significativas, los tratamientos microoxigenados no se diferenciaron del control. Kontoudakis y col. (2011) también observaron que no había diferencias luego de 8 meses de botella, en vinos con bajo nivel polifenólico. Por otro lado Cejudo-Bastante y col. (2012), experimentando con la variedad Cencibel sólo encontraron diferencias en las vitisinas tipo A cumariladas pero no en el resto de las vitisinas A. Estos resultados se podrían a que la concentración de vitisinas A baja con el tiempo en botella (Quagliari y col. 2017).

Las uniones directas disminuyeron cuando se aplicó la dosis más alta de 9 mg O<sub>2</sub> /L/mes. Esto se puede haber debido a un exceso de polimerización y posterior polimerización de acuerdo a lo se que comentó en el capítulo 3. Resultados similares fueron encontrados por Cano López y col. (2010) en el cual también disminuyeron las uniones directas en los vinos microoxigenados.

Con respecto a las vitisinas B, no se observaron diferencias significativas. Esto nuevamente se puede deber al pH del vino. Kontoudakis y col. (2011) observó una situación similar en vinos con alto contenido polifenólico. Este autor encontró al microoxigenar vinos post FML luego de 8 meses de botella había diferencias en vitisinas B en los vinos microoxigenados sólo a los pH mas bajos y no a pH 3.9.

La Fig. 5.4 muestra el análisis de regresión parcial de mínimos cuadrados realizado para correlacionar los pigmentos derivados de antocianos determinados en los vinos con los parámetros de color CIELab.

En la tabla 5.3 se muestrán las compuestos correspondientes a cada código. Con las primeras dos dimensiones se explicó el 64 % de la variabilidad de la matriz predictora. EL 53 % de la variabilidad fue explicada por la primera variable latente y el 11 % fue explicado por la segunda variable latente. Los vinos Cabernet sauvignon (Drummond, Argentina), se separaron en la primera variable latente de acuerdo al momento en que se realizó la MOX post-FML. Todos los vinos que recibieron 9 mg O<sub>2</sub> /L/mes durante la MOX post-FML se posicionaron a la izquierda de la primera variable latente. A la derecha de la primera variable latente

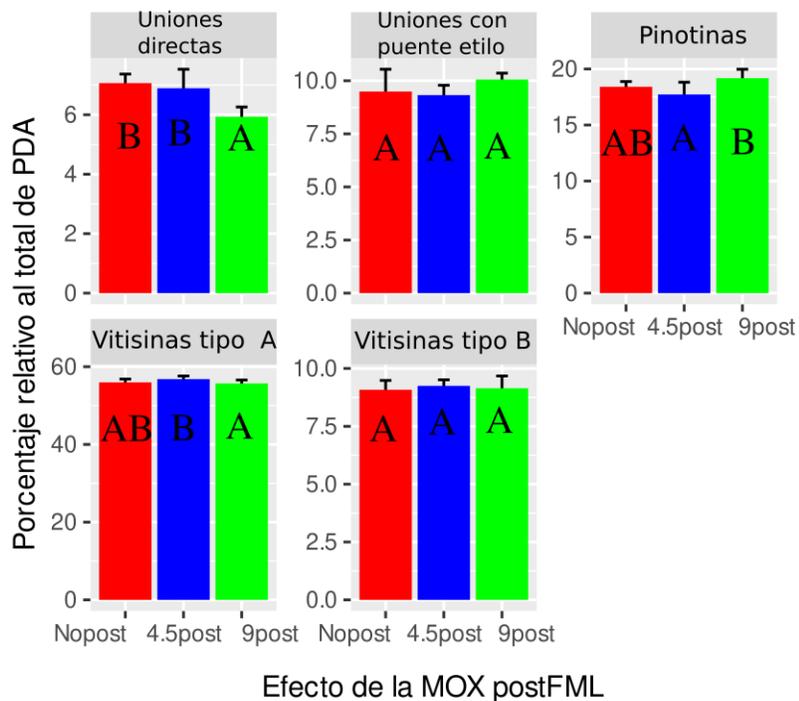


Figura 5.3: Pigmentos derivados de antocianos de vinos Cabernet Sauvignon de Drummond 2014. Tratamientos con diferentes dosis de MOX post-FML (0, 4,5 y 9 mg O<sub>2</sub> /L/mes) y diferentes dosis de MOX pre-FML (0, 20 y 40 mg O<sub>2</sub> /L/mes ). Valores representan la media ( $\pm$ EE)de dos réplicas. Letras diferentes indican diferencia significativa ( $p < 0.05$ ) entre los vinos, para la prueba de mínima diferencia significativa de Fisher, a los 6 meses de crianza en botella.

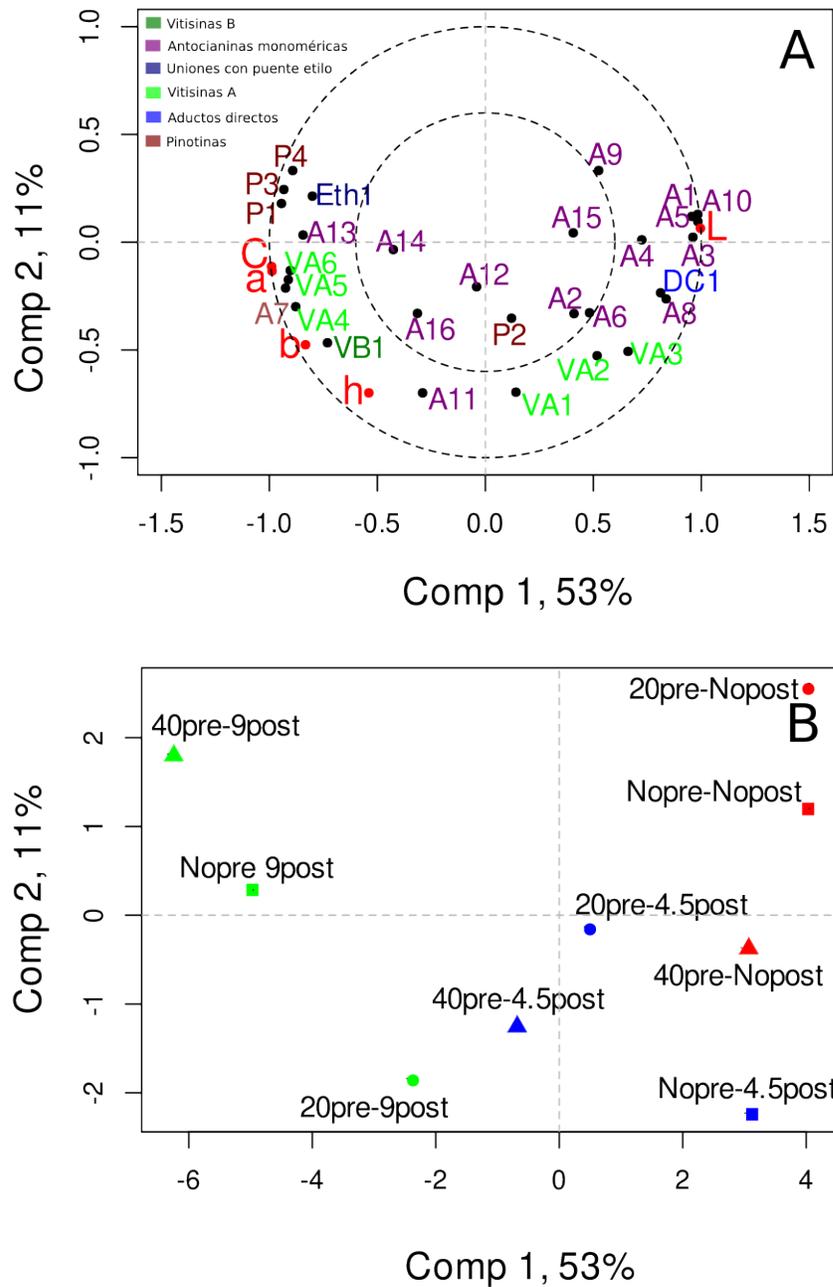


Figura 5.4: Regresión parcial de cuadrados mínimos para vinos Cabenet Sauvignon 2014 de Drummond:(A) Loadings de correlación. (B) Scores de los vinos en base a la relación entre los antocianos monómeros y pigmentos derivados de antocianos (Matriz X) y los parámetros CIELab (Matriz Y).

se posicionaron los vinos que no recibieron MOX post-FML (Nopre-Nopost, 20pre-Nopost y 40pre-Nopost) junto con los vinos que recibieron 4.5 mg O<sub>2</sub> /L/mes de MOX post-FML, con excepción del vino 40pre-4.5post que se posicionó a izquierda de la primera variable latente. Los vinos que recibieron 9 mg O<sub>2</sub> /L/mes de MOX post-FML, independientemente del tratamiento de MOX pre-FML aplicado, estuvieron correlacionados con la formación del aducto malvidina-3-glucósido-etilcatequina, las pinotinas, las vitisinas B y algunas vitisinas A, a la vez que tuvieron mayor intensidad de todos los parámetros CIELab, excepto la claridad. Los vinos que no recibieron MOX post-FML y los que recibieron 4.5 mg O<sub>2</sub> /L/mes tuvieron mayor intensidad de Claridad. A su vez, este parámetro fue explicado por las antocianinas monómeras y las uniones directas. Los antocianos monómeros que más estuvieron correlacionados con los parámetros CIELab fueron la Dp-3-gl, la Pt-3-gl, la Mv-3-gl y la Mv-3-acgl. Tang y col. (2017) también observó que la delphinidina-3-glucosido y la Pt-3-gl fueron los antocianos monómeros que más explicaron el color de los vinos Cabernet Sauvignon.

## 5.5. Conclusión

Hubo un comportamiento diferencial entre los vinos Cabernet Sauvignon de Oakville y los vinos de Drummond. En los vinos de Oakville hubo un efecto de la interacción entre la MOX pre-FML y la post-FML, mientras que en Drummond sólo hubo efecto post-FML. En los vinos provenientes de Drummond, hubo un insignificante efecto de la MOX pre-FML dado que la FML comenzó espontáneamente. De esta manera queda ratificada la poca utilidad de microoxigenar si la FML ha comenzado, con el consecuente riesgo de aumento de la acidez volátil. En Oakville las vitisinas A, las pinotinas y las uniones directas incrementaron porcentualmente en todos los vinos que sólo recibieron MOX post-FML (Nopre-4.5post y Nopre-9post) comparativamente con los vinos que recibieron MOX pre-FML. Esto se puede interpretar, teniendo en cuenta la evolución del ACH (Fig. 2.4).

En acuerdo con Ji y col. (2020), los vinos filtrados que sólo recibieron MOX post-FML, no mostraron ningún incremento en los niveles de ACH. Debido a esto, sólo se formaron aquellos pigmentos en cuales no interviene el ACH. Por otro lado, los vinos que recibieron MOX pre-FML, incrementaron su nivel de ACH por más que estaban filtrados. De esta manera se incrementaron las vitisinas B y los flavanil-piranoantocianos. Si bien no se midió el ACH en los vinos de Drummond podemos suponer que como los vinos fueron filtrados y no hubo efecto de la MOX pre-FML, no hubo un incremento del mismo. Debido a esto no hubo un incremento de las vitisinas B y posiblemente hubo un exceso de polimerización por uniones directas las cuales terminaron precipitando. En el resto de los PDA no hubo diferencias marcadas posiblemente debido al elevado pH del vino. Más investigaciones que involucren mediciones de PDA en vinos filtrados y sin filtrar con y sin MOX pre-FML y post-FML deberían realizarse. Al tratar de explicar el color de los vinos con los PDA también fue diferente para el caso de los vinos de Oakville y de Drummond. cuando los vinos recibieron MOX pre-FML y post-FML, la tonalidad del vino fue explicado por los compuestos vinculados al ACH (vitisinas B y flavanil-piranoantocianos) aunque no participaron las uniones con puente etilo. En el caso del Cabernet Sauvignon de Drummond que no hubo tantas diferencias, todos los parámetros CIELab, con excepción de la claridad, fueron explicados por la malvidina-3-glucósido-etil-catequina, las pinotinas y las vitisinas B. La claridad fue explicada mayoritariamente por antocianinas monómeras y uniones directas.

## 5.6. Tablas suplementarias

Tabla 5.6: ANOVA bifactorial de vitisinas tipo B en vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML

Tratamiento	AcH Mv-Glu	AcH Pt-glu	AcH Pe-glu	AcH Df-glu	AcH Cn-glu	AcH Mv-Acglu	AcH Pt-acglu	AcH Pe-acglu	AcH Df-acglu	AcH Mv-Coumglu	AcH Pe-coumglu	AcH Df-coumglu
Nopre-Nopost	8 $\pm$ 0 b	0.79 $\pm$ 0 a	0.42 $\pm$ 0 a	0.47 $\pm$ 0 a	0.01 $\pm$ 0 a	3.8 $\pm$ 0 c	0.29 $\pm$ 0 a	0.23 $\pm$ 0 a	0.16 $\pm$ 0 a	1.55 $\pm$ 0 ab	0.19 $\pm$ 0 a	0.04 $\pm$ 0 a
Nopre-4.5post	6.89 $\pm$ 0.23 ab	0.66 $\pm$ 0.04 a	0.35 $\pm$ 0 a	0.37 $\pm$ 0.01 a	0.02 $\pm$ 0.01 a	2.97 $\pm$ 0.14 b	0.27 $\pm$ 0 a	0.2 $\pm$ 0 a	0.13 $\pm$ 0.01 a	1.47 $\pm$ 0.04 a	0.16 $\pm$ 0 a	0.03 $\pm$ 0 a
Nopre-9post	6.46 $\pm$ 0.46 a	0.67 $\pm$ 0.16 a	0.35 $\pm$ 0.11 a	0.36 $\pm$ 0.14 a	0.02 $\pm$ 0 a	2.35 $\pm$ 0.3 a	0.25 $\pm$ 0.09 a	0.17 $\pm$ 0.06 a	0.13 $\pm$ 0 a	1.18 $\pm$ 0.17 a	0.11 $\pm$ 0.03 a	0.03 $\pm$ 0 a
20pre-Nopost	9.58 $\pm$ 0.31 c	1.04 $\pm$ 0.08 a	0.56 $\pm$ 0 a	0.59 $\pm$ 0.02 a	0.02 $\pm$ 0 a	4.07 $\pm$ 0.17 c	0.39 $\pm$ 0.03 a	0.31 $\pm$ 0 a	0.2 $\pm$ 0.03 a	2 $\pm$ 0.1 bc	0.23 $\pm$ 0.02 a	0.05 $\pm$ 0 a
20pre-4.5post	12.4 $\pm$ 0.88 d	0.93 $\pm$ 0.39 a	0.52 $\pm$ 0.27 a	0.56 $\pm$ 0.3 a	0.03 $\pm$ 0.02 a	5.54 $\pm$ 0.54 d	0.36 $\pm$ 0.18 a	0.26 $\pm$ 0.14 a	0.2 $\pm$ 0.13 a	2.5 $\pm$ 0.07 cd	0.22 $\pm$ 0.13 a	0.05 $\pm$ 0.02 a
20pre-9post	12.78 $\pm$ 0.14 d	1.11 $\pm$ 0.56 a	0.58 $\pm$ 0.32 a	0.63 $\pm$ 0.34 a	0.03 $\pm$ 0.02 a	5.54 $\pm$ 0.42 d	0.35 $\pm$ 0.22 a	0.28 $\pm$ 0.2 a	0.22 $\pm$ 0.12 a	2.95 $\pm$ 0.43 d	0.23 $\pm$ 0.14 a	0.06 $\pm$ 0.04 a
Nopre	7.11 $\pm$ 0.75 a	0.71 $\pm$ 0.1 a	0.38 $\pm$ 0.06 a	0.4 $\pm$ 0.08 a	0.02 $\pm$ 0.01 a	3.04 $\pm$ 0.67 a	0.27 $\pm$ 0.04 a	0.2 $\pm$ 0.04 a	0.14 $\pm$ 0.02 a	1.4 $\pm$ 0.19 a	0.15 $\pm$ 0.04 a	0.03 $\pm$ 0 a
20pre	11.59 $\pm$ 1.62 b	1.02 $\pm$ 0.32 a	0.55 $\pm$ 0.19 a	0.59 $\pm$ 0.21 a	0.03 $\pm$ 0.01 a	5.05 $\pm$ 0.82 b	0.37 $\pm$ 0.13 a	0.28 $\pm$ 0.11 a	0.21 $\pm$ 0.08 a	2.48 $\pm$ 0.47 b	0.23 $\pm$ 0.09 a	0.05 $\pm$ 0.02 a
Nopost	8.79 $\pm$ 0.93 A	0.92 $\pm$ 0.15 A	0.49 $\pm$ 0.08 A	0.53 $\pm$ 0.07 A	0.02 $\pm$ 0 A	3.94 $\pm$ 0.18 A	0.34 $\pm$ 0.06 A	0.27 $\pm$ 0.05 A	0.18 $\pm$ 0.03 A	1.77 $\pm$ 0.27 A	0.21 $\pm$ 0.03 A	0.04 $\pm$ 0.01 A
4.5post	9.64 $\pm$ 3.22 A	0.79 $\pm$ 0.28 A	0.43 $\pm$ 0.18 A	0.46 $\pm$ 0.2 A	0.02 $\pm$ 0.01 A	4.25 $\pm$ 1.52 A	0.31 $\pm$ 0.12 A	0.23 $\pm$ 0.09 A	0.16 $\pm$ 0.08 A	1.98 $\pm$ 0.59 A	0.19 $\pm$ 0.08 A	0.04 $\pm$ 0.02 A
9post	9.62 $\pm$ 3.66 A	0.89 $\pm$ 0.42 A	0.46 $\pm$ 0.24 A	0.49 $\pm$ 0.26 A	0.02 $\pm$ 0.01 A	3.95 $\pm$ 1.87 A	0.3 $\pm$ 0.15 A	0.22 $\pm$ 0.14 A	0.17 $\pm$ 0.09 A	2.06 $\pm$ 1.06 A	0.17 $\pm$ 0.11 A	0.04 $\pm$ 0.03 A
P-valores												
pre x post	0.0006	0.7552	0.8857	0.7709	0.7375	0.0013	0.9909	0.8803	0.639	0.0092	0.6747	0.8774
pre	0	0.323	0.3368	0.323	0.4671	0.0175	0.3995	0.4232	0.4145	0.0001	0.3265	0.266
post	0.0547	0.6495	0.8347	0.83	0.6531	0.1603	0.862	0.6745	0.7971	0.1816	0.7082	0.9677

<sup>a</sup> Media (%)  $\pm$  EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOX post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ).

Tabla 5.7: ANOVA bifactorial de vitisinas tipo A en vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML.

Tratamiento	Apr Mv-Glu	Apr Pt-glu	Apr Pe-glu	Apr Df-glu	Apr Cn-glu	Apr Mv-Acglu	Apr Pt-acglu	Apr Pe-acglu	Apr Df-acglu	Apr Cn-acglu	Apr Mv-Counglu	Apr Pt-counglu	Apr Pe-counglu	Apr Df-counglu	Apr Cn-counglu
Nopre-Nopost	20.85 $\pm$ 0 a	3.38 $\pm$ 0 a	2.9 $\pm$ 0 b	2.13 $\pm$ 0 a	0.22 $\pm$ 0 a	14.24 $\pm$ 0 c	0.19 $\pm$ 0 a	1.41 $\pm$ 0 b	0.71 $\pm$ 0 a	0.04 $\pm$ 0 a	5.17 $\pm$ 0 de	0.32 $\pm$ 0 b	0.96 $\pm$ 0 bc	0.17 $\pm$ 0 c	0.02 $\pm$ 0 a
Nopre-4.5post	21.16 $\pm$ 0.27 a	3.34 $\pm$ 0.07 a	3.14 $\pm$ 0.15 c	2.14 $\pm$ 0 a	0.19 $\pm$ 0 a	14.35 $\pm$ 0.11 cd	0.19 $\pm$ 0 a	1.39 $\pm$ 0.04 b	0.73 $\pm$ 0.05 a	0.05 $\pm$ 0 a	5.04 $\pm$ 0.05 cd	0.35 $\pm$ 0.03 b	0.95 $\pm$ 0.02 bc	0.17 $\pm$ 0 c	0.01 $\pm$ 0 a
Nopre-9post	22.27 $\pm$ 0.01 a	3.3 $\pm$ 0.1 a	3.03 $\pm$ 0.08 bc	2.21 $\pm$ 0.04 a	0.22 $\pm$ 0.02 a	14.6 $\pm$ 0.11 d	0.19 $\pm$ 0.06 a	1.45 $\pm$ 0.03 b	0.76 $\pm$ 0.01 a	0.06 $\pm$ 0 a	5.38 $\pm$ 0.09 e	0.33 $\pm$ 0.01 b	0.96 $\pm$ 0.02 c	0.18 $\pm$ 0.01 c	0.02 $\pm$ 0 a
20pre-Nopost	20.02 $\pm$ 0.09 a	3.27 $\pm$ 0.03 a	2.97 $\pm$ 0 bc	2.06 $\pm$ 0.13 a	0.21 $\pm$ 0.02 a	13.63 $\pm$ 0.21 b	0.17 $\pm$ 0.02 a	1.4 $\pm$ 0.01 b	0.75 $\pm$ 0.04 a	0.05 $\pm$ 0.01 a	4.89 $\pm$ 0.01 bc	0.31 $\pm$ 0.03 b	0.92 $\pm$ 0 b	0.17 $\pm$ 0 bc	0.02 $\pm$ 0 a
20pre-4.5post	19.2 $\pm$ 0.11 a	3.01 $\pm$ 0.18 a	2.7 $\pm$ 0.07 a	2.02 $\pm$ 0.09 a	0.2 $\pm$ 0 a	12.8 $\pm$ 0.21 a	0.16 $\pm$ 0.03 a	1.29 $\pm$ 0.02 a	0.68 $\pm$ 0.01 a	0.05 $\pm$ 0 a	4.34 $\pm$ 0.14 a	0.26 $\pm$ 0 a	0.79 $\pm$ 0.01 a	0.15 $\pm$ 0 ab	0.02 $\pm$ 0.01 a
20pre-9post	19.62 $\pm$ 1.02 a	2.97 $\pm$ 0.16 a	2.84 $\pm$ 0.06 ab	2.08 $\pm$ 0 a	0.22 $\pm$ 0.01 a	13 $\pm$ 0.04 a	0.16 $\pm$ 0.02 a	1.2 $\pm$ 0.07 a	0.7 $\pm$ 0.08 a	0.05 $\pm$ 0.02 a	4.69 $\pm$ 0.16 b	0.34 $\pm$ 0.03 b	0.81 $\pm$ 0.01 a	0.15 $\pm$ 0 a	0.02 $\pm$ 0 a
Nopre	21.43 $\pm$ 0.68 b	3.34 $\pm$ 0.07 b	3.02 $\pm$ 0.13 b	2.16 $\pm$ 0.04 b	0.21 $\pm$ 0.02 a	14.4 $\pm$ 0.18 b	0.19 $\pm$ 0.03 a	1.41 $\pm$ 0.03 b	0.73 $\pm$ 0.03 a	0.05 $\pm$ 0.01 a	5.2 $\pm$ 0.16 b	0.33 $\pm$ 0.02 a	0.95 $\pm$ 0.01 b	0.18 $\pm$ 0.01 b	0.02 $\pm$ 0 a
20pre	19.61 $\pm$ 0.59 a	3.08 $\pm$ 0.18 a	2.84 $\pm$ 0.13 a	2.06 $\pm$ 0.08 a	0.21 $\pm$ 0.01 a	13.14 $\pm$ 0.41 a	0.16 $\pm$ 0.02 a	1.3 $\pm$ 0.1 a	0.71 $\pm$ 0.05 a	0.05 $\pm$ 0.01 a	4.64 $\pm$ 0.27 a	0.3 $\pm$ 0.04 a	0.84 $\pm$ 0.06 a	0.16 $\pm$ 0.01 a	0.02 $\pm$ 0.01 a
Nopost	20.43 $\pm$ 0.48 A	3.33 $\pm$ 0.07 A	2.93 $\pm$ 0.04 A	2.1 $\pm$ 0.08 A	0.21 $\pm$ 0.01 A	13.93 $\pm$ 0.38 B	0.18 $\pm$ 0.02 A	1.4 $\pm$ 0.01 B	0.73 $\pm$ 0.03 A	0.05 $\pm$ 0.01 A	5.03 $\pm$ 0.16 B	0.32 $\pm$ 0.02 A	0.94 $\pm$ 0.02 B	0.17 $\pm$ 0 A	0.02 $\pm$ 0 A
4.5post	20.18 $\pm$ 1.14 A	3.18 $\pm$ 0.22 A	2.92 $\pm$ 0.27 A	2.08 $\pm$ 0.09 A	0.19 $\pm$ 0.01 A	13.57 $\pm$ 0.9 A	0.18 $\pm$ 0.03 A	1.34 $\pm$ 0.06 AB	0.7 $\pm$ 0.04 A	0.05 $\pm$ 0 A	4.69 $\pm$ 0.42 A	0.3 $\pm$ 0.05 A	0.87 $\pm$ 0.09 A	0.16 $\pm$ 0.01 A	0.02 $\pm$ 0.01 A
9post	20.94 $\pm$ 1.64 A	3.14 $\pm$ 0.22 A	2.94 $\pm$ 0.12 A	2.15 $\pm$ 0.08 A	0.22 $\pm$ 0.01 A	13.8 $\pm$ 0.93 AB	0.18 $\pm$ 0.04 A	1.32 $\pm$ 0.15 A	0.73 $\pm$ 0.06 A	0.05 $\pm$ 0.01 A	5.04 $\pm$ 0.41 B	0.34 $\pm$ 0.02 A	0.89 $\pm$ 0.08 A	0.17 $\pm$ 0.02 A	0.02 $\pm$ 0 A
P-valores															
pre x post	0.0669	0.3634	0.0107	0.8005	0.5878	0.0089	0.9576	0.01	0.1757	0.3421	0.0347	0.0345	0.001	0.0367	0.6815
pre	0.0004	0.007	0.0064	0.0333	0.9276	0.0051	0.1289	0.0015	0.5354	0.6143	0.0001	0.2196	0	0.003	0.8517
post	0.1152	0.1112	0.9617	0.4006	0.0515	0.0378	0.9939	0.0488	0.4649	0.4571	0.0034	0.1181	0.0006	0.3045	0.3172

\* Media (%)  $\pm$  EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOX post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ).

Tabla 5.8: Anova bifactorial de uniones directas en vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML

Tratamiento	Mv-Glu Cat	Mv-glu GC	Mv-Glu EC	Mv-Glu EGC	Pt-glu Cat	Pt-glu GC	Pe-glu Cat	Pe-glu GC	Pe-glu EGC	Df-glu Cat	Mv-Acglu Cat	Mv-Acglu EC	Mv-Acglu EGC	Pe-acglu Cat	Mv-Counglu Cat
Nopre-Nopost	2.21 $\pm$ 0 bc	0.4 $\pm$ 0 a	0.53 $\pm$ 0 b	0.28 $\pm$ 0 bc	0.04 $\pm$ 0 ab	0.04 $\pm$ 0 a	0.28 $\pm$ 0 a	0.05 $\pm$ 0 a	0.18 $\pm$ 0 a	0.04 $\pm$ 0 a	0.68 $\pm$ 0 a	0.24 $\pm$ 0 a	0.55 $\pm$ 0 a	0.08 $\pm$ 0 abc	0.15 $\pm$ 0 a
Nopre-4.5post	2.57 $\pm$ 0.09 cd	0.45 $\pm$ 0.05 a	0.55 $\pm$ 0.01 bc	0.33 $\pm$ 0.01 d	0.06 $\pm$ 0.01 bc	0.05 $\pm$ 0.02 a	0.35 $\pm$ 0 a	0.04 $\pm$ 0.01 a	0.21 $\pm$ 0.02 a	0.05 $\pm$ 0.02 a	0.77 $\pm$ 0.03 a	0.25 $\pm$ 0.01 a	0.54 $\pm$ 0.04 a	0.09 $\pm$ 0.01 bc	0.13 $\pm$ 0.02 a
Nopre-9post	2.69 $\pm$ 0.23 d	0.41 $\pm$ 0.01 a	0.6 $\pm$ 0.05 c	0.31 $\pm$ 0.01 cd	0.06 $\pm$ 0.01 c	0.04 $\pm$ 0 a	0.33 $\pm$ 0.04 a	0.05 $\pm$ 0.01 a	0.22 $\pm$ 0.01 a	0.04 $\pm$ 0 a	0.84 $\pm$ 0.05 a	0.25 $\pm$ 0.01 a	0.54 $\pm$ 0.05 a	0.09 $\pm$ 0 bc	0.15 $\pm$ 0.01 a
20pre-Nopost	2.16 $\pm$ 0.06 bc	0.36 $\pm$ 0.05 a	0.46 $\pm$ 0.02 b	0.29 $\pm$ 0.01 bc	0.04 $\pm$ 0.01 abc	0.03 $\pm$ 0.01 a	0.27 $\pm$ 0.04 a	0.04 $\pm$ 0 a	0.17 $\pm$ 0.03 a	0.03 $\pm$ 0.01 a	0.56 $\pm$ 0 a	0.17 $\pm$ 0 a	0.4 $\pm$ 0 a	0.08 $\pm$ 0.01 c	0.12 $\pm$ 0.02 a
20pre-4.5post	2.13 $\pm$ 0.33 b	0.37 $\pm$ 0.02 a	0.45 $\pm$ 0.06 b	0.27 $\pm$ 0.03 b	0.04 $\pm$ 0 ab	0.05 $\pm$ 0 a	0.26 $\pm$ 0.04 a	0.03 $\pm$ 0 a	0.18 $\pm$ 0.04 a	0.03 $\pm$ 0 a	0.57 $\pm$ 0.08 a	0.18 $\pm$ 0.02 a	0.45 $\pm$ 0.04 a	0.05 $\pm$ 0.01 a	0.12 $\pm$ 0.01 a
20pre-9post	1.53 $\pm$ 0.02 a	0.32 $\pm$ 0.04 a	0.33 $\pm$ 0.06 a	0.23 $\pm$ 0.01 a	0.03 $\pm$ 0.01 a	0.03 $\pm$ 0 a	0.21 $\pm$ 0.09 a	0.03 $\pm$ 0 a	0.16 $\pm$ 0.02 a	0.03 $\pm$ 0 a	0.53 $\pm$ 0.08 a	0.17 $\pm$ 0.02 a	0.37 $\pm$ 0.03 a	0.06 $\pm$ 0.01 ab	0.1 $\pm$ 0 a
Nopre	2.49 $\pm$ 0.25 b	0.42 $\pm$ 0.03 b	0.56 $\pm$ 0.04 b	0.31 $\pm$ 0.03 b	0.05 $\pm$ 0.01 a	0.04 $\pm$ 0.01 a	0.32 $\pm$ 0.04 a	0.04 $\pm$ 0.01 a	0.2 $\pm$ 0.02 a	0.04 $\pm$ 0.01 a	0.76 $\pm$ 0.07 b	0.24 $\pm$ 0.01 b	0.54 $\pm$ 0.03 b	0.09 $\pm$ 0.01 a	0.14 $\pm$ 0.01 a
20pre	1.94 $\pm$ 0.35 a	0.35 $\pm$ 0.04 a	0.41 $\pm$ 0.07 a	0.26 $\pm$ 0.03 a	0.04 $\pm$ 0.01 a	0.04 $\pm$ 0.01 a	0.25 $\pm$ 0.05 a	0.03 $\pm$ 0.01 a	0.17 $\pm$ 0.02 a	0.03 $\pm$ 0.01 a	0.55 $\pm$ 0.05 a	0.17 $\pm$ 0.01 a	0.41 $\pm$ 0.04 a	0.06 $\pm$ 0.01 a	0.11 $\pm$ 0.01 a
Nopost	2.19 $\pm$ 0.04 A	0.38 $\pm$ 0.03 A	0.5 $\pm$ 0.04 A	0.28 $\pm$ 0.01 AB	0.04 $\pm$ 0.01 A	0.04 $\pm$ 0.01 A	0.27 $\pm$ 0.02 A	0.04 $\pm$ 0.01 B	0.17 $\pm$ 0.02 A	0.03 $\pm$ 0.01 A	0.62 $\pm$ 0.07 A	0.2 $\pm$ 0.04 A	0.47 $\pm$ 0.09 A	0.08 $\pm$ 0.01 A	0.13 $\pm$ 0.02 A
4.5post	2.35 $\pm$ 0.32 A	0.41 $\pm$ 0.05 A	0.5 $\pm$ 0.07 A	0.3 $\pm$ 0.04 B	0.05 $\pm$ 0.01 A	0.05 $\pm$ 0.01 A	0.3 $\pm$ 0.06 A	0.03 $\pm$ 0.01 A	0.19 $\pm$ 0.03 A	0.04 $\pm$ 0.01 A	0.67 $\pm$ 0.13 A	0.21 $\pm$ 0.04 A	0.49 $\pm$ 0.06 A	0.07 $\pm$ 0.02 A	0.13 $\pm$ 0.02 A
9post	2.11 $\pm$ 0.68 A	0.37 $\pm$ 0.06 A	0.47 $\pm$ 0.16 A	0.27 $\pm$ 0.05 A	0.05 $\pm$ 0.02 A	0.03 $\pm$ 0.01 A	0.27 $\pm$ 0.09 A	0.04 $\pm$ 0.01 AB	0.19 $\pm$ 0.04 A	0.04 $\pm$ 0.01 A	0.68 $\pm$ 0.18 A	0.21 $\pm$ 0.05 A	0.46 $\pm$ 0.11 A	0.08 $\pm$ 0.02 A	0.13 $\pm$ 0.03 A
pre x post	0.016	0.4859	0.009	0.0072	0.0386	0.8665	0.0581	0.1702	0.3158	0.5621	0.0812	0.5409	0.1206	0.008	0.1211
pre	0.0413	0.0122	0.0464	0.0015	0.1221	0.1922	0.2169	0.0903	0.129	0.1528	0.0306	0.0186	0.041	0.108	0.0663
post	0.1992	0.2023	0.2076	0.0421	0.4428	0.0546	0.2192	0.0354	0.4365	0.5028	0.225	0.1972	0.2078	0.122	0.5186

\* Media (%)  $\pm$  EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOX post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ).

Tabla 5.9: ANOVA bifactorial de pinotinas (aductos de 4-vinilcatecol) en vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML.

producto	4-VC Mv-Glu	4-VC Pt-glu	4-VC Pe-glu	4-VC Df-glu	4-VC Mv-Acglu	4-VC Pe-acglu	4-VC Mv-Coumglu	4-VC Pt-coumglu	4-VC Pe-coumglu
Nopre-Nopost	2.19 $\pm$ 0 c	0.25 $\pm$ 0 bc	0.11 $\pm$ 0 a	0.13 $\pm$ 0 a	1.2 $\pm$ 0 d	0.06 $\pm$ 0 a	0.42 $\pm$ 0 bcd	0.01 $\pm$ 0 a	0.08 $\pm$ 0 a
Nopre-4.5post	2.33 $\pm$ 0.02 cd	0.25 $\pm$ 0 bc	0.12 $\pm$ 0.01 a	0.14 $\pm$ 0.04 a	1.2 $\pm$ 0.01 d	0.06 $\pm$ 0.01 a	0.42 $\pm$ 0.03 bc	0.02 $\pm$ 0.01 a	0.07 $\pm$ 0.02 a
Nopre-9post	2.4 $\pm$ 0.08 d	0.28 $\pm$ 0.03 c	0.13 $\pm$ 0.01 a	0.11 $\pm$ 0.02 a	1.17 $\pm$ 0.07 d	0.06 $\pm$ 0.01 a	0.47 $\pm$ 0.03 d	0.01 $\pm$ 0 a	0.06 $\pm$ 0.01 a
20pre-Nopost	1.99 $\pm$ 0.06 b	0.25 $\pm$ 0 bc	0.14 $\pm$ 0.02 a	0.1 $\pm$ 0 a	1.07 $\pm$ 0.02 c	0.05 $\pm$ 0 a	0.38 $\pm$ 0.05 cd	0.01 $\pm$ 0.01 a	0.05 $\pm$ 0 a
20pre-4.5post	2 $\pm$ 0.04 b	0.23 $\pm$ 0.02 ab	0.12 $\pm$ 0.01 a	0.08 $\pm$ 0 a	0.97 $\pm$ 0.02 b	0.06 $\pm$ 0 a	0.32 $\pm$ 0.03 ab	0.01 $\pm$ 0 a	0.05 $\pm$ 0.02 a
20pre-9post	1.73 $\pm$ 0.05 a	0.19 $\pm$ 0.01 a	0.08 $\pm$ 0.05 a	0.08 $\pm$ 0.02 a	0.86 $\pm$ 0.01 a	0.04 $\pm$ 0 a	0.29 $\pm$ 0.03 a	0 $\pm$ 0 a	0.04 $\pm$ 0 a
Nopre	2.31 $\pm$ 0.1 b	0.26 $\pm$ 0.02 b	0.12 $\pm$ 0.01 a	0.13 $\pm$ 0.02 b	1.19 $\pm$ 0.04 b	0.06 $\pm$ 0.01 b	0.44 $\pm$ 0.03 a	0.01 $\pm$ 0 a	0.07 $\pm$ 0.01 a
20pre	1.91 $\pm$ 0.14 a	0.22 $\pm$ 0.03 a	0.12 $\pm$ 0.04 a	0.09 $\pm$ 0.01 a	0.97 $\pm$ 0.1 a	0.05 $\pm$ 0.01 a	0.33 $\pm$ 0.05 a	0.01 $\pm$ 0 a	0.05 $\pm$ 0.01 a
Nopost	2.09 $\pm$ 0.12 A	0.25 $\pm$ 0 A	0.13 $\pm$ 0.02 A	0.12 $\pm$ 0.02 A	1.14 $\pm$ 0.08 C	0.06 $\pm$ 0.01 A	0.4 $\pm$ 0.04 A	0.01 $\pm$ 0 A	0.06 $\pm$ 0.01 A
4.5post	2.17 $\pm$ 0.19 A	0.24 $\pm$ 0.02 A	0.12 $\pm$ 0.01 A	0.11 $\pm$ 0.04 A	1.08 $\pm$ 0.13 B	0.06 $\pm$ 0.01 A	0.37 $\pm$ 0.06 A	0.01 $\pm$ 0.01 A	0.06 $\pm$ 0.02 A
9post	2.07 $\pm$ 0.39 A	0.23 $\pm$ 0.05 A	0.1 $\pm$ 0.04 A	0.09 $\pm$ 0.02 A	1.01 $\pm$ 0.18 A	0.05 $\pm$ 0.01 A	0.38 $\pm$ 0.1 A	0.01 $\pm$ 0.01 A	0.05 $\pm$ 0.02 A
P-valores									
pre x post	0.0015	0.0297	0.0942	0.451	0.0198	0.1972	0.0123	0.5958	0.8046
pre	0	0.0056	0.8116	0.0125	0.0111	0.007	0.0743	0.0731	0.1649
post	0.0738	0.4347	0.2202	0.3012	0.0061	0.0886	0.1341	0.48	0.1308

<sup>a</sup> Media (%)  $\pm$  EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOX post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ).

Tabla 5.10: ANOVA bifactorial de pinotinas (aductos de 4-vinilguaiacol) en vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML

producto	4-VG Mv-Glu	4-VG Df-glu	4-VG Cn-glu	VG Mv-Acglu	4-VG Pe-acglu	4-VG Df-acglu	4-VG Mv-Coumglu	4-VG Pt-coumglu	4-VG Pe-coumglu
Nopre-Nopost	0.87 $\pm$ 0 cd	0.03 $\pm$ 0 a	0.11 $\pm$ 0 ab	0.41 $\pm$ 0 a	0.03 $\pm$ 0 a	0.07 $\pm$ 0 a	0.18 $\pm$ 0 b	0.59 $\pm$ 0 bcd	1.81 $\pm$ 0 ab
Nopre-4.5post	0.94 $\pm$ 0.01 d	0.03 $\pm$ 0 a	0.12 $\pm$ 0.01 ab	0.41 $\pm$ 0.01 a	0.03 $\pm$ 0.03 a	0.08 $\pm$ 0.01 a	0.16 $\pm$ 0.01 b	0.57 $\pm$ 0.03 abc	1.99 $\pm$ 0 d
Nopre-9post	0.92 $\pm$ 0.05 d	0.03 $\pm$ 0 a	0.13 $\pm$ 0.01 ab	0.43 $\pm$ 0.02 a	0.04 $\pm$ 0.02 a	0.08 $\pm$ 0 a	0.12 $\pm$ 0.01 a	0.62 $\pm$ 0.04 d	1.9 $\pm$ 0.03 c
20pre-Nopost	0.81 $\pm$ 0.01 bc	0.03 $\pm$ 0 a	0.14 $\pm$ 0.02 b	0.34 $\pm$ 0.03 a	0.03 $\pm$ 0 a	0.06 $\pm$ 0.02 a	0.12 $\pm$ 0 a	0.51 $\pm$ 0.07 cd	1.71 $\pm$ 0.05 bc
20pre-4.5post	0.76 $\pm$ 0.06 ab	0.04 $\pm$ 0 a	0.12 $\pm$ 0.01 ab	0.37 $\pm$ 0.01 a	0.03 $\pm$ 0.01 a	0.05 $\pm$ 0 a	0.12 $\pm$ 0 a	0.44 $\pm$ 0.05 ab	1.65 $\pm$ 0.11 bc
20pre-9post	0.69 $\pm$ 0.01 a	0.17 $\pm$ 0.03 b	0.11 $\pm$ 0.02 a	0.37 $\pm$ 0.01 a	0.03 $\pm$ 0 a	0.04 $\pm$ 0 a	0.11 $\pm$ 0.01 a	0.4 $\pm$ 0.06 a	1.57 $\pm$ 0.12 a
Nopre	0.91 $\pm$ 0.04 b	0.03 $\pm$ 0 a	0.12 $\pm$ 0.01 a	0.42 $\pm$ 0.01 b	0.04 $\pm$ 0.02 a	0.08 $\pm$ 0.01 a	0.15 $\pm$ 0.03 b	0.59 $\pm$ 0.03 a	1.9 $\pm$ 0.08 a
20pre	0.75 $\pm$ 0.06 a	0.08 $\pm$ 0.07 b	0.12 $\pm$ 0.02 a	0.36 $\pm$ 0.02 a	0.03 $\pm$ 0.01 a	0.05 $\pm$ 0.01 a	0.12 $\pm$ 0.01 a	0.45 $\pm$ 0.07 a	1.64 $\pm$ 0.1 a
Nopost	0.84 $\pm$ 0.04 A	0.03 $\pm$ 0 A	0.13 $\pm$ 0.02 A	0.38 $\pm$ 0.04 A	0.03 $\pm$ 0 A	0.07 $\pm$ 0.01 A	0.15 $\pm$ 0.03 B	0.55 $\pm$ 0.06 B	1.76 $\pm$ 0.07 A
4.5post	0.85 $\pm$ 0.11 A	0.04 $\pm$ 0 A	0.12 $\pm$ 0.01 A	0.39 $\pm$ 0.02 A	0.03 $\pm$ 0.02 A	0.06 $\pm$ 0.02 A	0.14 $\pm$ 0.03 B	0.51 $\pm$ 0.08 A	1.82 $\pm$ 0.2 B
9post	0.81 $\pm$ 0.13 A	0.1 $\pm$ 0.08 B	0.12 $\pm$ 0.02 A	0.4 $\pm$ 0.04 A	0.04 $\pm$ 0.01 A	0.06 $\pm$ 0.02 A	0.11 $\pm$ 0.01 A	0.51 $\pm$ 0.13 A	1.73 $\pm$ 0.2 A
P-valores									
pre x post	0.0452	0.0005	0.0483	0.3319	0.7725	0.3386	0.0178	0.0097	0.0077
pre	0.0158	0.0008	0.8983	0.0005	0.7152	0.0678	0.0235	0.0885	0.0598
post	0.2363	0.0004	0.38	0.1797	0.8536	0.5164	0.0028	0.0252	0.0275

<sup>a</sup> Media (%)  $\pm$  EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOX post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ).

Tabla 5.11: ANOVA bifactorial de pinotinas (aductos de 4-vinilfenol) en vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML

Tratamiento	4-VF Mv-Glu	4-VF Pt-glu	4-VF Pe-glu	4-VF Df-glu	4-VF Cn-glu	4-VF Mv-Acglu	4-VF Pt-acglu	4-VF Pe-acglu	4-VF Df-acglu	4-VF Mv-Coumglu	4-VF Pe-coumglu
Nopre-Nopost	6.44 $\pm$ 0 c	0.87 $\pm$ 0 a	0.49 $\pm$ 0 a	0.25 $\pm$ 0 a	0.02 $\pm$ 0 a	2.99 $\pm$ 0 bc	0.28 $\pm$ 0 a	0.26 $\pm$ 0 a	0.17 $\pm$ 0 a	1.3 $\pm$ 0 ab	0.18 $\pm$ 0 a
Nopre-4.5post	7.05 $\pm$ 0.18 d	0.79 $\pm$ 0.05 a	0.48 $\pm$ 0.03 a	0.23 $\pm$ 0.02 a	0.01 $\pm$ 0 a	3.38 $\pm$ 0.01 d	0.28 $\pm$ 0.03 a	0.27 $\pm$ 0.05 a	0.14 $\pm$ 0.02 a	1.42 $\pm$ 0.05 c	0.16 $\pm$ 0 a
Nopre-9post	6.96 $\pm$ 0.26 d	0.68 $\pm$ 0.29 a	0.49 $\pm$ 0.02 a	0.15 $\pm$ 0.07 a	0.01 $\pm$ 0.01 a	3.42 $\pm$ 0.1 d	0.27 $\pm$ 0.01 a	0.29 $\pm$ 0.03 a	0.16 $\pm$ 0 a	1.36 $\pm$ 0.01 bc	0.19 $\pm$ 0 a
20pre-Nopost	6.41 $\pm$ 0.05 bc	0.76 $\pm$ 0.02 a	0.47 $\pm$ 0.02 a	0.22 $\pm$ 0.02 a	0.02 $\pm$ 0 a	3.06 $\pm$ 0.05 c	0.27 $\pm$ 0.03 a	0.23 $\pm$ 0 a	0.15 $\pm$ 0.03 a	1.22 $\pm$ 0.05 b	0.16 $\pm$ 0.03 a
20pre-4.5post	6.04 $\pm$ 0 ab	0.71 $\pm$ 0.07 a	0.44 $\pm$ 0.03 a	0.19 $\pm$ 0 a	0.01 $\pm$ 0.01 a	2.89 $\pm$ 0 ab	0.27 $\pm$ 0.01 a	0.22 $\pm$ 0.01 a	0.14 $\pm$ 0.02 a	1.19 $\pm$ 0.08 ab	0.13 $\pm$ 0 a
20pre-9post	5.71 $\pm$ 0.25 a	0.63 $\pm$ 0 a	0.42 $\pm$ 0.01 a	0.2 $\pm$ 0.02 a	0.01 $\pm$ 0 a	2.84 $\pm$ 0.04 a	0.21 $\pm$ 0.02 a	0.21 $\pm$ 0.01 a	0.13 $\pm$ 0.01 a	1.12 $\pm$ 0.09 a	0.13 $\pm$ 0 a
Nopre	6.82 $\pm$ 0.32 b	0.78 $\pm$ 0.15 a	0.49 $\pm$ 0.02 b	0.21 $\pm$ 0.06 a	0.02 $\pm$ 0 a	3.26 $\pm$ 0.22 b	0.28 $\pm$ 0.02 a	0.28 $\pm$ 0.03 b	0.16 $\pm$ 0.02 a	1.36 $\pm$ 0.06 a	0.18 $\pm$ 0.01 a
20pre	6.05 $\pm$ 0.33 a	0.7 $\pm$ 0.07 a	0.44 $\pm$ 0.03 a	0.2 $\pm$ 0.02 a	0.01 $\pm$ 0.01 a	2.93 $\pm$ 0.11 a	0.25 $\pm$ 0.04 a	0.22 $\pm$ 0.01 a	0.14 $\pm$ 0.02 a	1.18 $\pm$ 0.07 a	0.14 $\pm$ 0.02 a
Nopost	6.43 $\pm$ 0.04 A	0.82 $\pm$ 0.06 A	0.48 $\pm$ 0.02 A	0.24 $\pm$ 0.02 A	0.02 $\pm$ 0 A	3.02 $\pm$ 0.05 A	0.27 $\pm$ 0.02 A	0.24 $\pm$ 0.02 A	0.16 $\pm$ 0.02 A	1.26 $\pm$ 0.05 A	0.17 $\pm$ 0.02 A
4.5post	6.54 $\pm$ 0.59 A	0.75 $\pm$ 0.07 A	0.46 $\pm$ 0.03 A	0.21 $\pm$ 0.02 A	0.01 $\pm$ 0 A	3.13 $\pm$ 0.28 B	0.27 $\pm$ 0.02 A	0.25 $\pm$ 0.04 A	0.14 $\pm$ 0.02 A	1.31 $\pm$ 0.15 A	0.14 $\pm$ 0.02 A
9post	6.34 $\pm$ 0.75 A	0.66 $\pm$ 0.17 A	0.46 $\pm$ 0.04 A	0.17 $\pm$ 0.05 A	0.01 $\pm$ 0.01 A	3.13 $\pm$ 0.34 B	0.24 $\pm$ 0.04 A	0.25 $\pm$ 0.05 A	0.14 $\pm$ 0.02 A	1.24 $\pm$ 0.14 A	0.16 $\pm$ 0.04 A
P-valores											
pre x post	0.0044	0.9418	0.4309	0.1347	0.3554	0.0001	0.1801	0.339	0.4851	0.0318	0.1205
pre	0.0002	0.4219	0.0132	0.8453	0.7254	0	0.0513	0.0066	0.1034	0.0734	0.0504
post	0.2787	0.249	0.2469	0.0845	0.3153	0.0265	0.1124	0.8739	0.3663	0.0642	0.1252

<sup>a</sup> Media (%)  $\pm$  EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ).

Tabla 5.12: ANOVA bifactorial de aductos de acetona en vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML

Tratamiento	Act Mv-Glu	Act Pt-glu	Act Pe-glu	Act Df-glu	Act Cn-glu	Act Mv-Acglu	Act Mv-Coumglu	Act Pe-coumglu	Act Df-coumglu
Nopre-Nopost	1.47 $\pm$ 0 a	0.16 $\pm$ 0 a	0.13 $\pm$ 0 c	0.11 $\pm$ 0 a	0.42 $\pm$ 0 a	0.73 $\pm$ 0 a	0.19 $\pm$ 0 a cd	0.03 $\pm$ 0 b	0.09 $\pm$ 0 a
Nopre-4.5post	1.46 $\pm$ 0.02 a	0.15 $\pm$ 0.02 a	0.1 $\pm$ 0.02 ab	0.1 $\pm$ 0.01 a	0.35 $\pm$ 0 a	0.74 $\pm$ 0.02 a	0.23 $\pm$ 0.01 b ef	0.02 $\pm$ 0 a	0.06 $\pm$ 0.01 a
Nopre-9post	1.35 $\pm$ 0.12 a	0.14 $\pm$ 0.01 a	0.11 $\pm$ 0.02 abc	0.08 $\pm$ 0.01 a	0.35 $\pm$ 0.11 a	0.64 $\pm$ 0.04 a	0.2 $\pm$ 0.01 a cd	0.01 $\pm$ 0.01 a	0.06 $\pm$ 0.01 a
20pre-Nopost	1.54 $\pm$ 0.15 a	0.19 $\pm$ 0 a	0.12 $\pm$ 0.01 bc	0.09 $\pm$ 0.02 a	0.56 $\pm$ 0 a	0.76 $\pm$ 0.05 a	0.23 $\pm$ 0.02 d f	0.01 $\pm$ 0 a	0.1 $\pm$ 0.02 a
20pre-4.5post	1.47 $\pm$ 0.1 a	0.16 $\pm$ 0.02 a	0.12 $\pm$ 0 bc	0.11 $\pm$ 0.01 a	0.52 $\pm$ 0.27 a	0.73 $\pm$ 0.07 a	0.21 $\pm$ 0.02 c e	0.02 $\pm$ 0 a	0.09 $\pm$ 0.05 a
20pre-9post	1.32 $\pm$ 0.05 a	0.15 $\pm$ 0.04 a	0.09 $\pm$ 0 a	0.09 $\pm$ 0.02 a	0.58 $\pm$ 0.32 a	0.65 $\pm$ 0.01 a	0.18 $\pm$ 0.01 ab	0.01 $\pm$ 0 a	0.09 $\pm$ 0.08 a
Nopre	1.42 $\pm$ 0.08 a	0.15 $\pm$ 0.01 a	0.11 $\pm$ 0.02 a	0.1 $\pm$ 0.01 a	0.38 $\pm$ 0.06 a	0.7 $\pm$ 0.05 a	0.21 $\pm$ 0.02 a	0.02 $\pm$ 0.01 a	0.07 $\pm$ 0.02 a
20pre	1.44 $\pm$ 0.13 a	0.17 $\pm$ 0.03 a	0.11 $\pm$ 0.02 a	0.1 $\pm$ 0.02 a	0.55 $\pm$ 0.19 a	0.71 $\pm$ 0.06 a	0.21 $\pm$ 0.03 a	0.01 $\pm$ 0 a	0.1 $\pm$ 0.04 a
Nopost	1.5 $\pm$ 0.1 B	0.17 $\pm$ 0.02 A	0.13 $\pm$ 0.01 B	0.1 $\pm$ 0.02 A	0.49 $\pm$ 0.08 A	0.75 $\pm$ 0.03 B	0.21 $\pm$ 0.02 B	0.02 $\pm$ 0.01 B	0.1 $\pm$ 0.01 A
4.5post	1.46 $\pm$ 0.06 B	0.16 $\pm$ 0.02 A	0.11 $\pm$ 0.02 A	0.11 $\pm$ 0.01 A	0.43 $\pm$ 0.18 A	0.73 $\pm$ 0.04 B	0.22 $\pm$ 0.02 B	0.02 $\pm$ 0 AB	0.07 $\pm$ 0.04 A
9post	1.33 $\pm$ 0.08 A	0.15 $\pm$ 0.02 A	0.1 $\pm$ 0.02 A	0.08 $\pm$ 0.01 A	0.46 $\pm$ 0.24 A	0.64 $\pm$ 0.02 A	0.19 $\pm$ 0.01 A	0.01 $\pm$ 0 A	0.08 $\pm$ 0.05 A
P-valores									
pre x post	0.5565	0.5598	0.0347	0.2586	0.8854	0.5425	0.0065	0.0303	0.816
pre	0.8223	0.3893	0.7129	0.9495	0.3368	0.7893	0.9932	0.3945	0.5077
post	0.0455	0.2829	0.0183	0.118	0.8342	0.0205	0.0094	0.0347	0.3929

<sup>a</sup> Media (%)  $\pm$  EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ).

Tabla 5.13: ANOVA bifactorial de flavanil-piranoantocianinas de vinos Cabernet Sauvignon de Oakville (Vendimia 2014). Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML

Tratamiento	Mv-Glu PyrVnC	Mv-Glu PyrVnEC	Mv-Acglu PyrVnC	Mv-Acglu PyrVnEC
Nopre-Nopost	0.18 $\pm$ 0 a	0.09 $\pm$ 0 a	0.07 $\pm$ 0 a	0.1 $\pm$ 0 a
Nopre-4.5post	0.17 $\pm$ 0.01 a	0.09 $\pm$ 0.01 ab	0.07 $\pm$ 0.01 a	0.1 $\pm$ 0 a
Nopre-9post	0.17 $\pm$ 0.02 a	0.08 $\pm$ 0 a	0.08 $\pm$ 0 ab	0.12 $\pm$ 0 a
20pre-Nopost	0.22 $\pm$ 0.02 a	0.1 $\pm$ 0 b	0.09 $\pm$ 0 b	0.13 $\pm$ 0.01 a
20pre-4.5post	0.2 $\pm$ 0 a	0.09 $\pm$ 0 ab	0.09 $\pm$ 0 b	0.11 $\pm$ 0.01 a
20pre-9post	0.23 $\pm$ 0.01 a	0.13 $\pm$ 0 c	0.12 $\pm$ 0.01 c	0.16 $\pm$ 0.03 a
Nopre	0.17 $\pm$ 0.01 a	0.09 $\pm$ 0.01 a	0.08 $\pm$ 0.01 a	0.11 $\pm$ 0.01 a
20pre	0.22 $\pm$ 0.02 b	0.11 $\pm$ 0.02 b	0.1 $\pm$ 0.01 b	0.13 $\pm$ 0.03 a
Nopost	0.2 $\pm$ 0.03 A	0.1 $\pm$ 0.01 A	0.08 $\pm$ 0.01 A	0.11 $\pm$ 0.02 A
4.5post	0.19 $\pm$ 0.02 A	0.09 $\pm$ 0.01 A	0.08 $\pm$ 0.01 A	0.1 $\pm$ 0.01 A
9post	0.2 $\pm$ 0.04 A	0.11 $\pm$ 0.03 B	0.1 $\pm$ 0.02 B	0.14 $\pm$ 0.03 B
pre x post	0.1431	0.0016	0.0492	0.2831
pre	0.0201	0.0003	0.0002	0.0051
post	0.3347	0.0101	0.0032	0.0086

<sup>a</sup> Media (%)  $\pm$  EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ).

Tabla 5.14: ANOVA bifactorial de vitisinas tipo A y B en vinos Cabernet Sauvignon de Drummond. Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML

Tratamiento	Apr Df-glu	Apr Df-acglu	Apr Pt-glu	Apr Pe-glu	Apr Mv-Glu	Apr Mv-Acglu	AcH Pe-acglu
Nopre-Nopost	6.91 $\pm$ 0.37 a	6.94 $\pm$ 0.16 a	8.84 $\pm$ 0.84 a	6.93 $\pm$ 0.2 a	16.47 $\pm$ 1.13 a	10.02 $\pm$ 0.12 a	9.26 $\pm$ 0.2 a
Nopre-4.5post	7.17 $\pm$ 0.83 a	7.28 $\pm$ 0.15 a	8.58 $\pm$ 1.26 a	7.03 $\pm$ 0.05 a	16.84 $\pm$ 0.56 a	10.39 $\pm$ 0.44 a	9.27 $\pm$ 0.41 a
Nopre-9post	6.53 $\pm$ 0.18 a	6.66 $\pm$ 0.31 a	6.55 $\pm$ 0.36 a	7.05 $\pm$ 0.29 a	17.34 $\pm$ 0.3 a	11.39 $\pm$ 0.63 a	9.44 $\pm$ 0.31 a
20pre-Nopost	6.98 $\pm$ 0.3 a	6.93 $\pm$ 0.13 a	7.38 $\pm$ 0.28 a	6.84 $\pm$ 0.37 a	16.97 $\pm$ 0.59 a	10.44 $\pm$ 0.66 a	8.84 $\pm$ 0.3 a
20pre-4.5post	6.97 $\pm$ 0.54 a	6.74 $\pm$ 0.02 a	7.77 $\pm$ 0.69 a	7.12 $\pm$ 0.04 a	17.2 $\pm$ 0.3 a	10.77 $\pm$ 0.44 a	9.27 $\pm$ 0.18 a
20pre-9post	7.04 $\pm$ 0.13 a	6.25 $\pm$ 0.45 a	7.81 $\pm$ 0.38 a	7.15 $\pm$ 0.02 a	17.22 $\pm$ 0.97 a	10.76 $\pm$ 0.25 a	9.03 $\pm$ 0.09 a
40pre-9post	6.41 $\pm$ 0.73 a	5.98 $\pm$ 0.43 a	6.59 $\pm$ 0.24 a	7.07 $\pm$ 0.14 a	16.44 $\pm$ 0.17 a	10.85 $\pm$ 0.46 a	8.96 $\pm$ 0.91 a
40pre-4.5post	7.26 $\pm$ 0.38 a	6.52 $\pm$ 0.27 a	7.27 $\pm$ 0.66 a	7.15 $\pm$ 0.16 a	17.38 $\pm$ 0.07 a	10.99 $\pm$ 0.74 a	9.2 $\pm$ 0.57 a
40pre-Nopost	7.41 $\pm$ 0.39 a	6.81 $\pm$ 0.56 a	7.67 $\pm$ 0.95 a	7.31 $\pm$ 0.25 a	17.75 $\pm$ 0.71 a	11.26 $\pm$ 0.98 a	9.21 $\pm$ 0.26 a
Nopre	6.87 $\pm$ 0.56 $\alpha$	6.96 $\pm$ 0.35 $\alpha$	7.99 $\pm$ 1.35 $\alpha$	7.01 $\pm$ 0.18 $\alpha$	16.88 $\pm$ 0.66 $\alpha$	10.6 $\pm$ 0.72 $\alpha$	9.33 $\pm$ 0.3 $\alpha$
20pre	7 $\pm$ 0.32 $\alpha$	6.64 $\pm$ 0.38 $\alpha$	7.65 $\pm$ 0.47 $\alpha$	7.04 $\pm$ 0.24 $\alpha$	17.13 $\pm$ 0.6 $\alpha$	10.65 $\pm$ 0.45 $\alpha$	9.05 $\pm$ 0.26 $\alpha$
40pre	7.03 $\pm$ 0.65 $\alpha$	6.44 $\pm$ 0.53 $\alpha$	7.18 $\pm$ 0.75 $\alpha$	7.18 $\pm$ 0.19 $\alpha$	17.19 $\pm$ 0.69 $\alpha$	11.03 $\pm$ 0.68 $\alpha$	9.12 $\pm$ 0.57 $\alpha$
Nopost	7.1 $\pm$ 0.38 A	6.89 $\pm$ 0.32 B	7.96 $\pm$ 0.88 B	6.95 $\pm$ 0.25 A	16.63 $\pm$ 0.6 A	10.43 $\pm$ 0.53 A	9.1 $\pm$ 0.4 A
4.5post	7.13 $\pm$ 0.54 A	6.84 $\pm$ 0.37 B	7.87 $\pm$ 0.97 B	7.1 $\pm$ 0.1 A	17.14 $\pm$ 0.4 AB	10.72 $\pm$ 0.55 AB	9.25 $\pm$ 0.26 A
9post	6.66 $\pm$ 0.48 A	6.3 $\pm$ 0.46 A	6.98 $\pm$ 0.68 A	7.17 $\pm$ 0.22 A	17.44 $\pm$ 0.66 B	11.14 $\pm$ 0.66 B	9.14 $\pm$ 0.53 A
P-valores							
pre x post	0.2664	0.3298	0.0649	0.8295	0.6073	0.3165	0.7776
pre	0.8436	0.122	0.0848	0.3281	0.5524	0.4963	0.4339
post	0.0705	<b>0.0006</b>	<b>0.017</b>	0.0919	<b>0.0379</b>	<b>0.0314</b>	0.7734

<sup>a</sup> Media (%)  $\pm$  EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ).

Tabla 5.15: ANOVA bifactorial de pinotinas en vinos Cabernet Sauvignon de Drummond. Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML

Tratamiento	4-VF Mv-Glu	4-VG Mv-Glu	4-VF Mv-Acglu	4-VF Mv-Coumglu
Nopre-Nopost	7.12 $\pm$ 0.24 a	3.93 $\pm$ 0.09 a	4.27 $\pm$ 0.19 a	3.26 $\pm$ 0.05 a
Nopre-4.5post	6.59 $\pm$ 0.13 a	3.68 $\pm$ 0.19 a	3.89 $\pm$ 0.03 a	3.01 $\pm$ 0.14 a
Nopre-9post	7.18 $\pm$ 0.21 a	3.99 $\pm$ 0.3 a	4.39 $\pm$ 0.19 a	3.32 $\pm$ 0.06 a
20pre-Nopost	6.91 $\pm$ 0.08 a	3.88 $\pm$ 0.11 a	4.22 $\pm$ 0.11 a	3.29 $\pm$ 0.12 a
20pre-4.5post	6.91 $\pm$ 0.41 a	3.89 $\pm$ 0.25 a	4.17 $\pm$ 0.22 a	3.18 $\pm$ 0.16 a
20pre-9post	7.02 $\pm$ 0.18 a	4.3 $\pm$ 0.56 a	4.33 $\pm$ 0.24 a	3.2 $\pm$ 0.05 a
40pre-4.5post	6.86 $\pm$ 0.63 a	3.87 $\pm$ 0.22 a	4.07 $\pm$ 0.5 a	3.05 $\pm$ 0.33 a
40pre-Nopost	7 $\pm$ 0.38 a	3.98 $\pm$ 0.35 a	4.22 $\pm$ 0.12 a	3.17 $\pm$ 0.11 a
40pre-9post	7.59 $\pm$ 0.1 a	4.28 $\pm$ 0.11 a	4.61 $\pm$ 0.1 a	3.34 $\pm$ 0.03 a
Nopre	6.96 $\pm$ 0.34 $\alpha$	3.87 $\pm$ 0.25 $\alpha$	4.18 $\pm$ 0.27 $\alpha$	3.2 $\pm$ 0.17 $\alpha$
20pre	6.95 $\pm$ 0.23 $\alpha$	4.02 $\pm$ 0.37 $\alpha$	4.24 $\pm$ 0.19 $\alpha$	3.23 $\pm$ 0.11 $\alpha$
40pre	7.15 $\pm$ 0.5 $\alpha$	4.04 $\pm$ 0.28 $\alpha$	4.3 $\pm$ 0.36 $\alpha$	3.18 $\pm$ 0.21 $\alpha$
Nopost	7.01 $\pm$ 0.25 AB	3.93 $\pm$ 0.2 AB	4.24 $\pm$ 0.12 AB	3.24 $\pm$ 0.11 B
4.5post	6.79 $\pm$ 0.41 A	3.81 $\pm$ 0.22 A	4.04 $\pm$ 0.3 A	3.08 $\pm$ 0.21 A
9post	7.26 $\pm$ 0.29 B	4.19 $\pm$ 0.36 B	4.44 $\pm$ 0.21 B	3.29 $\pm$ 0.07 B
pre x post	0.1297	0.881	0.393	0.3786
pre	0.5756	0.4983	0.6951	0.8184
post	<b>0.0042</b>	<b>0.0381</b>	<b>0.0045</b>	<b>0.0217</b>

<sup>a</sup> Media (%)  $\pm$  EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ).

Tabla 5.16: ANOVA bifactorial de uniones directas y uniones mediadas por puente etilo en vinos Cabernet Sauvignon de Drummond. Los valores muestran la media ( $\pm$ EE) para el efecto de la MOX pre-FML y la MOX post-FML

Tratamiento	Mv-Glu Cat	Mv-Glu eth Cat
Nopre-Nopost	6.98 $\pm$ 0.11 a	8.99 $\pm$ 0.1 a
Nopre-4.5post	7.07 $\pm$ 0.29 a	9.18 $\pm$ 0.44 a
Nopre-9post	5.86 $\pm$ 0.53 a	10.3 $\pm$ 0.23 a
20pre-Nopost	7.07 $\pm$ 0.32 a	10.25 $\pm$ 1.27 a
20pre-4.5post	6.73 $\pm$ 0.4 a	9.28 $\pm$ 0.76 a
20pre-9post	6.09 $\pm$ 0.11 a	9.81 $\pm$ 0.16 a
40pre-9post	5.85 $\pm$ 0.29 a	9.07 $\pm$ 0.93 a
40pre-4.5post	6.87 $\pm$ 1.14 a	9.5 $\pm$ 0.13 a
40pre-Nopost	7.13 $\pm$ 0.45 a	10.07 $\pm$ 0.31 a
Nopre	6.64 $\pm$ 0.69 $\alpha$	9.49 $\pm$ 0.68 $\alpha$
20pre	6.63 $\pm$ 0.51 $\alpha$	9.78 $\pm$ 0.85 $\alpha$
40pre	6.62 $\pm$ 0.86 $\alpha$	9.55 $\pm$ 0.66 $\alpha$
Nopost	7.06 $\pm$ 0.31 B	9.44 $\pm$ 1.05 A
4.5post	6.89 $\pm$ 0.64 B	9.32 $\pm$ 0.46 A
9post	5.93 $\pm$ 0.33 A	10.06 $\pm$ 0.3 A
P-valores		
pre x post	0.841	0.1702
pre	0.9974	0.6162
post	<b>0.0007</b>	0.0556

<sup>a</sup> Media (%)  $\pm$  EE. Letras romanas minúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre tratamientos (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Letras romanas mayúsculas en la misma columna indican diferencia significativa entre vinos distinta dosis de MOx post-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ). Diferentes letras griegas indican diferencia significativa entre tratamientos con distinta dosis de MOX pre-FML (Test LSD Fisher  $p < 0.05$ ).

## 5.7. Referencias

- Asenstorfer, R. E., Y. Hayasaka y G. P. Jones. "Isolation and structures of oligomeric wine pigments by bisulfite-mediated ion-exchange chromatography". En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49.12 (2001), págs. 5957-5963. ISSN: 00218561.
- Atanasova, V. y col. "Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making". En: *Analytica Chimica Acta* 458.1 (2002), págs. 15-27. ISSN: 00032670.
- Baranowski, E. y C. Nagel. "Kinetics of malvidin-3-glucoside condensation in wine model solutions". En: *J. Food Sci* 38 (1983), págs. 932-936.
- Blanco-Vega, D., S. Gomez-Alonso e I. Hermosin-Gutierrez. "Identification, content and distribution of anthocyanins and low molecular weight anthocyanin-derived pigments in Spanish commercial red wines". En: *Food chemistry* 158 (2014), págs. 449-458.
- Cano López, M. y col. "Oak barrel maturation vs. micro-oxygenation: Effect on the formation of anthocyanin-derived pigments and wine colour". En: *Food chemistry* 119.1 (2010), págs. 191-195.
- Casassa, F. L. y col. "Combined effect of prefermentative cold soak and SO<sub>2</sub> additions in Barbera D'Asti and Malbec wines: Anthocyanin composition, chromatic and sensory properties". En: *LWT - Food Science and Technology* 66.September (2016), págs. 134-142. ISSN: 00236438.
- Cejudo-Bastante, M. J., I. Hermosin-Gutierrez y M. S. Pérez-Coello. "Improvement of Cencibel red wines by oxygen addition after malolactic fermentation: Study on color-related phenolics, volatile composition, and sensory characteristics". En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60.23 (2012), págs. 5962-5973.
- Cejudo-Bastante, M. J., I. Hermosín-Gutierrez y M. S. Pérez-Coello. "Micro-oxygenation and oak chip treatments of red wines: Effects on colour-related

- phenolics, volatile composition and sensory characteristics. Part II: Merlot wines”. En: *Food chemistry* 124.3 (2011b), págs. 738-748.
- Cejudo-Bastante, M. J., I. Hermosín-Gutiérrez y M. S. Pérez-Coello. “Micro-oxygenation and oak chip treatments of red wines: Effects on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics. Part I: Petit Verdot wines”. En: *Food Chemistry* 124.3 (2011c), págs. 727-737. ISSN: 0308-8146.
- Cejudo-Bastante, M. J., M. S. Pérez-Coello e I. Hermosín-Gutiérrez. “Effect of wine micro-oxygenation treatment and storage period on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics”. En: *LWT - Food Science and Technology* 44.4 (2011a), págs. 866-874. ISSN: 00236438.
- Danilewicz, J. “Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: Central role of iron and copper”. En: *American Journal of Enology and* 54.2 (2003), págs. 73-85.
- Day, M. P. y col. “Use and impact of oxygen during winemaking”. En: *Australian Journal of Grape and Wine Research* 21 (2015), págs. 693-704. ISSN: 17550238.
- De Freitas, V. y N. Mateus. “Formation of pyranoanthocyanins in red wines: A new and diverse class of anthocyanin derivatives”. En: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 401.5 (2011), págs. 1467-1477. ISSN: 16182642.
- De Mendiburu, F. *agricolae: Statistical Procedures for Agricultural Research*. 2016.
- Gambutì, A. y col. “Sulfur dioxide and glutathione alter the outcome of micro-oxygenation”. En: *American Journal of Enology and Viticulture* 66.4 (2015), págs. 411-423. ISSN: 00029254.
- He, J. y col. “Spectral features and stability of oligomeric pyranoanthocyanin-flavanol pigments isolated from red wines”. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58.16 (2010), págs. 9249-9258. ISSN: 00218561.
- He, J. y col. “Isolation and structural characterization of new anthocyanin-derived yellow pigments in aged red wines”. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54.25 (2006), págs. 9598-9603.

- Ji, J. y col. “Yeasts induce acetaldehyde production in wine micro-oxygenation treatments”. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 68.51 (2020), págs. 15216-15227.
- Kontoudakis, N. y col. “Influence of wine pH on changes in color and polyphenol composition induced by micro-oxygenation”. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59.5 (2011), págs. 1974-1984.
- Mateus, N. y col. “Identification of anthocyanin-flavanol pigments in red wines by NMR and mass spectrometry”. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50.7 (2002), págs. 2110-2116.
- Mazza, G. y F. Francis. “Anthocyanins in grapes and grape products”. En: *Critical Reviews in Food Science & Nutrition* 35.4 (1995), págs. 341-371.
- Pechamat, L. y col. “Occurrence and formation kinetics of pyranomalvidin-procyanidin dimer pigment in Merlot red wine: Impact of acidity and oxygen concentrations”. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62.7 (2014), págs. 1701-1705.
- Pérez-Magariño, S. y col. “Colour stabilization of red wines by microoxygenation treatment before malolactic fermentation”. En: *Food Chemistry* 101.3 (2006), págs. 881-893. ISSN: 03088146.
- Quaglieri, C. y col. “Updated knowledge about pyranoanthocyanins: Impact of oxygen on their contents, and contribution in the winemaking process to overall wine color”. En: *Trends in Food Science & Technology* 67 (2017), págs. 139-149.
- R core Team. “R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.” En: (2015).
- Remy, S. y col. “First confirmation in red wine of products resulting from direct anthocyanin–tannin reactions”. En: *Journal of the Science of Food and Agriculture* 80.6 (2000), págs. 745-751.
- Ribéreau-Gayon, J. y E. Peynaud. *Formations et précipitations de colloïdes dans les vins rouges*. Impr. alençonnaise, 1935.

- Ribéreau-Gayon, P. y col. *Handbook of Enology, The Chemistry of Wine: Stabilization and Treatments: Second Edition*. 2006. ISBN: 9780470010396.
- Es-Safi, N.-E. y col. “Studies on the acetaldehyde-induced condensation of (-)-epicatechin and malvidin 3-O-glucoside in a model solution system”. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47.5 (1999), págs. 2096-2102.
- Schwarz, M. y col. “Vitisin A content in Chilean wines from *Vitis vinifera* cv. Cabernet Sauvignon and contribution to the color of aged red wines”. En: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51.21 (2003), págs. 6261-6267.
- Singleton, V. “Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: observations and practical implications”. En: *American Journal of Enology and Viticulture* 38.1 (1987), págs. 69-77.
- Somers, T. “The polymeric nature of wine pigments”. En: *Phytochemistry* 10.9 (1971), págs. 2175-2186.
- “Wine tannins— isolation of condensed flavonoid pigments by gel-filtration”. En: *Nature* 209 (1966), págs. 368-370.
- Tang, K. y col. “The Importance of Monomeric Anthocyanins in the Definition of Wine Colour Properties”. En: 38.1 (2017), págs. 1-10.
- Timberlake, C. y P. Bridle. “Interactions between anthocyanins, phenolic compounds, and acetaldehyde and their significance in red wines”. En: *American Journal of Enology and Viticulture* 27.3 (1976), págs. 97-105.
- Vivar-Quintana, A. M., C. Santos-Buelga y J. C. Rivas-Gonzalo. “Anthocyanin-derived pigments and colour of red wines”. En: *Analytica Chimica Acta* 458.1 (2002), págs. 147-155. ISSN: 00032670.
- Wehrens, R. y B. Mevik. *The pls package: principal component and partial least squares regression in R*. 2007.
- Wickham, H. y col. *ggplot2: Create elegant data visualisations using the grammar of graphics*. Springer-Verlag New York, 2018.

Zhang, X.-K. y col. “Targeted metabolomics of anthocyanin derivatives during prolonged wine aging: Evolution, color contribution and aging prediction”. En: *Food Chemistry* 339 (2021), pág. 127795.

# Capítulo 6

## Discusión y conclusión general

### 6.1. Cabernet sauvignon Oakville 2013

Para el caso de los vinos de Oakville 2013, no se observó ningún incremento en los niveles de ACH de acuerdo a lo citado por Carlton y col. (2007). Por otro lado, se observó una disminución en los niveles de  $\text{SO}_2$  para todos los tratamientos. La disminución fue más marcada, a partir del día 40, para los tratamiento 40pre-4.5post y 40pre-9post (figura 2.4 A). Estos tratamientos se diferenciaron de aquellos que no recibieron MOX pre-FML. Durante la post-FML MOX (tabla 2.7 A) ,el único tratamiento que incrementó los niveles de DO fue el 40pre-9post que alcanzó valores cercanos a los  $500 \mu/\text{L}$ . El resto de los tratamientos tuvo valores menores a  $100 \mu/\text{L}$ . En cuanto a la composición fenólica, al final de la post-FML MOX, en general las diferencias se debieron al efecto de la MOX pre-FML. Se observó una diferencia en fenoles totales, siendo los vinos que recibieron 40pre los que menos fenoles totales obtuvieron, lo que indicaría una precipitación por excesiva polimerización. A los 6 meses de botella las diferencias se debieron a un efecto de interacción entre ambos momentos de aplicación de la MOX. Hubo diferencias en pigmentos poliméricos cortos y largos siendo los tratamientos que recibieron pre-FML y 4.5post los que más intensidad de estos parámetros tuvieron. Posiblemente en los vinos que

recibieron 9post hubo precipitación por exceso de polimerización. En cuanto a los fenoles medidos por HPLC hubo diferencias en pigmentos poliméricos y taninos poliméricos siendo los vinos que recibieron 40pre los que más intensidad obtuvieron. A los 6 meses de botella, hubieron diferencias entre los distintos tratamientos en claridad ( $L^*$ ). No hubo interacción entre los efectos de la MOX pre-FML y post-FML y las diferencias sólo se debieron al efecto de la post-FML MOX. Los vinos que tuvieron una dosis de Nopre-4.5post y Nopre-9post son los que tuvieron los mayores niveles de este parámetro.

## 6.2. Cabernet sauvignon Drummond 2014

En cuanto a la composición fenólica, hubo diferencias en fenoles totales, antocianinas, PPC, PPL, PPC+PPL y taninos. Las diferencias en las variables fenoles totales y taninos se debieron a un efecto de interacción entre la MOX pre-FML y post-FML. El Tratamiento 40pre-9post fue el que menos fenoles totales tuvo diferenciándose del vino control, lo que puede haber indicado un exceso de polimerización y posterior precipitación. Las diferencias en las demás variables se debieron al efecto de la MOX post-FML. Los vinos 9post y 4.5post son los que tuvieron menor nivel de antocianinas, mayor nivel de PPC, PPL y PPC+PPL. En el caso de los vinos de Drummond sólo se midieron las antocianinas por HPLC (tabla 4.4) A los 6 meses de botella sólo hubieron diferencias en antocianinas glicosiladas y acetiladas. Dichas diferencias se debieron al efecto de la post-FML. Los vinos 9post y 4.5post son los que menos nivel de estas antocianinas tuvieron. Hubieron diferencias significativas a los 6 meses de botella (tabla 4.2) debido a la MOX post-FML en todos los parámetros CIELab. Los vinos que no recibieron post-FML MOX se diferenciaron de los vinos 9post. En cuanto a los PDA, sólo hubieron diferencias debido al efecto de la post-FML MOX. Hubieron diferencias en las uniones directas, los pinotines y las vitisinas A. En el experimento de Drummond la FML comenzó espontáneamente, por lo que el efecto de la pre-FML

MOX no fue muy marcado. Teniendo en cuenta esto, los pigmentos en los cuales hubo diferencia son los mismos que en el Cabernet Sauvignon 2014 de Oakville cuando no se aplicó pre-FML MOX. Para el caso de los vinos de Drummond, en los pinotines y vitisinas A, ningún tratamiento se diferenció del control. En el caso de las uniones directas, estas disminuyeron cuando se aplicó la dosis más alta de 9 mg O<sub>2</sub> /L/mes. Las diferencias con los vinos de Oakville 2014 posiblemente se deban al exceso de polimerización y posterior precipitación que experimentaron los vinos de Drummond.

### **6.3. Cabernet Sauvignon Oakville 2014**

A los 6 meses de botella no hubo diferencias significativa en los niveles de ACH. Un estudio reciente (Ji y col. 2020) mostró que la producción de acetaldehído estaría ligado a las levaduras y que el incremento de ACH durante la MOX solo se produciría si el vino no fue filtrado de manera esterilizante. En nuestra investigación, los vinos fueron filtrados, una vez que finalizó la FML. En concordancia con Ji y col. (2020), no se encontró incremento en los niveles de ACH. A pesar de esto, hubo una tendencia de incremento de los niveles de ACH en los vinos que recibieron la pre FML-MOX. Se observó una diferencia marginal ( $p < 0.1$ ) en las mediciones de ACH a los 30 y 120 días. Sin embargo, el incremento no llegó a los niveles alcanzados en otras publicaciones (Gambutu y col. 2015; Han y col. 2017; Ji y col. 2020). Si observamos la evolución del SO<sub>2</sub>, desde el día 54 al 103, una reducción significativa del SO<sub>2</sub> fue encontrada en el tratamiento 20pre-9post. Esta reducción en los niveles de SO<sub>2</sub> es consistente con otros trabajos publicados (Fell y col. 2007; Tao y col. 2007). En la post-FML MOX, la falta de incremento de OD en todos los tratamiento salvo en aquellos que tuvieron la máxima dosis pre and post-MLF MOX se opone a otros trabajos publicados (Durner y col. 2010; Laurie y col. 2008). Recientemente, Han y col. (2017) encontró que el OD se incrementaba en vinos que fueron previamente filtrados pero no en aquellos sin filtrar debido

a que el oxígeno era consumido por las levaduras. Este último trabajo también contradice nuestro resultado ya que, para nuestra sorpresa, a pesar de que los vinos estaban filtrados, no se observaron incrementos en el OD, salvo en los vinos que recibieron la mayor dosis de MOX pre-FML y post-FML. Esto indicaría que el consumo de oxígeno fue químico y no metabólico. En cuanto a las características cromáticas a los 6 meses de botella se encontraron diferencias en  $L^*$ , componente de color amarillo ( $b^*$ ) y tonalidad  $h_{ab}$ . En el caso de la claridad, hubo un efecto del factor post-FML, aumentando su nivel en los vinos que tuvieron 9post. En el caso del componente de color amarillo ( $b^*$ ) y la tonalidad  $h_{ab}$  hubo un efecto de interacción entre ambos factores siendo el vino 20pre-9post el que más nivel de estos parámetros tuvo. En cuanto a la composición fenólica, hubieron diferencias en antocianinas debido a los efectos de MOX pre-FML y post-FML. Los vinos que tuvieron 20pre y 9post son los que menos nivel de antocianinas. En FNT los vinos 9post son los que menos tuvieron debido sólo al efecto de la MOX post-FML. Con respecto a los fenoles monoméricos y poliméricos, a los 6 meses de botella hubo diferencias significativas en flavonoles, en los tres tipos de antocianos y en fenoles poliméricos. Hubo una interacción significativa de los dos momentos de aplicación de la MOX en todos los grupos de PDA. Los vinos que recibieron MOX pre-FML tuvieron mayor nivel de ACH (figura 2.4). Como consecuencia en estos vinos se vio favorecida la formación de vitisinas B (en las cuales interviene el ACH) en detrimento de las vitisinas A, los pinotines y las uniones directas, los cuales se formaron en menor proporción. También se vieron favorecidas las uniones Antocianina-tanino con puente etilo, aunque las diferencias parecerían no seguir un patrón claro. Dentro de este grupo de vinos, el que más porcentaje de este tipo de uniones tuvo fue el tratamiento 20pre-4.5post, diferenciándose del tratamiento 20pre-9post que fue el que menos tuvo. Los flavanil-piranoantocianos fueron mayores en todos los vinos que recibieron MOX pre-FML. El tratamiento 20pre-9post fue el que tuvo mayor nivel de este compuesto. Este resultado concuerda con Pechamat y col. (2014) que demostró que, para un mismo pH, la cantidad de

flavanil-piranoantocianos está correlacionado con el nivel de oxígeno. Por otro lado ha sido propuesto que elevadas concentraciones de ACH debidas a la exposición del  $O_2$ , favorecen la formación de estos compuestos (Atanasova y col. 2002). También ha sido reportado que los vinos Cabernet Sauvignon tienen una gran concentración de este tipo de compuestos (Blanco-Vega y col. 2014).

## 6.4. Conclusión

En el presente proyecto se trabajó con vinos Cabernet Sauvignon de dos vendimias de Oakville, California, USA y una vendimia de Drummond, Luján de Cuyo, Argentina en vinos Cabernet Sauvignon. Se aplicó MOX pre-FML y post-FML en sus distintas combinaciones y en distintas dosis. Se midió a evolución de ACH,  $SO_2$ , OD, composición fenólica, características cromáticas y pigmentos derivados de antocianos. En general, el comportamiento fue distinto para los tres vendimias. En términos generales, no se encontró aumento de ACH, sólo se encontró un aumento marginal en una de las vendimias. Hubo una disminución del  $SO_2$  durante la MOX post-FML. Aquellos vinos que recibieron las mayores dosis pre-FML y post-FML fueron los que más disminución tuvieron. El OD aumentó durante la MOX pre-FML en los vinos microoxigenados. Durante la post-FML MOX hubo un gran incremento del OD sólo en aquellos vinos que recibieron pre-FML y post-MFL en las mayores dosis, en el resto de los tratamientos no hubo ningún incremento. Estos resultados de la evolución del OD no fueron los esperados e indican que podrían haber más factores interactuando. La composición fenólica y perfil fenólico de los vinos también fue distinta en los distintos experimentos. En los vinos de Oakville 2013, hubo excesiva polimerización con la consecuente pérdida de fenoles durante la MOX. En el caso de los vinos de Drummond, las pérdidas se produjeron durante el tiempo en botella. En todas las vendimias hubo una disminución notable de antocianinas en los vinos microoxigenados En los vinos de Oakville, a los 6 meses de botella, la claridad ( $L^*$ ) fue mayor para

los vinos con MOX. En el caso de los vinos de Drummond los vinos con MOX fueron los que menos claridad tuvieron, posiblemente debido a un exceso de polimerización y posterior precipitación. En todos los casos fue significativo el efecto de la MOX post-FML, no existiendo interacción entre los momentos de aplicación de la MOX para la claridad. Con respecto a la tonalidad  $H^*_{ab}$  en los vinos de la vendimia 2014 de Oakville el tratamiento 20pre-9post fue el que mas tonalidad tuvo existiendo interacción entre ambos factores. Mientras que para los vinos de Drummond, los vinos que recibieron 9post fueron los que tuvieron menos tonalidad . La saturación  $C^*_{ab}$  fue mayor en el vino control para el caso de los vinos de Drummond. Las diferencias de color CIELab de los vinos estuvieron explicadas en todos los casos por la claridad. Esto es importante debido a que, como se comentó anteriormente, las diferencias en la claridad se debieron sólo al efecto de la MOX post-FML. Estos resultados indicarían, que si los enólogos desean diferencias de color perceptibles por el ojo humano, deberían trabajar con la MOX post-FML. En cuanto a los pigmentos derivados de antocianos se observó una formación diferencial de pigmentos de acuerdo al momento en que se realizó la MOX. Cuando hubo MOX pre-FML, se vieron favorecido la formación de vitisinas B, uniones con puente etilo y flavanil-piranoantocinas mientras que en aquellos vinos que sólo recibieron post-FML MOX se vieron favorecidas las uniones directas, las vitisinas A y los pinotines. El comportamiento fue muy distinto entre Oakville y Drummond debido a que en Drummond, no hubo un efecto marcado de la MOX pre-FML y por otro lado hubo exceso de polimerización. En los vinos de Oakville hubo un efecto de la interacción entre la MOX pre-FML y la post-FML, mientras que en Drummond sólo hubo efecto post-FML. Al intentar explicar el color de los vinos con los PDA también fue diferente para el caso de los vinos de Oakville y de Drummond. cuando los vinos recibieron MOX pre-FML y post-FML, la tonalidad del vino fue explicado por los compuestos vinculados al ACH (vitisinas B y flavanil-piranoantocianos) aunque no participaron las uniones con puente etilo. En el caso del Cabernet Sauvignon de Drummond que no hubo tantas diferencias

por la excesiva pomimerización, todos los parámetros CIELab son explicados por los antocianos monómeros, uniones directas y vitisinas A. El comportamiento diferencial de los vinos en los 3 experimentos, a pesar de que las condiciones fueron bastantes similares hacen suponer que hay más factores interactuando que aún son desconocidos. Más investigaciones combinando MOX pre-FML y post-FML en vinos de distintas variedades con y sin filtrar deberían ser realizados.