



UNIVERSIDAD DE MURCIA

FACULTAD DE VETERINARIA

**COMPOSICIÓN QUÍMICA Y PERFIL
SENSORIAL DE VINOS DE CRIANZA DE
LA D.O. JUMILLA**

PEDRO RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ

2011



UNIVERSIDAD DE MURCIA

FACULTAD DE VETERINARIA

**COMPOSICIÓN QUÍMICA Y PERFIL
SENSORIAL DE VINOS DE CRIANZA DE
LA D.O. JUMILLA**

Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor
por la Universidad de Murcia.

Pedro Rodríguez Rodríguez, 2011



D^a. **MARIA DEL CARMEN MARTÍNEZ GRACIÁ**, Profesora Titular de Universidad del Área de Nutrición y Bromatología y Directora del Departamento de Tecnología de Alimentos, Nutrición y Bromatología, INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada “**COMPOSICIÓN QUÍMICA Y PERFIL SENSORIAL DE VINOS DE CRIANZA DE LA D.O. JUMILLA**” ha sido realizada por D. Pedro Rodríguez Rodríguez, bajo la dirección y supervisión de la Dra. Encarna Gómez Plaza, en este Departamento y que el Departamento ha dado su conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado.

En Murcia, a 1 de Diciembre de 2010

Fdo. Maria del Carmen Martínez Graciá



D^a. **ENCARNA GÓMEZ PLAZA**, Catedrática de Universidad del Área de Tecnología de Alimentos, INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada “**COMPOSICIÓN QUÍMICA Y PERFIL SENSORIAL DE VINOS DE CRIANZA DE LA D.O. JUMILLA**” ha sido realizada por D. Pedro Rodríguez Rodríguez, bajo mi inmediata dirección y supervisión en el Departamento de Tecnología de Alimentos, Nutrición y Bromatología, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia

En Murcia, a 1 de Diciembre de 2010

Fdo. Encarna Gómez Plaza

La realización de este trabajo ha tenido lugar, en parte, en el marco de una beca asociada a la realización de proyectos de I+D, vinculada al Proyecto de Investigación: "LA NUEVA GENERACIÓN DE VINOS DE JUMILLA: OPTIMIZACIÓN DE LA ELABORACIÓN Y CRIANZA", financiado por Finca Omblancas-C.D.T.I.

AGRADECIMIENTOS.

En primer lugar quiero expresar mi agradecimiento a mi directora de tesis, la Dra Encarna Gómez Plaza, Catedrática del Departamento de Tecnología de los Alimentos, Nutrición y Bromatología, por su dedicación y orientación en la realización de esta Tesis.

Nuevamente, a la Dra Encarna Gómez Plaza, por ser un claro ejemplo de perseverancia, trabajo y rigurosidad digno de admirar.

Al Dr José María López Roca, Catedrático del Departamento de Tecnología de los Alimentos, Nutrición y Bromatología, padre del grupo, por su contribución a iniciarme en este apasionado mundo y por el apoyo y su preocupación por todos los componentes del grupo.

Del mismo modo, el desarrollo de este trabajo no hubiera sido posible sin la colaboración de la empresa "Finca Omblancas" de Jumilla, por la cesión de vino e instalaciones. Quiero agradecer a todos mis compañeros de la bodega por haberme dedicado su tiempo y enseñarme el verdadero trabajo desarrollado en una bodega, y como no, después de un interminable día de duro trabajo, el disfrute de un buen momento y el "descube del 21".

También quiero dar las gracias a mis compañeros de departamento: Anita, Belen, Inma, Marta, Naiara, Yolanda, Rafa, Alberto, a todos los integrantes del grupo de Sancho y José María Ros, a Antonio y Carmen, por haberme dedicado gustosamente su tiempo, ayudado cuando lo necesitaba y por haberme soportado durante este tiempo, contribuyendo a crear un gran ambiente de compañerismo y trabajo. No me quiero olvidar de Amparo y María José, ya que sin su ayuda hubiese sido difícil realizar el interminable sensorial del vino y a todos los catadores a los que martiricé con tanta cata.

A mis amigos del pueblo, en especial a Cristóbal por ser una persona a la cual admiro y respeto con la que he pasado unos momentos inolvidables y espero seguir haciéndolo por muchos años.

A mis compañeros y amigos de carrera por haber contribuido a que estos años pasen sin apenas darme cuenta, especialmente a César, una persona paciente y risueña que siempre está ahí, gracias por todo.

Gracias a mis padres, Domingo y Francisca, mis hermanos, María y Francisco, mis sobrinas y cuñado: Celia, Lucía y Carlos y a mi nueva familia: Tania, José Ignacio, Paki, Guillermo, Joaquín, Rosi, Alba, Ana y Antonia por vuestro apoyo y esfuerzo incondicional, sin el cual no habría podido emprender este largo y fructuoso camino. A toda mi familia, especialmente a mi abuela María, por ser un icono de la lucha, sacrificio y entrega por los suyos.

A Tania, por ser un gran apoyo y soporte en los momentos más duros, por ayudarme a descubrirme a mí mismo y sobre todo por quererme tanto.

Y a todos aquellos que de alguna manera han colaborado en la realización de este proyecto.

Quiero dedicar este trabajo y mostrar mi inmensa gratitud a las personas que más quiero:

A mis padres, sin vuestro amor y sacrificio nada hubiera sido posible.

A mis hermanos, ejemplos de nobleza y fortaleza, por vuestro apoyo.

A Tania, simplemente, TE QUIERO.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

I.1 ANTECEDENTES.	3
I.2 OBJETIVOS.	5

CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN

II.1 LA D.O. JUMILLA	9
II.1.1. Superficie de viñedo inscrita en la D.O. Jumilla.	11
II.1.2. Variedades permitidas.	11
II.1.3. Producción en la D.O. Jumilla.	13
II.2 LOS SISTEMAS DE CRIANZA DE LOS VINOS	14
II.2.1. Antecedentes históricos de la crianza en barricas de madera.	16
II.2.2. La crianza en barricas de roble.	18
II.2.2.1. <i>Fabricación de las barricas.</i>	24
II.2.2.2. <i>Principales fenómenos que ocurren durante el envejecimiento del vino en barricas de roble.</i>	28
II.2.2.3. <i>Factores influyentes durante la crianza de vinos en barricas de roble.</i>	29
A. Origen del roble.	30
B. El volumen de la barrica.	30
C. El tipo de tostado.	32
D. La edad de la barrica.	33

CAPÍTULO 3. CARACTERÍSTICAS CROMÁTICAS DE LOS VINOS DE CRIANZA

III.1 INTRODUCCIÓN.	37
III.1.1 El color de los vinos.	37
III.1.2 Compuestos fenólicos responsables del color.	37
III.1.2.1. <i>Antocianos.</i>	37

III.1.2.2. <i>Taninos.</i>	38
III.1.2.3. <i>Equilibrio de los antocianos en el vino.</i>	39
III.1.3. Evolución del color y los compuestos fenólicos en la crianza.	42
III.1.3.1. <i>Reacciones de condensación antociano-tanino.</i>	43
A. Condensación tanino-antociano (T-A ⁺).	43
B. Condensación antociano-tanino (A ⁺ -T).	44
C. Polimerización por puente de etilo.	44
III.1.3.2. <i>Formación de nuevos pigmentos derivados de los antocianos.</i>	46
III.1.3.3. <i>Polimerización de taninos.</i>	47
A. Condensación directa (T-T).	47
B. Condensaciones mediadas por acetaldehído.	48
III.2. MATERIALES Y MÉTODOS.	49
III.2.1. Descripción del estudio.	49
III.2.1.1. <i>Variedades.</i>	49
III.2.1.2. <i>Elaboración de los vinos.</i>	52
III.2.1.3. <i>Sistema de crianza.</i>	53
III.2.2. Determinaciones generales.	57
III.2.2.1. <i>Acidez total.</i>	57
III.2.2.2. <i>pH.</i>	57
III.2.2.3. <i>Acidez volátil.</i>	58
III.2.2.4. <i>Grado alcohólico.</i>	58
III.2.1.5. <i>Determinación de sulfuroso.</i>	58
III.2.3. Medidas del color de los vinos.	59
III.2.3.1. <i>Índice de polifenoles totales (IPT).</i>	59
III.2.3.2. <i>Antocianos totales.</i>	60
III.2.3.3. <i>Intensidad de color y tono.</i>	60
III.2.3.4. <i>Taninos totales.</i>	61
III.2.3.5. <i>Color de los pigmentos poliméricos.</i>	62
III.2.4. Determinación de compuestos fenólicos en los vinos.	62
III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	64

III.3.1. Evolución de los principales parámetros cromáticos durante la crianza de los vinos elaborados.	64
III.3.2. Factores influyentes en las características cromáticas de los vinos durante la crianza.	69
<i>III.3.2.1. Influencia del volumen de la barrica de roble.</i>	69
III.3.2.1.1. Vinos de Monastrell.	69
III.3.2.1.2. Vinos de Cabernet Sauvignon.	75
III.3.2.1.3. Vinos de Petit Verdot.	79
<i>III.3.2.2. Influencia del origen de la madera de la barrica de roble.</i>	81
III.3.2.2.1. Vinos de Cabernet Sauvignon.	81
III.3.2.2.2. Vinos de Petit Verdot.	86
<i>III.3.2.3. Influencia de la tonelería seleccionada para el envejecimiento.</i>	91
III.3.2.3.1. Vinos de Cabernet Sauvignon.	91
III.3.2.3.2. Vinos de Petit Verdot.	93
<i>III.3.2.4. Influencia del tostado de la madera de la barrica de roble.</i>	99
III.3.2.4.1. Vinos de Monastrell.	99
III.3.2.4.2. Vinos de Cabernet Sauvignon.	104
III.3.2.4.3. Vinos de Petit Verdot.	107

CAPÍTULO 4. CARACTERÍSTICAS AROMÁTICAS DE LOS VINOS DE CRIANZA

IV.1 INTRODUCCIÓN	113
IV.1.1. Los componentes aromáticos aportados por la barrica.	113
<i>Lactonas</i>	113
<i>Vanillina</i>	115
<i>Guayacol y 4-metilguayacol</i>	117
<i>Derivados furánicos</i>	117
<i>4-Etilfenol y 4-etilguayacol</i>	118
IV.2. MATERIALES Y MÉTODOS.	120
IV.2.1. Descripción de los tipos de barricas utilizadas.	120

IV.2.2. Determinación analítica de los compuestos aromáticos.	120
<i>IV.2.2.1. Extracción de compuestos volátiles.</i>	121
<i>IV.2.2.2. Análisis cromatográfico y cuantificación de compuestos volátiles.</i>	121
IV.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	124
IV.3.1. Características aromáticas de los vinos durante la crianza.	124
IV.3.2. Influencia del volumen de la barrica de roble.	129
<i>IV.3.2.1. Vinos de Monastrell.</i>	129
<i>IV.3.2.2. Vinos de Cabernet Sauvignon.</i>	132
<i>IV.3.2.3. Vinos de Petit Verdot.</i>	135
IV.3.3. Influencia del origen de la madera de la barrica de roble.	136
<i>IV.3.3.1. Vinos de Cabernet Sauvignon.</i>	136
<i>IV.3.3.2. Vinos de Petit Verdot.</i>	141
IV.3.4. Influencia de la tonelería seleccionada para el envejecimiento.	144
<i>IV.3.4.1. Vinos de Cabernet Sauvignon.</i>	144
<i>IV.3.4.2. Vinos de Petit Verdot.</i>	146
IV.3.5. Influencia del tostado de la madera de la barrica de roble.	148
<i>IV.3.5.1. Vinos de Monastrell.</i>	148
<i>IV3.5.2. Vinos de Cabernet Sauvignon.</i>	150
<i>IV.3.5.3. Vinos de Petit Verdot.</i>	153
IV.3.6. Influencia de las propiedades fisico-químicas de los vinos en la extracción de los compuestos aromáticos de la madera.	154

CAPÍTULO 5. LA CAPACIDAD ANTIOXIDANTE DE LOS VINOS DE CRIANZA

V.1 INTRODUCCIÓN.	163
V.1.1. Efectos saludables de los vinos.	163

V.1.2. Compuestos fenólicos y su capacidad antioxidante.	164
V.2. MATERIALES Y MÉTODOS.	168
V.2.1. Medidas de la capacidad antioxidante de los vinos.	168
V.2.1.1. <i>Determinación de compuestos fenólicos totales.</i>	168
V.2.1.2. <i>Determinación de la capacidad antioxidante total.</i>	169
V.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	171
V.3.1. Evolución de la capacidad antioxidante de los vinos durante la crianza.	171
V.3.2. Influencia de algunos parámetros cromáticos en la capacidad antioxidante de los vinos.	175
V.3.3. Influencia del volumen de la barrica de roble.	180
V.3.3.1. <i>Vinos de Monastrell.</i>	180
V.3.3.2. <i>Vinos de Cabernet Sauvignon.</i>	183
V.3.3.3. <i>Vinos de Petit Verdot.</i>	185
V.3.4. Influencia del origen de la madera de la barrica de roble.	186
V.3.4.1. <i>Vinos de Cabernet Sauvignon.</i>	186
V.3.4.2. <i>Vinos de Petit Verdot.</i>	188
V.3.5. Influencia de la tonelería seleccionada para el envejecimiento.	189
V.3.5.1. <i>Vinos de Cabernet Sauvignon.</i>	190
V.3.5.2. <i>Vinos de Petit Verdot.</i>	190
V.3.6. Influencia del tostado de la madera de la barrica de roble.	192
V.3.6.1. <i>Vinos de Monastrell.</i>	192
V.3.6.2. <i>Vinos de Cabernet Sauvignon.</i>	194
V.3.6.3. <i>Vinos de Petit Verdot.</i>	195

CAPÍTULO 6. CARACTERIZACIÓN SENSORIAL DE LOS VINOS DE CRIANZA

VI.1 INTRODUCCIÓN.	201
VI.1.1. El análisis sensorial de los vinos. La cata.	201
<i>VI.1.1.1. Reglas prácticas para la cata.</i>	201
A. Entorno.	202
B. Catador.	203
C. Servicio de los vinos.	203
<i>VI.1.1.3. Técnica de cata.</i>	204
A. Fase visual.	205
B. Fase olfativa.	207
C. Fase gustativa.	208
VI.1.2. Tipos de pruebas sensoriales.	209
<i>VI.1.2.1. Pruebas analíticas: discriminatorias y descriptivas.</i>	210
VI.2. MATERIALES Y MÉTODOS.	211
VI.2.1. El panel de cata.	211
VI.2.2. Pruebas sensoriales realizadas.	213
<i>VI.2.2.1. Catas triangulares.</i>	213
<i>VI.2.2.2. Cata descriptiva.</i>	214
VI.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	217
VI.3.1. Influencia del volumen de la barrica de roble.	217
<i>VI.3.1.1. Vinos de Monastrell.</i>	217
<i>VI.3.1.2. Vinos de Cabernet Sauvignon.</i>	221
<i>VI.3.1.3. Vinos de Petit Verdot.</i>	224
VI.3.2. Influencia del origen de la madera de la barrica de roble.	226
<i>VI.3.2.1. Vinos de Cabernet Sauvignon.</i>	226
<i>VI.3.2.2. Vinos de Petit Verdot.</i>	229
VI.3.3. Influencia de la tonelería seleccionada para el envejecimiento.	232
<i>VI.3.3.1. Vinos de Cabernet Sauvignon.</i>	232
<i>VI.3.3.2. Vinos de Petit Verdot.</i>	234

VI.3.4. Influencia del tostado de la madera de la barrica de roble.	237
<i>VI.3.4.1. Vinos de Monastrell.</i>	237
<i>VI.3.4.2. Vinos de Cabernet Sauvignon.</i>	240
<i>VI.3.4.3. Vinos de Petit Verdot.</i>	243

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

CAPÍTULO 8. BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS MÁS UTILIZADAS

A-etil-T: compuestos unidos por puente de etilo (mg/L).

AM: antocianos monoméricos (mg/L).

AP: antocianos poliméricos (mg/L).

A-T: aductos directos entre antocianos y taninos (mg/L).

AT: antocianos totales (mg/L).

ATot: antocianos totales (mg/L).

CFT: compuestos fenólicos totales determinados mediante Folin-Ciocalteu (expresados como mg/L de ácido gálico).

CL: cis-whiskylactona ($\mu\text{g/L}$).

CS: vinos de Cabernet Sauvignon.

EE: roble de Europa del Este.

F: furfural ($\mu\text{g/L}$).

FR: roble francés.

G: guayacol ($\mu\text{g/L}$).

IC: intensidad de color.

IPT: índice de polifenoles totales

M: tostado medio.

M+: tostado medio plus.

MF: 5-metilfurfural($\mu\text{g/L}$).

MG: 4-metilguayacol ($\mu\text{g/L}$).

MON: vinos de Monastrell.

POL: pico polimérico (mg/L).

PV: vinos de Petit Verdot.

SM: barricas de la tonelería Seguin Moreau.

SR: tostado especial para vino tinto.

TA: barricas de la tonelería Taransaud.

TEAC: actividad antioxidante total expresada como equivalentes de Trolox (mM).

TL: trans-whiskylactona ($\mu\text{g/L}$).

TT: taninos totales (mg/L).

US: roble americano.

V: vanillina ($\mu\text{g/L}$).

$\Sigma\text{FP}+\text{VP}$: sumatorio de flavanil y vinilpiranoantocianos (mg/L).

$\Sigma\text{Vit A}$: sumatorio de compuestos tipo Vitisina A (mg/L).

$\Sigma\text{Vit B}$: sumatorio de compuestos tipo Vitisina B (mg/L).

1. ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

I.1. ANTECEDENTES.

En la Región de Murcia se encuentra un sector vinícola que cuenta con unas 54.000 Ha de cultivo, distribuidas principalmente en tres Denominaciones de Origen (Jumilla, Yecla y Bullas) y en dos áreas de vinos de la tierra (Abanilla y Campo de Cartagena). En el mapa varietal de la Región, la variedad Monastrell supone más del 85% de la superficie vitícola, lo que da lugar a una gran producción de vinos monovarietales de Monastrell.



Figura I.1. Localización de las D.O. y vinos de la Tierra de la Región de Murcia.

Tradicionalmente, los vinos elaborados en Murcia se destinaban para satisfacer la demanda de vinos de granel y vinos de mesa. Actualmente la tendencia del mercado ha cambiado mucho, pasando de consumir grandes cantidades de vino de calidad media-baja, a consumir vinos de media, alta y muy alta calidad. Esta tendencia ha obligado a las bodegas a elaborar vinos que cumplan los requisitos exigidos por el mercado.

Esta mejora de la calidad se puede conseguir de distintas maneras, entre las que se pueden mencionar: uva de partida de alta calidad, procesos de producción modernos y optimización de la técnica de crianza en barricas de roble de los vinos elaborados, siendo ésta última una de las formas más determinantes para la consecución de un vino propio, personalizado y diferente al resto de productos del mercado.

Las principales diferencias que genera la crianza del vino en barricas de roble se podrían resumir en dos aspectos globales. En primera instancia, se consigue un vino más complejo aromáticamente, gracias a la aportación de compuestos propios de la madera, y por otro lado, se consigue una estabilización del color de los vinos gracias a reacciones de polimerización y condensación de compuestos polifenólicos catalizadas por el oxígeno que difunde a través de los poros de la madera. La extensión de estas reacciones depende de algunas características de las barricas de roble como son el tamaño, el origen del roble con el que se fabrican, el grado de tostado de la madera, las prácticas propias de cada tonelería y el número de usos que tenga la barrica. Tras su paso por barrica, el vino continúa con un proceso de crianza reductiva que se lleva a cabo en botella, lo que terminará de perfilar las características cromáticas y organolépticas del vino de crianza. La elección del tipo de barrica donde harán los vinos la crianza se ha convertido en un factor muy importante en una bodega a la hora de obtener vinos de elevada calidad y con un precio competitivo, que permita a las bodegas promocionar un producto con su propio sello de identidad.

Desde un punto de vista enológico, la principal dificultad que ha presentado tradicionalmente la variedad Monastrell es la rápida evolución de sus vinos, lo que ha supuesto un problema cuando se quieren obtener vinos de crianza y calidad. Esta dificultad no sólo es debida al factor variedad, sino también a otros factores como el clima, el suelo, las técnicas de elaboración y crianza de cada zona. Por esta razón, en la Región de Murcia se han ido implantando otras variedades para completar los vinos obtenidos a base de Monastrell. Entre las

variedades implantadas podrían destacar Cabernet Sauvignon, Syrah, Merlot, Tempranillo y Petit Verdot.

I.2. OBJETIVOS.

El objetivo global de este trabajo de investigación es aumentar el conocimiento acerca de la influencia del origen del roble con el que se elaboran las barricas, del volumen de las mismas, del tostado de la madera e incluso de la tonelería, en las características aromáticas, cromáticas, sensoriales y nutricionales en los vinos obtenidos a partir de la variedad Monastrell, Cabernet Sauvignon y Petit Verdot elaborados en la D.O. Jumilla.

Para lograr este objetivo se plantean los siguientes objetivos parciales:

- Determinar el efecto del volumen de barrica en el perfil aromático y cromático de vinos envejecidos de Monastrell, Petit Verdot y Cabernet Sauvignon.
- Establecer el grado de tostado de la madera de roble más apropiado para la crianza de los vinos.
- Determinar como se ven afectados los vinos por el envejecimiento en barricas con distinto origen de roble.
- Comprobar si todos estos parámetros objeto de estudio introducen diferencias significativas apreciables sensorialmente y si se correlacionan con las distintas propiedades físico-químicas y químicas determinadas anteriormente.
- Determinar como afecta el tipo de barrica y la duración de la crianza de los vinos objeto de estudio en la capacidad antioxidante de los mismos.

2. INTRODUCCIÓN

II.1. LA D.O. JUMILLA.

La Denominación de Origen Jumilla posee una tradición vinícola importante desde hace muchos siglos. Ya desde la época romana, la vid era cultivada en este territorio. Pero fue a mediados del siglo XIX, cuando la plaga de la filoxera castigó amplios territorios europeos, sobre todo Francia, cuando se produjo el despegue espectacular de la economía vitícola jumillana, con el aumento de las plantaciones de vid y un incremento significativo de las exportaciones de mosto al país vecino, lo que enriqueció al sector agrario local.

Jumilla es una de las Denominaciones de Origen más antiguas de España, con reglamentación desde 1.966. Desde principios del siglo XX funciona la Estación Enológica (hoy Laboratorio Regional Agrario y Bodega Experimental), que actualmente colabora con el Consejo Regulador. Su Reglamento actual fue aprobado por Orden de 10 de Noviembre de 1.995 (el cual sustituyó al anterior aprobado por Orden de 19 de Mayo de 1.975) y modificado por Orden de 18 de Abril de 2.001.

La Denominación de Origen Jumilla está situada en el Sureste español, a una altitud entre 300-700 metros. Es una zona caracterizada por amplios valles y planicies, marcados por montañas, zona de transición entre el litoral levantino del Mediterráneo y la meseta castellano-manchega, amparando la producción dos amplias zonas: el municipio de Jumilla, en la provincia de Murcia, en el que se encuentra la sede del Consejo Regulador y los municipios de Montealegre del Castillo, Fuenteálamo, Ontur, Hellín, Albatana y Tobarra en la provincia de Albacete.

Los suelos de esta zona son pardos, pardo calizos y calizos con costra caliza; en general se caracterizan por poseer una gran capacidad hídrica y mediana permeabilidad (lo que permite subsistir a las viñas en condiciones de sequía prolongada, aprovechando bien el agua disponible), son pobres en materia orgánica y por su estructura no permiten la propagación de la filoxera, poseen una textura franca y

franco-arenosa que les confiere una buena aireación, son de pH alto y poseen una baja salinidad.

El clima de la zona es de tipo continental (suavizado por la proximidad del Mediterráneo), con marcado carácter árido, siendo la pluviometría uno de los principales problemas climáticos, debido a la escasez de lluvias. El régimen de estas lluvias es muy irregular, presentando largos periodos de sequía, las precipitaciones se producen en su mayor parte en las estaciones de primavera y otoño, siendo el índice pluviométrico medio de 300 mm/año. Las lluvias se producen en muchas ocasiones de forma torrencial, produciendo daños en infraestructuras e incluso en cultivos y cosechas, dependiendo de la época del año en que se produzcan.

En cuanto a las temperaturas, posee unas medias anuales relativamente elevadas, de 16°C, siendo las diferencias de temperaturas entre las máximas (en verano hasta 45°C) y las mínimas (en invierno con temperaturas bajo 0°C) grandes. El periodo de heladas tiene lugar normalmente entre los meses de noviembre a marzo y excepcionalmente pueden ocurrir en abril u octubre; posee una media de horas de insolación al año de 3.000 horas.

La vid es el cultivo principal de la zona desde tiempos ancestrales y aquí, la variedad Monastrell encuentra el perfecto hábitat para su desarrollo. Las características edafoclimáticas contribuyen a que la uva desarrolle sus máximas características de color y sabor.

La Denominación de Origen Jumilla posee más de 30.000 Has. de viñedo, de las cuales el 45% se encuentran situadas en el municipio de Jumilla, agrupando a más de 3.000 viticultores. Posee 44 bodegas inscritas; de éstas alrededor del 80% comercializan vino embotellado, encontrándose el 75% de estas bodegas en el municipio de Jumilla. La producción anual de uva de la denominación es de alrededor de 75 millones de Kg, calificándose como vinos amparados por la denominación anualmente unos 25 millones de litros, de los cuales se comercializan alrededor de 20 millones de litros.

II.1.1. Superficie de viñedo inscrita en la D.O. Jumilla.

La D.O. Jumilla incluye un amplio territorio abarcando una gran zona, entre la que cabría destacar:

- * Albatana: 711,46 Ha.
- * Fuenteálamo: 3.967,94 Ha.
- * Hellín: 2.021,41 Ha.
- * Jumilla: 13.222,02 Ha.
- * Montealegre: 5.086,01Ha.
- * Ontur:1.249,77 Ha.
- * Tobarra: 3.741,39 Ha.

II.1.2. Variedades permitidas.

La elaboración de los vinos protegidos se realiza con las siguientes variedades: Monastrell, Cencibel (Tempranillo), Garnacha Tintorera, Garnacha, Cabernet Sauvignon, Merlot, Syrah y Petit Verdot en tintas y con las blancas Airén, Macabeo, Chardonnay, Sauvignon blanc, Moscatel de grano menudo, Pedro Ximénez y Malvasía. De estas variedades se considera la principal la Monastrell, así de las 32.000 Has que aproximadamente posee esta denominación cerca del 85% corresponden a la variedad Monastrell. Esto viene impuesto en parte por las condiciones climáticas y orográficas de la zona, siendo esta variedad la que mejor se ha adaptado a estas condiciones áridas y soleadas.

La variedad Monastrell es una cepa de origen español, se encuentra extendida por todo el litoral mediterráneo. En España es la tercera variedad mas cultivada, representando un 8% de la superficie dedicada a la vid. La cepa es de porte erguido, con sarmientos gruesos

y cortos, con entrenudos de longitud media y poco ramificados. La hoja posee un limbo en forma pentagonal, con tres lóbulos marcados. Los racimos son pequeños o medianos, bastante compactos, nacen a partir de la tercera yema. Las bayas son esféricas y de tamaño mediano con coloración azul-negro, piel gruesa con bastante pruina y rica en antocianos, la pulpa es muy carnosa y blanda con poca cantidad de taninos. Es una variedad de gran rusticidad y elevada resistencia a la sequía, necesitando buena insolación. Posee una sensibilidad media-alta frente a mildiu y oidio, es muy resistente a la excoriosis, podredumbre gris y polilla, presentando una alta resistencia frente a la filoxera.

El cultivo del viñedo amparado por la denominación podrá llevarse a cabo bajo el régimen de cultivo extensivo (con densidades de plantación comprendidas entre 1.600 cepas/Ha máximo y 1.100 cepas/ Ha mínimo, con rendimientos máximos de 4.000 Kg/Ha en las variedades tintas y de 4.500 en las variedades blancas) y régimen de cultivo intensivo (con densidades de plantación de 3.200 cepas/Ha máximo y 1.600 cepas/Ha mínimo, con rendimientos máximos de 7.000 Kg/Ha en todas las variedades). El rendimiento máximo permitido es de 70 litros/100 Kg de uva.

Los vinos producidos y elaborados en esta zona, para tener derecho al empleo de la Denominación de Origen Jumilla, deben ser sometidos y superar un proceso de "calificación", que comienza con la comunicación del interesado al Consejo Regulador, de su intención de elaborar vinos que puedan optar a ser calificados como Denominación de Origen Jumilla, con lo que el Consejo inspeccionará en dicha bodega la calidad de las uvas a elaborar, así como el proceso de elaboración de dichas uvas. Una vez elaborados estos vinos son sometidos a controles analíticos y organolépticos, los analíticos son realizados por los laboratorios oficiales de la D.O. Jumilla y los organolépticos son realizados por el Comité de Calificación del Consejo Regulador, formado por experimentados enólogos y profesionales relacionados con el mundo del vino, los cuales mediante cata ciega determinan los vinos que son aptos para V.C.R.P.D. Jumilla.

Hay que destacar el esfuerzo de las bodegas de la D.O. por modernizarse y tecnificarse (depósitos de acero inoxidable, controles de temperatura de fermentación, prensas neumáticas, estrujadoras de rodillos, etc.), así como el esmerado cuidado del viñedo, con controles de vendimias, seguimiento de madurez, cuidado transporte de la uva, etc., contribuyendo todo esto a que los vinos que se obtienen conserven las virtudes de las variedades con que se elaboran.

II.1.3. Producción en la D.O. Jumilla.

A pesar de la alta dependencia de la producción vinícola con el clima y de las continuas restricciones por parte de la Unión Europea hacia el cultivo de la vid, la D.O. Jumilla ha sabido mantener una constante producción de vinos de calidad, alcanzando una producción bastante constante durante los últimos ocho años.

El poder mantener estas cuotas de producción de vinos de calidad indica una alta aceptación de los vinos producidos en esta región, ya que existe una gran lucha de mercado entre todos los vinos producidos a nivel nacional e internacional. Es más, gracias a los galardones obtenidos por algunas de las bodegas pertenecientes a esta Denominación de Origen, cada día los vinos obtenidos en la D.O. Jumilla adquieren mayor prestigio y han convertido a la D.O. Jumilla en una de las referencias nacionales, además de las clásicas D.O.C. Rioja y D.O. Ribera del Duero.

En la Tabla II.1 se detalla la producción en la D.O. Jumilla en los últimos nueve años. Estos datos revelan una creciente producción de vinos tintos procedentes de la D.O. Jumilla en detrimento de los vinos obtenidos de variedades blancas, posiblemente debido a las condiciones climáticas de los últimos años, las cuales han provocado elevados grados de madurez y baja acidez, lo que ha perjudicado las características de los vinos obtenidos a partir de variedades blancas.

Tabla II.1. Distribución de la producción en la D.O. Jumilla.

Campaña	Uva Tinta (Kg)	Uva Blanca (Kg)	Total (Kg)	Vino calificado (L)
2000/01	53.628.425	6.591.865	60.220.290	24.602.257
2001/02	51.109.619	6.290.349	57.399.968	23.092.552
2002/03	69.347.231	5.096.876	74.444.107	23.672.806
2003/04	70.739.980	5.165.132	75.905.112	23.503.027
2004/05	70.036.700	4.999.418	75.036.118	21.417.900
2005/06	62.494.862	2.782.540	65.277.312	23.655.224
2006/07	69.414.683	3.428.420	72.843.103	26.226.239
2007/08	85.180.238	3.783.818	88.964.056	22.473.988
2008/09	80.734.393	3.798.662	84.533.055	28.865.784

II.2. LOS SISTEMAS DE CRIANZA DE LOS VINOS.

El término crianza en enología se podría definir como el periodo comprendido entre el final de la vinificación (marcada por la finalización de las fermentaciones) y el embotellado. Su duración es muy variable según el origen, la naturaleza y la calidad del vino considerado. Debe permitir estabilizar el vino y preparar a los grandes vinos para un envejecimiento en botella más o menos largo. En este periodo se producen numerosas modificaciones de los compuestos del vino, acompañadas por una evolución del color y del sabor. Las manipulaciones del vino y la naturaleza del recipiente donde se produce la crianza tienen una incidencia muy marcada sobre esas evoluciones, ligadas a los fenómenos de oxidorreducción que se producen en el vino.

En el artículo 3b de la ley 24/2003, de 10 de julio, de la Viña y del Vino, se establecen las indicaciones relativas a las categorías de envejecimiento:

1ª. «Crianza», que podrán utilizar los vinos tranquilos de calidad producidos en regiones determinadas (v.t.c.p.r.d.) tintos con un período mínimo de envejecimiento de 24 meses, de los que al menos seis habrán permanecido en barricas de madera de roble de capacidad máxima de 330 litros; y los v.t.c.p.r.d. blancos y rosados con un período mínimo de envejecimiento de 18 meses, de los que al menos seis habrán permanecido en barricas de madera de roble de la misma capacidad máxima.

2ª. «Reserva», que podrán utilizar los v.t.c.p.r.d. tintos con un período mínimo de envejecimiento de 36 meses, de los que habrán permanecido al menos 12 en barricas de madera de roble de capacidad máxima de 330 litros, y en botella el resto de dicho período; los v.t.c.p.r.d. blancos y rosados con un período mínimo de envejecimiento de 24 meses, de los que habrán permanecido al menos seis en barricas de madera de roble de la misma capacidad máxima, y en botella el resto de dicho período.

3ª. «Gran reserva», que podrán utilizar los v.t.c.p.r.d. tintos con un período mínimo de envejecimiento de 60 meses, de los que habrán permanecido al menos 18 en barricas de madera de roble de capacidad máxima de 330 litros, y en botella el resto de dicho período; los v.t.c.p.r.d. blancos y rosados con un período mínimo de envejecimiento de 48 meses, de los que habrán permanecido al menos seis en barricas de madera de roble de la misma capacidad máxima, y en botella el resto de dicho período.

Esta ley establece los conceptos generales para la crianza de los vinos, aunque en función de cada Denominación de Origen estos conceptos pueden ser incluso más restrictivos.

II.2.1. Antecedentes históricos de la crianza en barricas de madera.

El origen de la fabricación de recipientes de madera hay que atribuírselo a los celtas. El hábitat de estos pueblos, ubicado entre bosques, hizo de la madera la principal materia prima de sus actividades. La conexión entre el vino y los envases de madera se relaciona con las invasiones celtas de la Galia central hacia el siglo IX antes de Cristo. Los Celtas utilizaban el barril para el almacenamiento de la cerveza y gracias a sus conocimientos los galos aprendieron el arte de fabricar toneles. En un principio, el vino se valió de estos recipientes de madera básicamente para el almacenamiento y el transporte.

Prácticamente desde los orígenes de esta bebida, el hombre observó la incidencia negativa que ejercía el contacto con el aire en la conservación de los vinos. Desde este punto de vista, la madera tenía una gran ventaja respecto a las ánforas o recipientes de barro, ya que su menor porosidad atenuaba la oxigenación del vino.

Por otro lado, la madera tenía virtudes evidentes en el transporte, ya que es un material más sólido que el barro cocido o los odres, y, además, su forma cilíndrica facilitaba, mediante el rodamiento, su movimiento, incluso en recipientes de gran tamaño. Durante el tiempo en el que los toneles de madera se emplearon en el mundo del vino para su almacenamiento y transporte, la materia prima se extrajo de árboles muy diversos. El principal requisito que debía cumplir la maderar era que aportara suficiente dureza y escasa porosidad, para asegurar resistencia, impermeabilidad y moderada oxidación.

Con estas premisas, lo más habitual era emplear los árboles de cada entorno, ya que el transporte era bastante costoso, de manera que la fabricación de toneles se realizó a partir de maderas de roble, castaño, cerezo, fresno, y, en menor medida, de haya, sauces, acacia y moreras. Lógicamente, cada madera impregnaba al vino de

diferentes sabores, pero la exploración de los aromas todavía tardaría bastante en desembarcar en el mundo del vino.

Las técnicas de fabricación, aún en la actualidad, son muy similares en todos los casos. La principal diferencia radica en la labor que exigen los diferentes tamaños. Los vinos que salían de estos recipientes, analizados bajo los criterios del consumidor actual, eran vinos toscos, cuyo principal inconveniente radicaba en su corta duración. Esta circunstancia estaba motivada en gran medida por la oxidación que sufrían en su almacenaje. La entrada del aire por los poros de maderas no muy apropiadas para el almacenaje provocaba su avinagramiento antes de su primer año de vida. De esta manera, el hombre tuvo que afinar su ingenio para producir vinos cuya vida pudiera alargarse. Las barricas de madera de roble fueron parte importante en la consecución de este objetivo. Existen indicios de la utilización consciente en época romana de recipientes de madera vinculados a la calidad de los vinos y a su conservación.

En cualquier caso, el envejecimiento del vino tal y como lo conocemos actualmente se produjo en un proceso lento en el tiempo que comenzó a finales del siglo XVII y se consolidará durante la segunda mitad del XIX.

Se pueden distinguir distintos tipos de recipientes de madera utilizados en la producción de vino en función de su forma, su capacidad o su utilidad. Sus nombres, como es norma común cuando se refieren a objetos de carácter etnográfico, varían frecuentemente según la región en la que nos encontremos. Por lo tanto, un mismo término puede atender a conceptos diferentes en función de su origen. Hecha esta aclaración, de forma muy genérica se puede hablar principalmente de cubas o tinos, empleados para la fermentación del vino, barricas, ligadas al envejecimiento, toneles o fudres, destinados al almacenamiento, y bocoyes, para el transporte.

Como volumen estándar se generalizó la barrica de 225 litros, tamaño condicionado por la adaptación al desplazamiento. Posteriormente, en Burdeos se adoptó este tamaño al ser considerado como el óptimo (por la superficie en contacto entre el vino y la

madera) en la influencia o cesión gustativa positiva. Es la denominada barrica "bordelesa".

Se podría suponer, por tanto, que la gran experiencia acumulada por la observación durante casi 3000 años de la evolución del vino en estos recipientes hubiera desentrañado y explicado los cambios que se producen y las razones de los mismos. Sin embargo, a pesar de los precedentes, esto no es correcto, ya que, a pesar de las muchas experiencias adquiridas y estudios realizados, la crianza del vino en barrica sigue siendo un tema de gran actualidad. Esto es así no sólo por su impacto económico, sino por razones científicas entre las que podemos destacar la predicción del comportamiento de los diferentes vinos en las barricas, la predicción y definición de su perfil sensorial y la demostración analítica de sus diferencias sensoriales y de composición en relación con otros vinos que han estado en contacto con madera pero no en barricas. El impacto económico es claro por el coste de las barricas, su mantenimiento y buena utilización, aspectos de los que todo el mundo parece ser consciente. No obstante, no ocurre lo mismo con el envejecimiento del vino. Este es un proceso de muy difícil interpretación por su complejidad, sobre todo en vinos de gran calidad y, a pesar de que en la bibliografía figuran numerosos trabajos, todavía no se han elaborado hipótesis que expliquen la totalidad del proceso evolutivo o, al menos, no se han aceptado plenamente.

II.2.2. La crianza en barricas de roble.

Al igual que para elaborar un buen vino es imprescindible contar con unas uvas de calidad, una barrica necesita de una materia prima óptima para poder ejercer correctamente su función. Como ya se ha indicado anteriormente, a lo largo de la historia se han empleado maderas muy diversas para fabricar recipientes dónde se guardaba el vino.

Actualmente, la industria enológica está íntimamente ligada a un único árbol; el roble, aunque es cierto que, de manera excepcional,

todavía se fabrican barricas con maderas de castaño, pino u otras especies, utilizadas en la crianza de determinados tipos de vino. El roble produce una madera cuyas características han desbancado a otros árboles como materia prima para la fabricación de barricas. El roble pertenece al género *Quercus*, que a su vez posee más de 150 especies diferentes, pero solo una mínima parte se emplea para la industria enológica, ya que el resto no presentan las características adecuadas. Su estructura está muy influenciada por su lento crecimiento, que provoca que no pueda talarse antes de los 120 años. Entre las ventajas de la madera de roble se encuentran:

- Su fino poro, que provoca una microoxigenación lenta y equilibrada, además de mitigar las pérdidas por evaporación.

- La dureza de la madera, que garantiza la resistencia a los movimientos y a la propia presión que ejerce el vino en el interior de la barrica.

- Los tejidos que la componen, que avalan la impermeabilidad del recipiente.

- La presencia de una serie de compuestos que aumentan la complejidad del aroma y ayudan a la estabilización y/o protección de los compuestos fenólicos presentes en el vino. Entre algunos compuestos, se podrían destacar los taninos, los cuales pueden contribuir a la protección y estabilización del vino, por su conocida capacidad antioxidante (Roginsky et al., 2006; Rivero-Pérez et al., 2008a; De-Beer et al., 2006), y otros compuestos, como lactonas y vanillina, que provocan un fuerte impacto aromático en los vinos (Pérez-Prieto et al., 2002; Ortega-Heras et al., 2007; Sefton et al., 1993a).

Mundialmente, se encuentra distribuido a lo largo de Europa, América del norte y central, el sudeste asiático y en menor medida, en el norte de África y norte de Sudamérica. Francia y Estados Unidos son los dos productores principales de roble destinado a elaborar barricas (Mosedale et al., 1999), aunque existen otras zonas de producción como Inglaterra, Portugal, España, Yugoslavia, Hungría y Rusia.

Dentro de los dos subgéneros, *ciclobalanopsis* y *euquercus*, a éste último es al que pertenecen el ***Quercus robur o pedunculata*** y el ***Quercus sessilis o petraea***, las dos especies más utilizadas por la industria tonelera para la fabricación de barricas para uso enológico. Debido a las hibridaciones que se producen entre las dos especies, es muy difícil la diferenciación exacta mediante análisis anatómico.

- ***Quercus robur o Quercus pedunculata***: es el llamado roble **Limousin**. Los árboles son anchos, no alcanzan grandes alturas y poseen troncos de gran diámetro. Crecen en suelos muy fértiles. Su madera es de estructura muy porosa, con grano muy ancho (muchas separación entre las líneas de crecimiento), que facilita los intercambios con el exterior (evaporación y oxidación). Tiene alta concentración de taninos (Cadahía et al., 2001a; Cadahía et al., 2001b; Doussot et al., 2002; Sauvageot y Feuillat, 1999) y menos compuestos aromáticos que el *Quercus petraea*. Se emplea para la crianza de aguardientes (Cognacs y Armagnacs).

- ***Quercus sessilis o petraea***: es el más abundante en los bosques de Allier, Nevers y Tronçais. Prefiere los suelos pobres y arenosos, dando lugar a árboles más altos, tronco de menor diámetro y grano más fino. Tiene un menor contenido en taninos (Cadahía et al., 2001a; Cadahía et al., 2001b; Doussot et al., 2002; Sauvageot y Feuillat, 1999). Sus notas aromáticas son más especiadas (es una madera rica en eugenol, que huele a clavo). La evaporación es menor que en el caso del *Quercus robur*.



1. *Quercus robur*



2. *Quercus petraea*.

Figura II.1. Tipos de roble usados en enologías.

Francia, como principal productor en Europa, presenta varias zonas: Limousin para *Quercus robur* y Argonne, Vosges, Bourgogne y Centre para *Quercus petraea*.



Figura II.2. Distribución del roble en Francia.

Las áreas de crecimiento en Francia no son homogéneas y las clasificaciones según la zona de procedencia deben ser consideradas como generalizadas. Las diferencias climáticas y geográficas pueden variar considerablemente en pequeñas distancias y maderas de árboles que crecen sólo a pocos cientos de metros de diferencia pueden presentar características muy distintas (Miller et al., 1992; Ancín-Azpilicueta et al., 2004). Las diferencias entre árboles del centro y extremo de un mismo bosque pueden ser incluso superiores a las de árboles de la misma especie de bosques distintos.

Con el paso del tiempo el cultivo del roble se ha extendido a otras zonas de Europa, comenzando a usarse en mayores cantidades el roble procedente de Europa del Este debido a un menor coste que el roble francés. Además, comienzan a aparecer estudios que demuestran las buenas aptitudes de roble de origen centro Europeo y también del procedente de España como el *Quercus pyrinaica* (Cadañá et al., 2003; Cadañá et al., 2001a; Cadañá et al., 2001b; Fernández

de Simón et al., 1996; Fernández de Simón et al., 1999; Fernández de Simón et al., 2006; Cadahía et al., 2009).

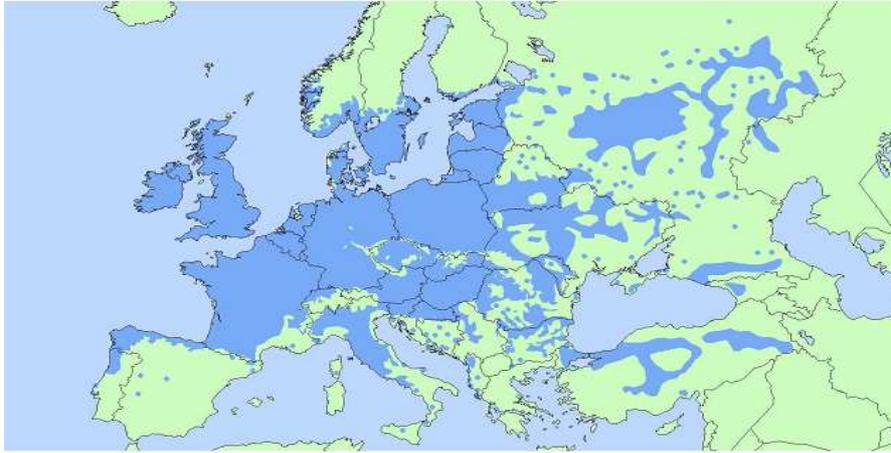


Figura II.3. Localización del roble en Europa.

En cuanto a E.E.U.U., por su gran extensión, conviven varias especies como *Q. alba*, *Q. macrocarpa*, *Q. muehlenbergii*, *Q. garryana*, *Q. prinus*, *Q. bicolor*, *Q. stellata*, *Q. lyrata* y *Q. durandii* (Vivas, 1998a). La mayoría del roble americano procede de la zona este del río Mississippi hasta la zona de los grandes lagos en el norte (Figura II.4). La mayoría de los bosques de roble son privados y no se ha llevado a cabo ningún estudio que certifique al roble americano por su área específica dentro de los Estados Unidos.

La madera que procede de las zonas más al norte y de los estados más fríos, tiende a ser más densa y dura que la que procede del sur. El área total de bosques de roble en E.E.U.U. es de aproximadamente 45 millones de Has. La mayoría de tonelerías se aprovisionan de madera de roble de explotaciones controladas, donde se practica la silvicultura con un cuidadoso proceso de cultivo y selección.

El uso para tonelería se basa prácticamente en la especie *Quercus alba*, que se extiende por los bosques de Virginia, Carolina del

Norte, Tennessee, Kentucky, Missouri, Ohio, Wisconsin, y Oregón principalmente.

El *Q. alba* presenta una mayor duraminización que el resto de especies de roble americano, empleándose árboles de gran calidad y tamaño.



Figura II.4. Roble americano (*Quercus alba*).

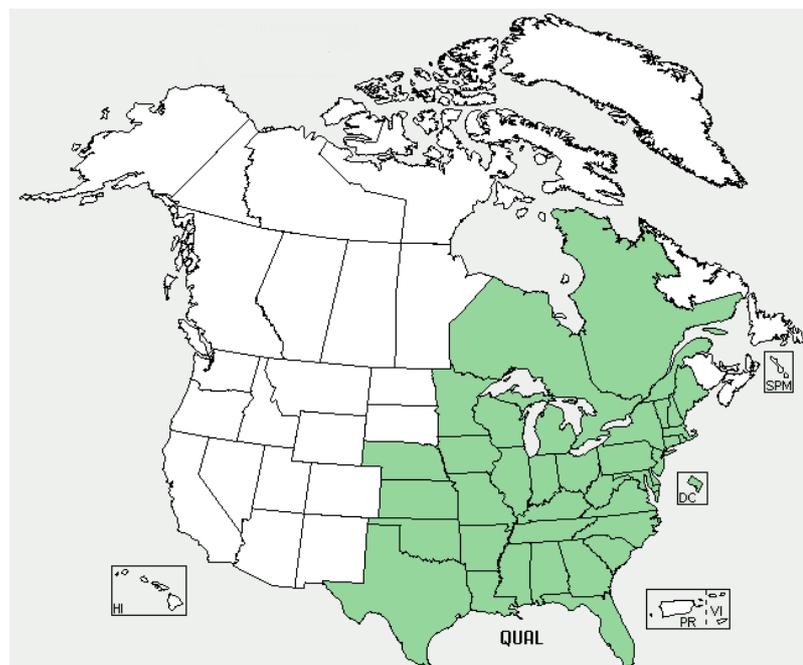


Figura II.5. Principal zona de producción de roble americano.

El roble americano es ligeramente más denso que el europeo *petraea*, sin embargo, las diferencias observadas en cuanto a densidad y grano son demasiado pequeñas para provocar diferencias en cuanto a variaciones de hermeticidad.

II.2.2.1. Fabricación de las barricas.

La fabricación de barricas es un arte que se ha forjado a través de los siglos gracias al trabajo de los toneleros. Aunque la mecanización ha ido poco a poco relegando la producción artesanal, los pasos necesarios para realizar una barrica han variado poco con el transcurrir del tiempo.

Una vez talado el roble, para la fabricación de barricas se reservan las partes del árbol sin nudos, para evitar pérdidas de líquido y oxidación a través de ellos. De esas partes se cortan trozas, que reciben en francés el nombre de *billons*, con un diámetro entre 50 y 60 centímetros y una longitud ligeramente superior a la que tendrán las futuras duelas o tablas que componen una barrica.

Las trozas se cortarán a continuación en cuarterones. Normalmente, el roble francés, debido a la finura de su poro, se corta por el sistema de hendido, que consiste en introducir una gran cuña que desbasta el *billon* a través de la veta de la madera. De esta forma se evita la posterior pérdida a través de los poros, aunque se produce un mayor desaprovechamiento de la madera. El resto de robles normalmente se cuarteán directamente por aserrado.

De cada cuarterón se obtienen dos duelas, que todavía sin su forma definitiva se dejan secar durante un periodo de entre 18 y 36 meses. El proceso de secado es necesario porque la madera fresca contiene entre un 35-60% de agua, y sus compuestos extraíbles serían perjudiciales en el objetivo de mejorar la calidad de los vinos, y por ello es necesario someterla a un proceso de secado. El secado idóneo es el que se realiza de modo natural, colocando las duelas en pilas, a la intemperie. Durante esta etapa se produce una contracción de las

fibras y se reduce la humedad hasta un valor próximo al 15%. Al estar la madera al aire libre, ésta pasa por fases de deshidratación, fases de rehumectación de los primeros milímetros de la madera y fases en las que la madera tiene una higrometría constante. Se pasa de una madera verde y agresiva, a una madera seca y aromática, en la que los elementos solubles son más suaves y más agradables, perdiendo amargor y astringencia. Así, se produce una disminución del contenido en elagitaninos y de determinados componentes volátiles que se relacionan con la aparición de un carácter vegetal en los vinos. También se produce el incremento de compuestos provenientes de una cierta hidrólisis de la lignina (aldehídos fenólicos y fenoles volátiles) y de algunos lípidos.

Una vez que la madera está lista, comienza el trabajo del tonelero. Lo primero que debe hacer es dar forma a las duelas, que deberán presentar su medida definitiva, la cara externa alisada y curvada la interna, los extremos estrechados y los cantos en bisel.

A continuación se procede al armado del casco. Las duelas se colocan verticalmente, y por medio del aro armador se juntan por sus cantos hasta completar una circunferencia. Una vez que se ha dado esta forma, se introducen dos aros metálicos provisionales (el collero y el tripero) que se emplearán durante todo el proceso de fabricación de la barrica para que no se desajusten las duelas. Es importante insistir en que entre las duelas no hay ningún elemento que las ensamble, sino que se fijan por la presión que ejercen unas sobre otras. Por esta razón, es importante que la barrica retenga siempre una humedad en torno al 80 %, para que la madera se hinche y quede compacta.

El número de duelas puede diferir de unas barricas a otras, ya que debemos tener en cuenta que a través de las juntas entre duelas también hay penetración de aire, por lo que puede interesar incluir más o menos en función de los vinos a los que van destinados. Las barricas bordelesas requieren de 28 a 32 duelas para el cuerpo y entre 10 y 18 tablas para los fondos. Para garantizar la resistencia a la presión que ejerce el vino, se alternan duelas anchas y estrechas. Una de ellas será mayor que el resto (la duela maestra), ya que se perfora

para incluir la corchera u orificio de llenado. A continuación, se procede a la curvatura de las duelas de la barrica para formar el ensanchamiento o barriga central. Para ello se coloca un brasero en el interior del casco, se moja la barrica y, con una cuerda y una sirga que abraza la parte inferior de la barrica, se presiona poco a poco la madera. La combinación del fuego, el agua y la soga acabarán otorgando la forma definitiva a la barrica. Las llamas del brasero realizarán un tostado al interior de la barrica.

Antes de colocar los fondos es necesario preparar los extremos de la barrica. Esta fase se conoce como el descabezado, mediante el cual se biselan los bordes de la barrica, se igualan los cantos y se abren los jables, es decir, canales donde se ajustarán los fondos.

Para realizar los fondos se unen varias tablas, normalmente en número impar, por medio de clavos de doble punta. Entre las tablas habitualmente se colocan tiras de anea para facilitar la estanqueidad, y, finalmente, tras trazar una circunferencia con la medida correspondiente, se sierra. Los bordes de la tapa adquieren forma de cuña para provocar un correcto encaje en el jable.

El aro armador se quita para encajar los fondos, y a continuación se introduce en el jable una masa de engrudo (agua y harina) para facilitar un correcto ensamblaje y evitar fugas.

Finalmente se colocan los aros definitivos, que son más finos que los aros de armar para facilitar el movimiento de las barricas, y se repasa la parte exterior con bastrenes y rascadores para otorgarle un aspecto óptimo. Tras abrir la corchera u orificio de llenado, la barrica se llena de agua hirviendo y vapor para provocar su hinchado y evitar fugas.



1. Cortado por hendido



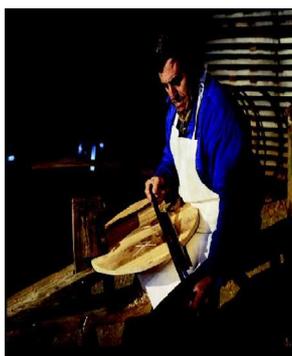
2. Armado de la barrica



3. Domado



4. Tostado



5. Fondos de barrica



6. Preparado de los extremos



7. Aros definitivos



8. Terminado de la barrica

Figura II.6. Esquema fabricación barricas.

II.2.2.2. Principales fenómenos que ocurren durante el envejecimiento del vino en barricas de roble.

La crianza del vino en barricas de roble es un fenómeno realmente complejo en el que participan diversos procesos mediante los cuales el vino se transforma, ganando complejidad y estabilidad (Ribéreau-Gayon et al., 1999; Zamora, 2003a).

A continuación se muestra un esquema de los fenómenos que suceden durante el proceso de envejecimiento en barrica de roble.

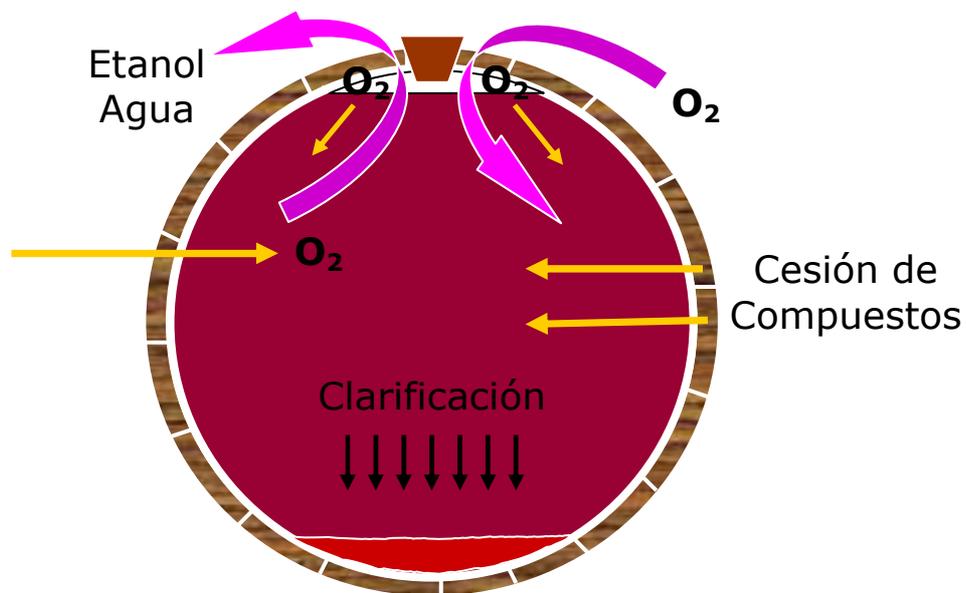


Figura II.7. Principales procesos que suceden durante el envejecimiento en barrica de roble.

En primer lugar, el roble aporta al vino aromas y compuestos fenólicos que mejoran su calidad aromática y gustativa. Por otra parte, la crianza en barricas permite una oxigenación moderada, que tiene lugar a través de los poros de la madera, a través de las juntas interduelas y/o a través del esquive (Zamora, 1999). Esta

microoxigenación natural proporciona el substrato necesario para que las reacciones de polimerización y combinación de los antocianos y las procianidinas tengan lugar (Cano-López et al., 2006; Salas et al., 2003). De este modo se producirá una estabilización del color del vino y una suavización de la astringencia (Ribéreau-Gayon et al., 1999). Asimismo, se producirá una cierta precipitación de parte de la materia colorante del vino, evitando que esta parte inestable del color precipite después en la botella (Zamora, 2003b).

Finalmente, la conservación del vino en las barricas entraña una evaporación, no menospreciable, de agua y alcohol, lo que comportará mermas y contribuirá a encarecer el proceso (Feuillat et al., 1998).

II.2.2.3. Factores influyentes durante la crianza de vinos en barricas de roble.

Las características finales de un vino envejecido en barrica de roble dependen de diversos factores, entre los que se podrían destacar el volumen de la barrica, factor relacionado con la relación superficie madera/volumen vino, donde las barricas de menor tamaño presentan mayor relación superficie/volumen, provocando una mayor velocidad en algunos procesos que se llevan a cabo durante la crianza (Pérez-Prieto et al., 2003a), el origen botánico y geográfico del roble (Boidron et al., 1988; Pérez-Prieto et al., 2003b; Zamora, 2003a), el sistema de secado (Vivas, 1991), el grado de tostado de las duelas (Chatonnet, 1995) y la edad de la barrica (Pérez-Prieto et al., 2002; Vivas, 1999). Otro factor a tener en cuenta, el cual no depende directamente de la barrica utilizada en el proceso de envejecimiento, es el tipo de vino a envejecer. Este factor podría condicionar el envejecimiento, ya que cada vino presenta unas características fisico-químicas propias y diferentes al resto, lo que parece tener una cierta correlación con el resultado del proceso de envejecimiento (Ortega-Heras et al., 2007; Garde-Cerdán et al., 2004; Ortega-Heras et al., 2008; Rodríguez-Rodríguez et al., 2009a).

A. Origen del roble.

Como se ha comentado anteriormente, hay que hacer una primera diferenciación entre roble americano (*Quercus alba*) y roble europeo (*Q. petraea*, *Q. robur*, *Q. pyrenaica*, *Q. frainetto*). La madera de roble americano tiene mayor densidad y resistencia, y menor porosidad y permeabilidad que la del roble europeo. Esto condiciona su comportamiento mecánico, sobre todo a la hora de la fabricación de la barrica. La composición química también es diferente. En general, la madera del roble americano es más rico en componentes volátiles y derivados de la degradación de la lignina, pero muy pobre en elagitaninos. Si se consideran sólo los robles europeos, se encuentran también diferencias, aunque menores que las detectadas con los americanos (Masson et al., 1995a; Masson et al., 1995b; Chatonnet et al., 1997a; Chatonnet et al., 1997b; Fernández de Simón et al., 1999; Prida y Puech, 2006).

Estas diferencias en la composición química van a afectar principalmente al perfil aromático de los vinos envejecidos en estas barricas, ya que en función del origen de la madera del roble, los vinos podrían presentar una mayor o menor concentración de ciertos compuestos aromáticos; y al color de los vinos, puesto que la estructura morfológica, dependiendo de la especie, podría modificar la capacidad de microoxigenación de las barricas, lo que podría influir en la estabilidad del color de los vinos (Rentzsch et al., 2007; Remy et al., 2000). Del mismo modo, la mayor o menor presencia de compuestos antioxidantes, tales como los elagitaninos, podría condicionar la evolución del color del vino.

B. El volumen de la barrica.

Al igual que ha sucedido con la mayoría de procesos y técnicas enológicas a lo largo de la historia, el volumen o capacidad de las barricas y/o toneles de roble ha ido cambiando en función de las necesidades. Inicialmente se utilizaban grandes toneles o barricas no

sólo para realizar la fermentación alcohólica, sino para almacenamiento hasta su consumo. El problema de este modo de trabajo venía ligado a la dificultad de limpieza de estos grandes recipientes, puesto que parte del vino quedaba embebido en la madera y era muy difícil su completa eliminación, lo que originaba grandes problemas de contaminación microbiana. Además del problema higiénico/saludable, se unía la dificultad de transporte de estos grandes recipientes, de ahí que se acabaran estandarizando volúmenes más reducidos (225 litros para barricas bordelesas estándar).

La importancia del volumen de la barrica viene determinada por el valor del cociente entre la superficie de la madera y el volumen del vino que contiene la barrica. Cuanto menor sean los volúmenes de las barricas mayor será la superficie de madera por unidad de volumen de vino, de manera que los procesos de transferencia de sustancias de la madera al vino se producirán a una mayor velocidad. Del mismo modo, el volumen de la barrica también condicionará el proceso de oxidación de las sustancias presentes en el vino debido a la penetración de oxígeno, presentándose un carácter oxidativo más marcado en aquellos recipientes con menor volumen.



Figura II.8. Distintos volúmenes utilizados en enología.

C. El tipo de tostado.

El tostado es una etapa esencial de la fabricación tradicional de barricas. El tostado permite aumentar la cantidad y la complejidad de las aportaciones del roble al vino al inducir la aparición de nuevas sustancias volátiles y odorantes, producidas por la degradación térmica de la madera (Boidron et al., 1988; Chatonnet et al., 1988c).

El tostado también permite eliminar el exceso de taninos y provoca una reducción en el contenido en γ -lactonas y otros compuestos de carácter vegetal presentes antes del tostado.

En tonelería tradicional, el modo más frecuente de tostado de barricas recurre a la quema de los restos no utilizados de madera (Figura II.8). En combinación con humedad, el calor actúa facilitando la curvatura de la madera, aprovechando la capacidad termoplástica de la lignina. A continuación, el tostado puede prolongarse para provocar, con ayuda de un fuego a menudo más vivo, una degradación térmica superficial de los componentes de la madera de roble. Esta degradación térmica afecta a los principales polímeros presentes en la madera, especialmente a las hemicelulosas y la lignina, para producir un gran número de productos de degradación (Chatonnet y Boidron, 1989; Boidron et al., 1988c; Cutzach et al., 1997). Algunos de estos compuestos son bien conocidos por ser capaces de afectar, a menudo positivamente, al gusto y el aroma de los productos criados en toneles. Es por ello que se intenta buscar un equilibrio entre la cantidad y la calidad de las aportaciones de la madera al vino jugando con la intensidad del tostado de las barricas.



1. Tostado tradicional.

2. Tostado automatizado.

Figura II.9. Tostado de las barricas.

D. La edad de la barrica.

Cuando se somete un vino a envejecimiento en barrica de roble, un factor a tener en cuenta es la edad de la barrica. Como se ha comentado anteriormente, la madera de roble aporta una serie de sustancias que contribuyen al aroma y al sabor del vino. Esta capacidad de cesión de compuestos va disminuyendo a medida que aumenta el número de usos de una barrica, pudiendo incluso llegar a perder dicha capacidad, debido principalmente al agotamiento de dichas sustancias.

Un uso repetido de una barrica de roble para envejecer vino también puede presentar otros problemas, tales como contaminación por bacterias y levaduras del género *Brettanomyces* y *Dekkera* (Chatonnet et al., 1995; Suárez et al., 2007). Un indicio del aumento de la población de estos microorganismos es el aumento de la concentración de ciertos compuestos, como son el 4-etilfenol y el 4-etilguayacol.

Pero el continuo uso de una barrica no sólo podría generar problemas por contaminaciones microbianas, sino que los precipitados

del vino van obstruyendo los poros de la madera, lo que disminuirá poco a poco su capacidad de oxigenación.

Una posibilidad de alargar la vida de las barricas es la realización de un raspado de su superficie interna, para eliminar los depósitos y poner de nuevo en contacto el vino con la madera. Esta práctica, que realizan muchas tonelerías, puede ser interesante, ya que permitirá un cierto incremento de la capacidad de oxigenación, así como de cesión de sustancias. No obstante, algunos toneleros proceden también a realizar un nuevo tostado de la madera a fin y efecto de producir nuevas moléculas aromatizantes por la termodegradación de algunos componentes de la madera. Esta es una práctica arriesgada, ya que las duelas de las barricas que ya han contenido vino están impregnadas de compuestos fenólicos. Al elevarse la temperatura durante el nuevo tostado, se podrían producir, además de las reacciones anteriormente mencionadas que generan una serie de sustancias interesantes, la descarboxilación de los ácidos fenólicos. La consecuencia de esta descarboxilación será la producción de gran cantidad de fenoles volátiles, como el 4-etilguayacol y otros derivados y el 4-etilfenol (Suárez et al., 2007 ; Chatonnet et al., 1995).

3. CARACTERÍSTICAS CROMÁTICAS DE LOS VINOS DE CRIANZA

III.1. INTRODUCCIÓN.

III.1.1. El color de los vinos.

El color es una de las características organolépticas del vino tinto que van a definir su calidad. En el proceso de cata es el primer atributo en ser evaluado y va a ofrecer información sobre la calidad, el posible aroma, ciertas características gustativas y el estado de conservación del vino.

El color del vino tinto, así como parte de las características que definen su calidad, están en gran medida relacionadas con su composición en compuestos fenólicos.

III.1.2. Compuestos fenólicos responsables del color.

Los compuestos fenólicos presentes en la piel de la uva tinta van a ser los mayores responsables del color del vino tinto. Estos se clasifican como no flavonoides (ácidos benzoicos, ácidos cinámicos y estilbenos) y flavonoides (flavonoles, antocianos y flavanoles). Los antocianos y los taninos (flavanoles polimerizados o procianidinas) van a ser los compuestos más relevantes en relación al color y estabilidad de los vinos tintos.

III.1.2.1. Antocianos.

La estructura de los antocianos comprende dos anillos bencénicos unidos por un heterociclo oxigenado, insaturado y catiónico denominado ión flavilium. Bajo la forma heterosídica se denominan antocianinas, bastante más estables que la forma aglicona o antocianidinas.

En *Vitis vinifera* se distinguen cinco tipos de moléculas de antocianinas que difieren en el número de hidroxilos (OH) y grupos

metilos (OCH₃) en el anillo B (Figura III.1), aunque también se obtiene mayor diversidad de estos compuestos por la acilación de los azúcares con los ácidos acético, p-cumárico y cafeico. En otras especies del mismo género, como *Vitis riparia* o *Vitis rupestris*, los antocianos aparecen como diglucósidos, con dos moléculas de glucosa en las posiciones 3 y 5.

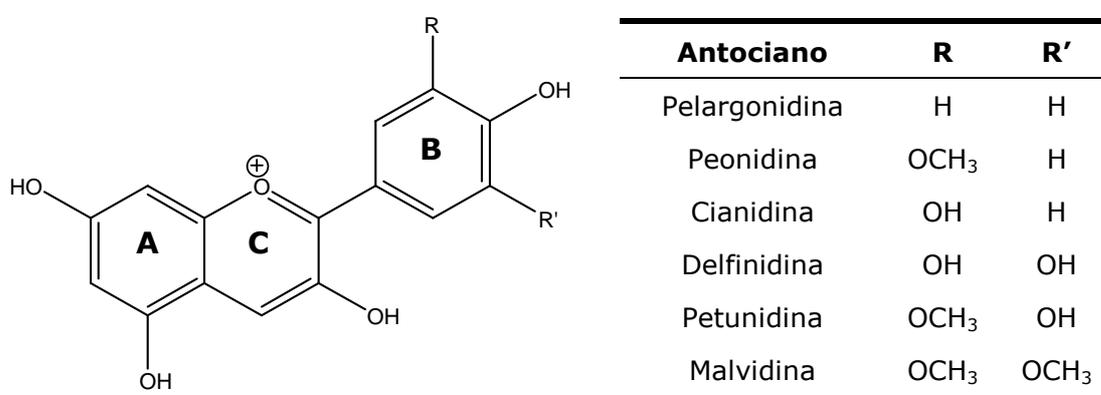


Figura III.1. Estructura de las principales antocianinas encontradas en *Vitis vinifera*.

III.1.2.2. Taninos.

Los taninos naturales de la uva y del vino son proantocianidinas. Su estructura se basa en polímeros más o menos complejos de los flavan-3-oles o 3-flavanoles.

Los flavan-3-oles monómeros están formados por dos anillos bencénicos unidos por un heterociclo oxigenado saturado, pudiendo encontrarse cuatro isómeros: (+)-catequina, (-)-epicatequina, (-)-catequina y (+)-epicatequina (Figura III.2). Los más abundantes son los dos primeros, así como también los derivados de la epicatequina en forma de éster gálico. Los taninos son complejos derivados de los compuestos anteriores, como las procianidinas dímeras, oligoméricas y

polímeras. Las procianidinas oligoméricas son moléculas de 3 a 10 unidades de flavanoles y las polímeras están formadas por más de 10 unidades de flavanoles, alcanzando un peso molecular superior a 3000.

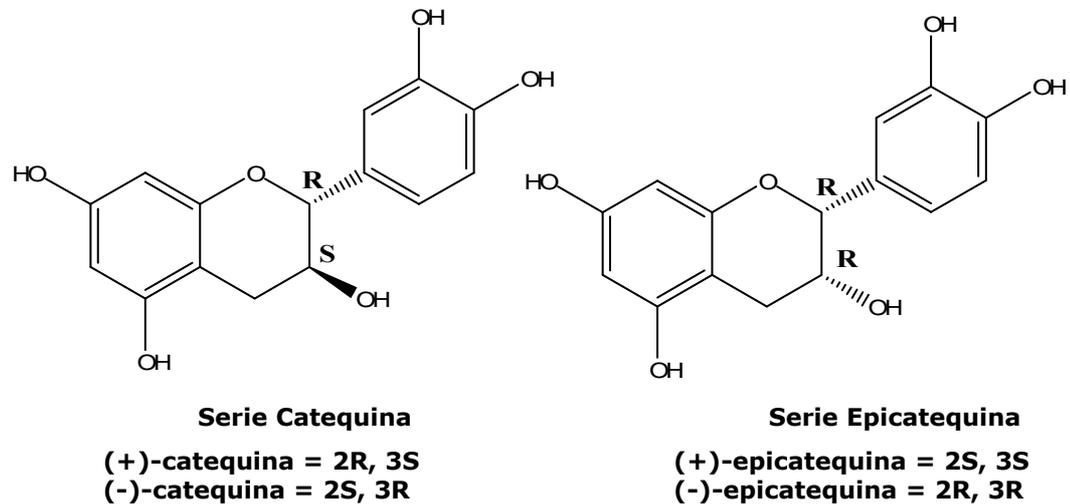


Figura III.2. Estructura de los flavan-3-oles, unidades básicas de las procianidinas.

III.1.2.3. Equilibrio de los antocianos en el vino.

Los antocianos en los vinos pueden encontrarse bajo diferentes formas, dependiendo de diversos factores exteriores (Figura III.3).

Cuando el pH del medio es bajo, la molécula de antociano presenta en la posición 1 un oxígeno con carga positiva, dando lugar a una estructura llamada *cación flavilium* (A^+) de color rojo vivo, y que se encuentra decolorado a valores de pH de 3,2 a 3,5; valores normales en vino. A medida que el pH se eleva, los antocianos se transforman en la forma *base quinónica* (AO) de color azulado, variando desde el malva hasta el azul con valores de pH superiores a 4,0, e incluso llegando a tomar un color amarillo con cifras de pH superiores a 7,0, siendo todas estas reacciones reversibles (Ribéreau-Gayon et al., 1998).

En medio acuoso, los cationes flavilium se convierten a distintas formas a través de fenómenos de transferencia de protones y de

reacciones de hidratación. Las propiedades de estas formas secundarias dependen principalmente del pH. Al aumentar el pH se transforman en bases quinónicas azules o son hidratadas a compuestos de adición incoloros (hemiacetal). El hemiacetal, en equilibrio con su isómero abierto (cis-chalcona) es en realidad la forma más abundante de malvidina-3-glucósido en un medio acuoso a pH entre 2 y 7. Finalmente, cuando las chalconas sufren oxidación pasan de manera irreversible hacia ácidos fenólicos incoloros, produciéndose una destrucción del color.

Por otra parte, los antocianos que posean dos grupos OH en posición orto, pueden formar con ciertos metales (*hierro, cobre, aluminio, magnesio, etc*) complejos de color azul a verdoso, siendo esta reacción también característica de otros polifenoles como los taninos, y responsables con el hierro de la llamada «quebra azul o negra» de los vinos tintos.

La presencia de *anhídrido sulfuroso* en los vinos tintos, produce una fuerte decoloración de los antocianos, mediante una reacción totalmente reversible, que puede suponer una pérdida temporal de la intensidad de color. Al pH del vino, la mayor parte del anhídrido sulfuroso libre se encuentra bajo la forma de anión SO_3H^- , que se combina con los antocianos bajo la forma de catión flavilium, produciéndose un complejo incoloro, pero transcurrido un cierto tiempo se produce una descombinación de este compuesto por una reducción de la fracción de anhídrido sulfuroso libre.

A los valores del pH del vino, cerca del 80% de los antocianos se encuentran en forma hidratada incolora, excepto si tiene lugar algún mecanismo estabilizador del color. Los antocianos en forma de catión flavilium pueden complejarse con otros compuestos fenólicos del vino, produciéndose un fenómeno conocido como de *copigmentación*, donde se produce un aumento de la cantidad de color, conocido como «efecto hipercromo», así como también un cambio de tonalidad hacia el color púrpura y azul, llamado «efecto batocromo» (Vivar-Quintana et al., 2002).

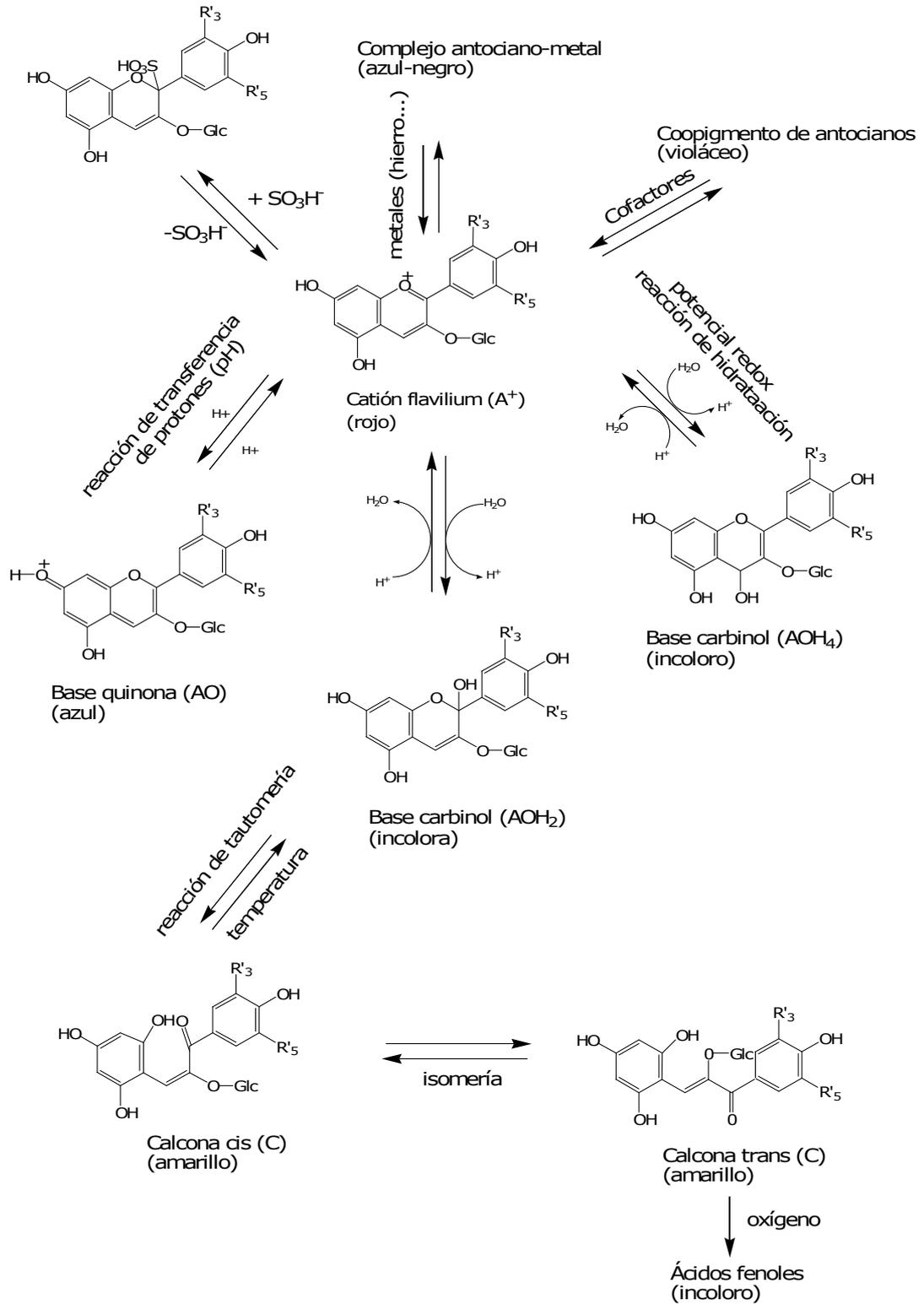


Figura III.3. Equilibrios de los antocianos.

Estas otras sustancias que intervienen se llaman cofactores, pudiendo ser las siguientes: ácidos cinámicos (ácido cafeico y ácido cafetárico), flavanoles (catequina y epicatequina), flavonoles y sus glucósidos (miricetina, quercetina, kaempferol). Entre los antocianos y cofactores se forma un complejo en forma de pila (Figura III.4), donde alternan ambas sustancias, con un número de capas variables entre 2 a 10, presentando el conjunto una carga eléctrica positiva, por lo que pueden reaccionar con diversos aniones del vino.

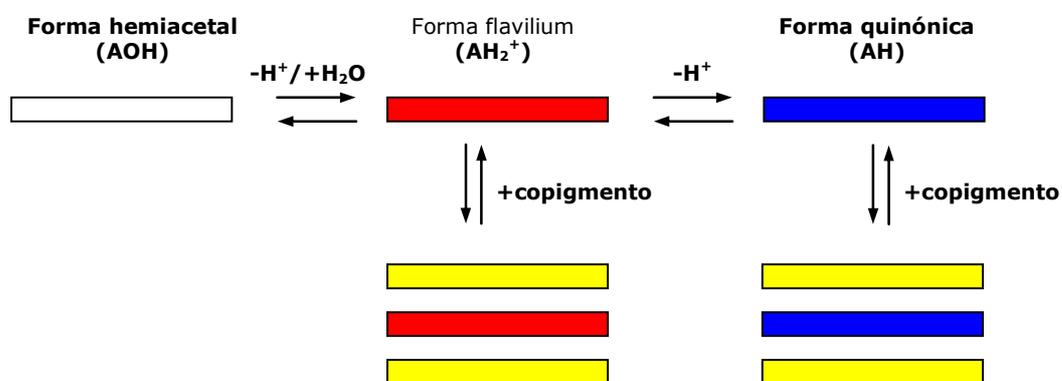


Figura III.4. Principio del proceso de copigmentación.

III.1.3. Evolución del color y los compuestos fenólicos en la crianza.

Durante el proceso de envejecimiento del vino, la concentración de antocianos libres va disminuyendo hasta incluso desaparecer, sin que el color rojo del vino se pierda en la misma proporción. Esta disminución se debe a reacciones de degradación y estabilización. Las reacciones de estabilización tienen, la mayoría de las veces, su origen en la formación de combinaciones entre antocianos y taninos y otros compuestos derivados de los antocianos.

III.1.3.1. Reacciones de condensación antociano-tanino.

Estas reacciones están basadas en procesos de adición donde los antocianos y los taninos pueden actuar tanto como agentes electrofílicos, moléculas que presentan una deficiencia de electrones y tienden a unirse con moléculas con exceso de electrones, como nucleofílicos (Zimman y Waterhouse, 2004). Así, se han descrito las siguientes condensaciones antociano-tanino (Fulcrand et al., 2006):

A. Condensación tanino-antociano (T-A⁺).

Las procianidinas en medio ácido como el vino, se pueden hidrolizar formando un carbocatión o catequina activada, reaccionando así con los antocianos bajo la forma hemiacetálica, produciendo un complejo incoloro que se colorea seguidamente de rojo anaranjado después de su deshidratación (T-A⁺; Jurd, 1967; Figura III.5). Además, se ha encontrado que estos tipo de uniones contribuye a una pérdida de la astringencia de los vinos.

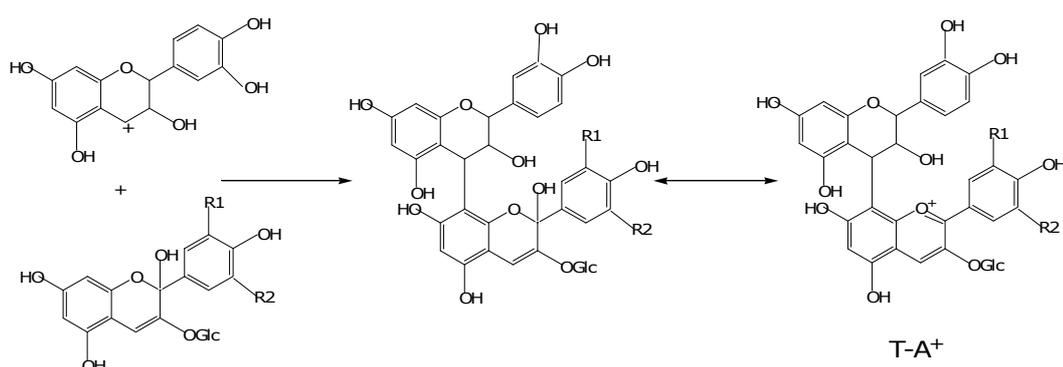


Figura III.5. Condensación directa de taninos y antocianos de tipo T-A⁺.

B. Condensación antociano-tanino (A^+-T).

Los antocianos bajo su forma catiónica (A^+) reaccionan con las posiciones negativas C6 ó C8 de los taninos, formando un flaveno incoloro (A-T), el cual, posteriormente, se puede colorear de rojo (A^+-T) en presencia de oxígeno (Santos-Buelga et al., 1995), estableciéndose un estado de equilibrio entre ambas formas (Figura III.6).

Los compuestos de condensación entre antocianos y taninos ($T-A^+$ y A^+-T) son de color similar a los antocianos. Pero los compuestos A^+-T son resistentes a la decoloración por SO_2 debido a la sustitución de la posición 4 del anillo C del antociano.

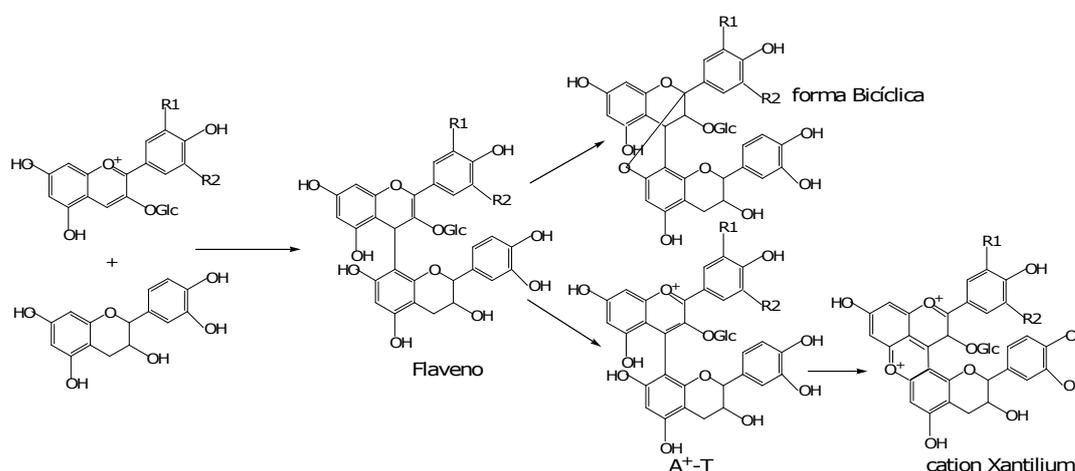


Figura III.6. Unión antociano-tanino.

C. Polimerización por puente de etilo.

Los antocianos y los taninos también pueden unirse por medio de una reacción en la que interviene el acetaldehído (Figura III.7). Esto da lugar a productos enlazados por puente de etilo, incluyendo taninos (T -etil- T), aductos de taninos-antocianos (T -etil- A) y antocianos entre sí (A -etil- A). El tamaño molecular de estos productos es variable. El acetaldehído puede proceder de la oxidación del etanol, aunque también puede tener su origen en las levaduras, las bacterias acéticas y la autoxidación de compuestos fenólicos (Liu y Pilone,

2000). El acetaldehído podría ser sustituido en esta reacción por otros aldehídos y ácidos, tales como furfural, hidroxifurfural y ácido glioxílico, los cuales son productos de degradación de los azúcares durante el proceso de tostado de las barricas de roble, y posteriormente extraídos durante el envejecimiento (Es-Safi y Cheynier, 2004).

Los pigmentos del tipo T-etil-A y A-etil-A son de color púrpura y mucho más resistentes a la decoloración por hidratación y SO₂ que los antocianos libres. Esta resistencia a la decoloración podría deberse a la propia asociación entre moléculas unidas por puente de etilo.

La formación de grandes polímeros unidos por puente de etilo no es muy estable, pero la ruptura de estos polímeros podría generar especies que interviniesen en la formación de pigmentos mucho más estables, tales como los piranoantocianos.

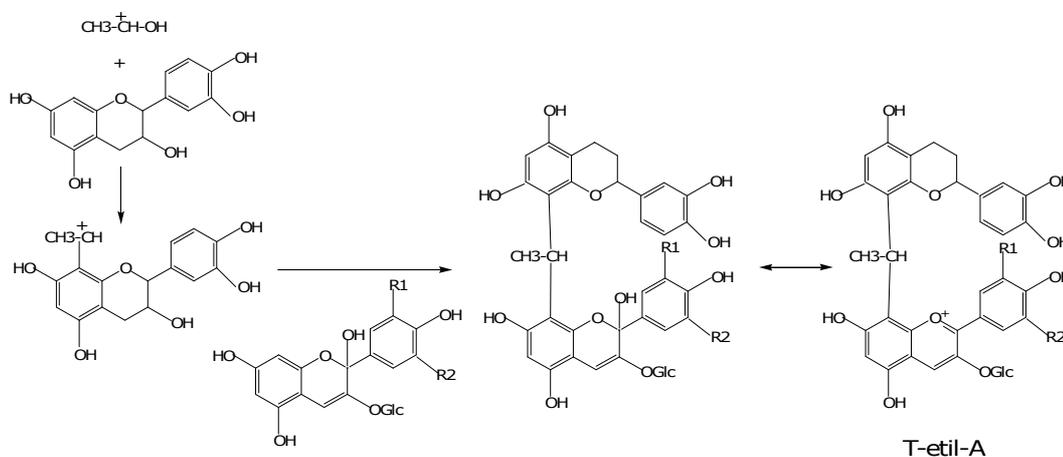


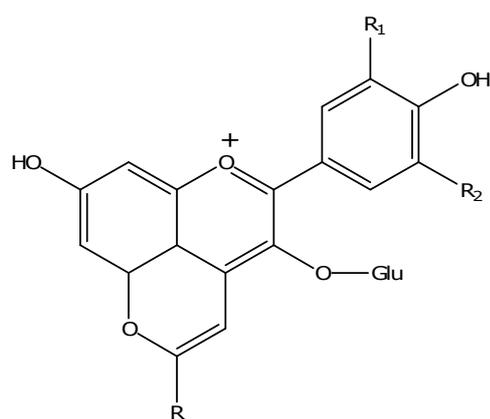
Figura III.7. Formación de compuestos mediante puente de etilo.

III.1.3.2. Formación de nuevos pigmentos derivados de los antocianos.

En el vino se han identificado pigmentos nuevos derivados de los antocianos y conocidos con el nombre de piranoantocianos (Francia-Aricha et al., 1997; Mateus et al., 2002b; Mateus et al., 2002a).

Estos pigmentos se originan por reacción de los antocianos con compuestos de bajo peso molecular, principalmente metabolitos producidos por las levaduras, como acetaldehído, ácido pirúvico o vinilfenoles, por medio de una reacción de cicloadición (Figura III. 8). También pueden incluir especies de más alto peso molecular, en las cuales la unidad de piranoantociano está unida a moléculas de tanino (Francia-Aricha et al., 1997).

Los pigmentos formados absorben a longitudes de onda más bajas que los antocianos, por lo que podrían influir en el cambio de color de rojo malva a rojo anaranjado que sufren los vinos durante el envejecimiento (Alcalde-Eon et al., 2006a). Son muy estables y resistentes a las variaciones del pH y sulfuroso.



Piranoantociano
(R=H, tanino.....)

Figura III.8. Estructura de nuevos pigmentos (piranoantociano).

III.1.3.3. Polimerización de taninos.

En el vino, los taninos son muy reactivos y con el tiempo se producen reacciones de polimerización que tienden a incrementar el tamaño medio de la fracción procianidínica. La polimerización de estos compuestos se puede llevar por las siguientes vías:

A. Condensación directa (T-T).

En ausencia de oxígeno y con temperaturas elevadas, las procianidinas se hidrolizan formando un carbocatión, que reacciona con la carga negativa de otra procianidina, formando un polímero de mayor peso molecular mediante uniones C4-C8 o C4-C6 (Fulcrand et al., 1996; Cheynier et al., 2000). Los compuestos formados son de color amarillo, pudiendo precipitar en función de su complejidad, aunque continúan presentando las mismas propiedades de astringencia que un tanino menos polimerizado (Figura III.9).

Durante el envejecimiento del vino, la polimerización de las proantocianidinas es mayor que la depolimerización de las mismas, de manera que los oligómeros de procianidinas reaccionan entre sí aumentando el tamaño de los polímeros (Fulcrand et al., 2006). Aun así, la ruptura de los enlaces C-C de las proantocianidinas también produce una reducción del tamaño promedio de las cadenas de procianidinas y la acumulación de proantocianidinas oligoméricas (Fulcrand et al., 2006). Esta transformación de proantocianidinas a especies de menor peso molecular podría generar una menor astringencia en los vinos, aunque también podría generar un aumento del amargor de los mismos.

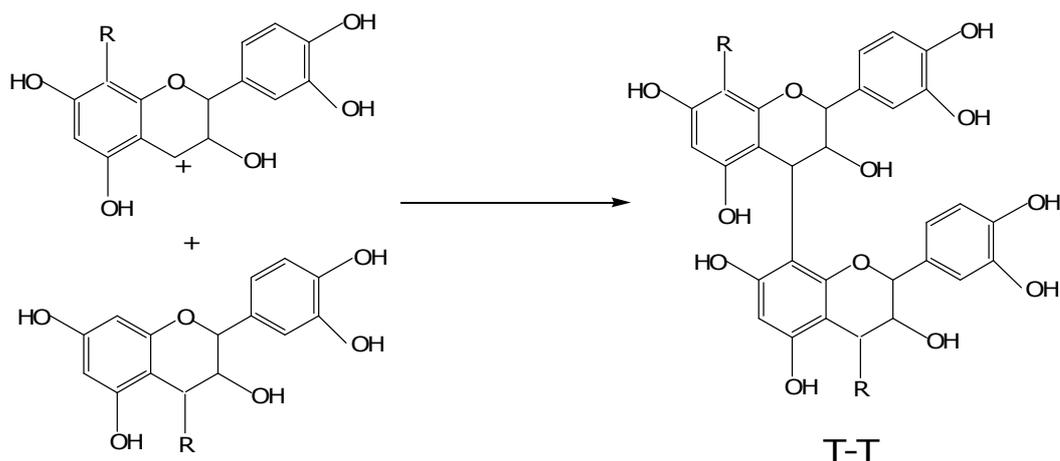


Figura III.9. Condensación directa de taninos.

B. Condensaciones mediadas por acetaldehído.

Este tipo de reacciones comienzan con una protonación del acetaldehído en medio ácido seguido de una adición nucleofílica de los flavanoles al C6 o C8 (Timberlake y Bridle, 1996; Saucier et al., 1997b). El aducto de etanol formado sufre una deshidratación generando un nuevo intermedio carbocatiónico el cual sufre el ataque nucleofílico de otro flavanol (Figura III. 10). Los compuestos resultantes son de color amarillo y su astringencia se ve atenuada por lo que participan en las sensaciones de volumen en boca. Estos compuestos también pueden sufrir procesos de descomposición y recombinación, aunque estas reacciones se producen a mayor velocidad con epicatequina que con catequina (Es-Safi et al., 1999). La cinética de la reacción de condensación mediada por acetaldehído es mayor que la condensación directa de taninos generando polímeros rápidamente, los cuales son muy lábiles y se rompen formando oligómeros de vinilflavanol, que a su vez pueden reaccionar con los antocianos generando flavanilpiranoantocianos, pudiendo originar moléculas de elevado tamaño que podrían precipitar debido a su insolubilidad.

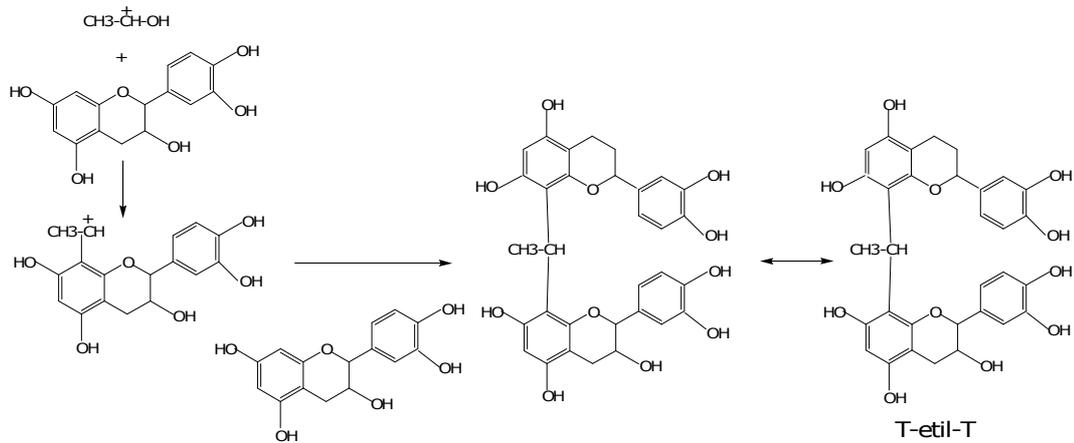


Figura III.10. Formación de complejos T-etil-T.

III.2. MATERIALES Y MÉTODOS.

III.2.1. Descripción del estudio.

El desarrollo de esta investigación se ha llevado a cabo con la colaboración de la bodega Finca Omblancas, ubicada en la Denominación de Origen de Jumilla.

III.2.1.1. Variedades.

Las variedades de uva tinta (*Vitis vinifera L.*) que se utilizaron para el desarrollo de este trabajo fueron Monastrell, Cabernet Sauvignon y Petit Verdot. Las parcelas de las que se obtuvo la uva para la elaboración de los vinos, pertenecían a la bodega Finca Omblancas, estando ubicadas dentro de la D.O. de Jumilla.

Uva Monastrell: el cultivar de Monastrell de Finca Omblancas fue plantado en el año 1985. Las cepas de esta variedad están en pie franco y se encuentran cultivadas en sistema de vaso. Es una parcela

que presenta regadío por aspersión con el fin de controlar los periodos de sequía de la zona.



Figura III. 11. Uva Monastrell.

Cabernet Sauvignon: el cultivar de Cabernet Sauvignon de Finca Omblancas fue plantado en el año 1992. Las cepas de esta variedad están cultivadas sobre un portainjertos (SO4) y se encuentran conducidas en un sistema de espaldera con regadío localizado.

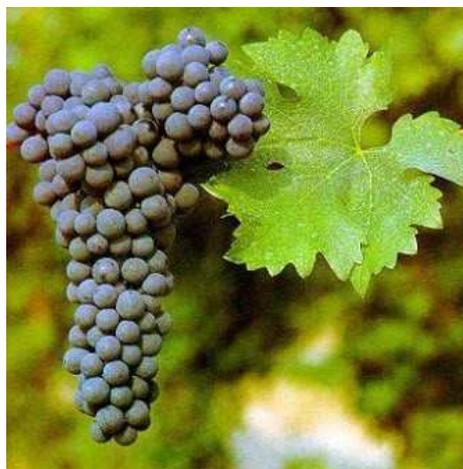


Figura III. 12. Uva Cabernet Sauvignon.

Petit Verdot: es una variedad de uva tinta usada en la producción de vino, principalmente mezclado con otros vinos.

El hecho de que madure mucho más tarde que la mayor parte de las otras variedades de uva impide que prospere con éxito en muchas de las regiones francesas, y se encuentra solamente en la región de Burdeos. Se ha introducido recientemente en Argentina, Chile, Uruguay, California, Colorado, Texas, Washington, Virginia, Australia, Venezuela, Columbia Británica y Nueva Zelanda, también para potenciar otros vinos.

En España, y según la Orden APA/1819/2007, por la que se actualiza el anexo V, clasificación de las variedades de vid, del Real Decreto 1472/2000, de 4 de agosto, que regula el potencial de producción vitícola, la *Petit Verdot* es variedad autorizada para las Comunidades autónomas de Andalucía, Castilla-La Mancha, Castilla y León, Extremadura, Región de Murcia y Comunidad Valenciana.



Figura III. 13. Uva *Petit Verdot*.

El cultivar de *Petit Verdot* de Finca Omblancas se encuentra ubicado en Ontur (Albacete), en una parcela perteneciente a la D.O.

Jumilla. Esta variedad se encuentra bajo el sistema de espaldera con regadío localizado, sobre el portainjertos 1103P. Esta variedad fue plantada en el año 2003. Petit Verdot es una variedad de reciente implantación en la D.O. Jumilla, de ahí que se esté estudiando la adaptación de esta variedad a la zona.

III.2.1.2. Elaboración de los vinos.

Las elaboraciones se llevaron a cabo a escala industrial en la bodega Finca Omblancas.

Para cada vinificación se utilizaron 16000 kg de uva por cada variedad. La uva se vendimió de forma manual en el caso de Monastrell y mecánicamente en el caso de las uvas de Cabernet Sauvignon y Petit Verdot (durante la noche). La uva se despalilló (en el caso de la Monastrell; en el caso de Petit Verdot y Cabernet Sauvignon este proceso no hizo falta, puesto que durante la recolección mecanizada tan sólo se recolecta el grano de uva, dejando el raspón en la cepa) y se sulfitó a una razón de 8 g por cada 100 kg de uva. Tras el análisis del pH y acidez de una muestra representativa en el momento de entrada en bodega se corrigió la acidez total mediante la adición de ácido tartárico hasta 5,5 g/L. La uva sin estrujar se encubó en fermentadores de acero inoxidable, dónde se sometieron a un proceso de maceración pre-fermentativa en frío (la temperatura en el fermentador fue de 8°C) durante cuatro días. Transcurrido el periodo de maceración pre-fermentativa en frío se adicionó el pie de cuba, PDM Maurivin™ (AGROVIN, Alcazar de San Juan, Ciudad Real, España), en una dosis de 30 g/hL.

La temperatura de fermentación se controló entre 20 y 25°C, realizándose medidas de temperatura y de densidad del mosto dos veces al día. Se llevaron a cabo dos remontados diarios para favorecer el proceso de maceración, desplazando el volumen total del fermentador repartido entre los dos remontados diarios. En las últimas etapas del proceso fermentativo se realizaron remontados con

aireación y durante este remontado se adicionó un compuesto para favorecer la terminación de la fermentación, Actiferment (sales de amonio y tiamina, Enoquimia S.L., La guardia, Álava, España), en una dosis de 15 g/hL. El proceso de maceración se prolongó durante nueve días y tras este periodo se separó el vino flor y se prensó el resto de la pasta. En el momento del descube, al vino flor se le adicionó Tanichêne (Martin Vialatte OEnologie, Magenta, Epernay, France); tanino enológico elaborado a partir de roble, en una dosis de 0,5 g/hL. El vino que se obtuvo de la primera prensada se sumó al vino flor, ya que se obtuvo por una presión muy suave (10 minutos a 0,2 bares de presión) y permaneció en otro fermentador hasta terminar la fermentación alcohólica.

Finalizada la fermentación alcohólica tiene lugar la fermentación maloláctica, durante la cual se controló la temperatura para que ésta no bajase de los 18°C. Además, se realizaron varios trasiegos, en función de la formación de SH₂ en los depósitos, manteniendo siempre el espacio de cabeza con CO₂ para evitar posibles oxidaciones en el vino.

Concluida la fermentación maloláctica, se trasegaron los vinos, se adicionó una dosis de 5 g/hL de SO₂ y se metieron en barricas de roble.

III.2.1.3. Sistema de crianza.

Una vez corregida la concentración de sulfuroso libre a 40-50 mg/L, los vinos se introdujeron en las distintas barricas con los siguientes objetivos:

➔ Estudiar el efecto del volumen de la barrica en el perfil cromático de los vinos de Monastrell, Cabernet Sauvignon y Petit Verdot. Para este fin se utilizaron barricas de 300, 400 y 500 litros de capacidad.

➤ Comprobar la incidencia del origen del roble. Se utilizaron barricas de madera de tres procedencias: roble americano (*Q. alba*), roble francés (*Q. petraea*) y roble de Europa del Este (*Q. petraea*).

➤ Comprobar la incidencia de la tonelería. Este factor puede desempeñar un papel importante porque cada tonelería posee unas características especiales a la hora de fabricar las barricas de roble, especialmente, durante el proceso de tostado de la barrica. Por otro lado, otro aspecto a tener en cuenta es el precio de las barricas, ya que el parque de barricas de una bodega supone una de las mayores inversiones a realizar. De manera que este aspecto también tiene un elevado interés, particularmente por las bodegas. Las tonelerías que se estudiaron fueron: tonelería *Seguin Moreau* (Coñac, Francia), tonelería *Mercurey* (Mercurey, Francia), tonelería *Radoux* (Burdeos, Francia) y tonelería *Taransaud* (Coñac, Francia).

➤ Establecer el grado de tostado de la madera de roble más apropiado para el envejecimiento de los vinos. Para ello se utilizaron dos niveles de tostado, un tostado medio (M) y un tostado medio alto o plus (M+), aunque en el caso de los vinos de Monastrell se incluyó un nivel de tostado más (SR), debido al especial interés de la bodega en una tonelería en particular.

El tostado de la barrica de roble es quizás uno de los procesos más importantes en la fabricación de las mismas. Es un proceso que en la mayoría de las tonelerías se realiza de forma artesanal, por lo que cada tonelería tiene un modo particular de tostar la madera. Del mismo modo, esta particularidad hace que el tostado de la madera sea uno de los secretos mejores guardados por las tonelerías, puesto que es un factor diferenciador.

A continuación se mostrará la información de tostado conseguido en función de la tonelería:

➤ *Tonelería Seguin Moreau* (Coñac, Francia): el tostado de la madera de esta tonelería se basa en los métodos tradicionales de tostado mediante fuego a partir de los trozos de madera sobrantes. El proceso de tostado se podría dividir en dos etapas. En la primera etapa

se da forma y se dobla la madera y es similar para los dos grados de tostado utilizados. En esta parte del proceso, la madera se expone durante 10-15 minutos a una temperatura de 100-120°C. La segunda etapa es diferente en función del nivel de tostado. Para el nivel de tostado medio (M), la madera es expuesta durante 10-15 minutos a una temperatura de 150-190°C, aumentando la temperatura hasta 200-220°C al finalizar el tostado de la madera. Para el nivel de tostado medio alto o plus (M+), la madera se expone a unos 150-190°C durante 12-18 minutos, incrementándose la temperatura hasta 220-240°C al finalizar el proceso de tostado.

➤ *Tonelería Mercurey* (Mercurey, Francia). Esta tonelería fue utilizada únicamente para la variedad Monastrell, debido al especial interés de la bodega. Para el envejecimiento de los vinos de Monastrell se utilizaron tres grados de tostado; tostado medio (M), tostado medio plus (M+), y un tostado especial para vinos tintos, SR. El proceso de tostado de esta tonelería también se basa en los métodos tradicionales de tostado a partir de fuego obtenido en braseros por la quema de trozos de madera. Para el nivel de tostado medio (M) el proceso es realizado a una elevada temperatura del brasero (aunque la temperatura del proceso no fue facilitada), y se expone la madera a esa temperatura durante 30-40 minutos, con un bajo grado de humectación de la madera durante el proceso. Para el nivel de tostado medio plus el proceso es similar al que genera el tostado medio, aunque en este caso el tiempo de exposición de la madera al fuego oscila entre 40 y 50 minutos. Por último, para el nivel de tostado SR, la temperatura del brasero fue media, se produce una humectación normal de la madera y se expone durante un periodo de 30 a 40 minutos. De acuerdo a las especificaciones de la tonelería, el tostado medio le confiere a la madera un color de pan tostado y el tostado penetra hasta una profundidad de 3-5 mm. Para el tostado M+, este dato no fue facilitado. En el caso del tostado SR, la madera adquiere un ligero color a avellana y el tostado alcanza una profundidad de 5-7 mm.

➤ *Tonelería Radoux* (Burdeos, Francia). La información que suministró esta tonelería no fue muy concisa. A continuación se muestra el gráfico de tostado que suministraron.

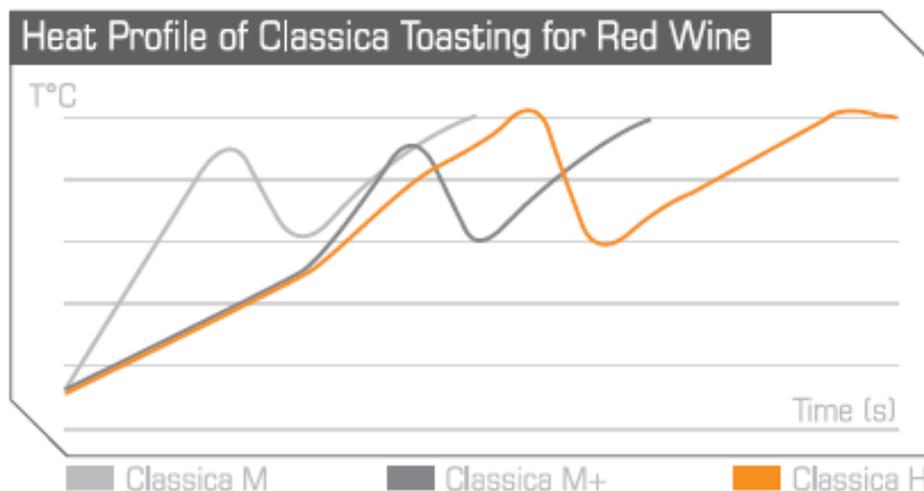


Figura III.14. Perfiles de tostado de la tonelería Radoux.

El nivel de tostado utilizado fue el tostado medio (clásico) y el tostado medio plus (clásico). Tal y como se aprecia en las gráficas, el proceso de tostado comprende dos etapas. En la primera se alcanzan las mismas temperaturas para los dos niveles de tostado y tras éste, se produce una segunda etapa dónde la madera se somete a una mayor temperatura. Las diferencias entre el tostado medio y el medio plus, parecen ser el tiempo en el que se realiza el proceso, siendo mayores los tiempos de exposición para el tostado medio plus, ya que las temperaturas durante el proceso parecen ser bastantes similares.

➤ *Tonelería Taransaud* (Coñac, Francia). De esta tonelería sólo se utilizó un nivel medio de tostado (M). De acuerdo a la información aportada por la tonelería, el proceso de tostado se produce de acuerdo a los métodos tradicionales de tostado (especialmente, el doblado o domado de la madera), aunque la etapa final de tostado está computerizada, controlando mediante sondas de temperatura la temperatura del proceso y regulando la intensidad del fuego

automáticamente. La duración de la exposición de la madera, a la temperatura a la cual generan el tostado medio, es de unos 15-20 minutos, aunque no fue suministrada más información acerca de los valores de la temperatura durante el proceso.

Se dispuso de un juego de tres barricas para cada tratamiento aplicado. Las condiciones ambientales de la nave de crianza se mantuvieron alrededor de 17°C de temperatura y una humedad relativa del 80%, aproximadamente. Se realizó un rellenado de las barricas cada 10 días para compensar el efecto de las mermas y evaporaciones, ya que todas las barricas utilizadas cada año fueron nuevas. Los vinos fueron envejecidos durante 12 meses, y se realizaron muestreos cada 3, 6 y 12 meses. Como vino control frente al utilizado en los distintos tratamientos se utilizó el vino original mantenido en depósito de acero inoxidable.

III.2.2. Determinaciones generales.

III.2.2.1. Acidez total.

Análisis mediante valoración potenciométrica según el método oficial CEE, reglamento nº 2676/90, con un valorador automático (Metrohm, modelo 686). Los resultados se expresan en g/L de ácido tartárico.

III.2.2.2. pH.

Se determina siguiendo el método oficial CEE, reglamento nº 2676/90, con un valorador automático (Metrohm, modelo 686).

III.2.2.3. Acidez volátil.

La acidez volátil es la acidez debida a los ácidos grasos pertenecientes a la serie acética que se encuentran en los vinos, disociados o no, ya sea al estado libre o combinados en forma de sales.

Para su determinación se utilizó el método García-Tena (García-Barceló, 1990). Se realizó la valoración de los ácidos volátiles separados del vino por arrastre de vapor de agua y rectificación de los vapores. El indicador empleado es la fenoltaleína. Para la determinación de la acidez se valora el destilado con sosa 0,01 N. Los resultados se expresan como g/L de ácido acético.

$$AV(\text{g/L } \acute{\text{a}}\text{c. acético}) = 3 \cdot V \cdot 0,0545$$

III.2.2.4. Grado alcohólico.

La determinación del grado alcohólico presenta un protocolo de trabajo en dos fases: la obtención de una mezcla hidroalcohólica lo más exenta posible de elementos extraños y con una graduación alcohólica equivalente a la muestra de vino, y la medida concreta del grado de dicha mezcla hidroalcohólica. Para la obtención de la mezcla hidroalcohólica se realiza una destilación directa añadiendo una disolución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2M y se mide la densidad del destilado haciendo uso de un aerómetro.

III.2.1.5. Determinación de sulfuroso.

El análisis se fundamenta en la valoración con yodo en medio ácido realizada consecutivamente sobre las fracciones libre y combinada presente en la muestra.

Para su determinación se toman 10 mL. de vino y se pasan a un Erlenmeyer. Se adicionan 5 mL de H₂SO₄ al 33% y 1 mL de almidón. Seguidamente se valora con Iodo N/50 hasta aparición de color azul.

Su concentración se calcula de acuerdo a:

$$SO_2 \text{ libre} = V * 64 \text{ (mg/L)}$$

Donde V es el volumen de yodo utilizado en la valoración (mL).

III.2.3. Medidas del color de los vinos.

En el mosto/vino obtenido por centrifugación a 4500 ppm durante 10 minutos, se analizaron la intensidad de color, antocianos totales, índice de polifenoles totales, taninos totales y color de los pigmentos poliméricos.

III.2.3.1. Índice de polifenoles totales (IPT).

El índice de polifenoles totales (IPT), se determinó según el método descrito por Ribéreau-Gayon et al. (1998). En un vaso de precipitado se adicionaron 0,5 mL de vino y 50 mL de agua destilada, se agitó y se midió la absorbancia a 280 nm con cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico en un espectrofotómetro UV/visible (EVOLUTION 300, Thermo Scientific, Alcobendas, España). El índice de polifenoles totales se determinó mediante:

$$IPT = A_{280} * \text{factor de dilución (101)}$$

III.2.3.2. Antocianos totales.

Se utilizó el método descrito por Blouin (1992). En un tubo de 50 mL se adicionaron 0,5 mL de vino y 25 mL de HCl 0,1 N. Se agitó y se dejó reposar durante 30 minutos. A continuación se midió la absorbancia a 520 nm con cubetas de cristal de 1 cm de paso óptico en un espectrofotómetro UV/visible (EVOLUTION 300, Thermo Scientific, Alcobendas, España). La concentración de antocianos se determinó a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Antocianos totales (mg/L)} = A_{520} * 22,76 * \text{factor de dilucion (51)}$$

III.2.3.3. Intensidad de color y tono.

La intensidad de color se determinó mediante el método CEE 1990, por la suma de las absorbancias del vino correspondientes a las longitudes de onda de 420, 520 y 620 nm medidas en un espectrofotómetro UV/visible (EVOLUTION 300, Thermo Scientific, Alcobendas, España). Según algunos autores, el equilibrio de los pigmentos se modifica apreciablemente por las diluciones (Somers y Evans, 1977), por lo que deben realizarse en vino no diluido. Se utilizan en vinos tintos cubetas de 0,2 cm de paso óptico, multiplicándose por cinco los resultados obtenidos, para referirlos a cubetas de 1 cm.

El tono se obtiene según el método CEE 1990, que consiste en el cociente entre las absorbancias de 420 y 520 nm.

$$\text{Intensidad de color (IC)} = A_{420} + A_{520} + A_{620}$$

$$\text{Tono} = A_{420} / A_{520}$$

III.2.3.4. Taninos totales.

La determinación de taninos se realizó mediante el método descrito por Harbertson et al. (2002). El ensayo se basa en la capacidad de los taninos para precipitar proteínas en una disolución, en este caso albúmina de suero bovino (BSA), redisolviendo el precipitado resultante y determinando la cantidad de taninos mediante reacción con cloruro férrico. Este procedimiento produce una muestra coloreada que puede ser cuantificada mediante la lectura de la absorbancia a 510 nm.

La muestra se diluyó con un tampón de etanol al 12% (v/v) (1:1) y 5 g/L de bitartrato de potasio ajustado a pH 3,3 con HCl. En un tubo de microcentrífuga se colocó 1 mL de tampón de albúmina de suero bovino (BSA) (ácido acético 200 mM, 170 mM de NaCl ajustado a pH 4,9 con NaOH y 1 mg/mL de BSA) y 500 µL del extracto diluido. La mezcla se mantuvo a temperatura ambiente durante 15 minutos en agitación lenta. Después de la incubación, la muestra se centrifugó en una microcentrífuga Heraeus modelo Biofuge pico (Heraeus Instruments, Osterode, Alemania), 5 min a 13.500 g para precipitar el complejo tanino-proteína. El precipitado se lavó con 250 µL del mismo tampón utilizado para disolver la BSA (ácido acético 200 mM y NaCl 170 mM ajustado a pH 4,9 con NaOH, sin BSA) y la muestra se volvió a centrifugar durante 1 min a 13.500 g para volver a precipitar el complejo tanino-proteína. La disolución de lavado fue eliminada y se añadieron 875 µL de un tampón que contenía trietanolamina (TEA) al 5% (v/v) y dodecilsulfato de sodio (SDS). El tubo se mantuvo a temperatura ambiente durante 10 min. Posteriormente, el tubo se agitó en un vortex hasta redissolver completamente el precipitado.

Como los vinos presentan una absorbancia base a 510 nm, la muestra se mantuvo a temperatura ambiente durante 10 min después de agitar y se midió la absorbancia base a 510 nm. Después de la lectura, se añadieron 125 µL del reactivo de cloruro férrico y después de 10 min se determinó nuevamente la absorbancia a 510 nm. La absorbancia debida a los taninos se determinó restando la absorbancia

base de la lectura final a 510 nm. La adición del reactivo de cloruro férrico y la lectura de la absorbancia se realizó en un autoanalizador Syssta modelo Easy chem plus (Analytical Technologies, Roma, Italia) utilizando tampón de TEA como blanco.

III.2.3.5. Color de los pigmentos poliméricos.

El cálculo del color de los pigmentos poliméricos se llevó a cabo siguiendo el método descrito por Levenson y Boulton (2004).

Para cuantificar los compuestos poliméricos presentes en el vino se determinó la decoloración que producía la adición de SO₂ a cada muestra. Con este fin, se añadieron 160 µL de SO₂ al 5% a 2 mL de muestra. Se agitó y tras 1 min se midió la absorbancia a 520 nm en cubetas de 0,2 cm de paso óptico. Los resultados fueron expresados en mg/L de malvidina-3-glucósido (peso molecular 529) y un coeficiente de extinción molar (ϵ) de 28000 M⁻¹cm⁻¹ mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Compuestos poliméricos (AP) (mg/L)} = \frac{A_{SO_2}}{28000} * 529 * \text{dilución (5400)}$$

III.2.4. Determinación de compuestos fenólicos en los vinos.

Se determinaron los antocianos de los vinos mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Se realizó por inyección directa de la muestra previamente filtrada (filtro de teflón de 0,22 µm) en un cromatógrafo líquido Waters 2695 (Waters, PA, EEUU), equipado con un detector diodoarray Waters 2996. La columna utilizada fue una Licrochart RP-C18 (Merk, Darmstadt, Alemania), 25 x 0,4 cm de 5 µm de tamaño de partícula. El volumen de la muestra inyectada fue de 20 µL y el análisis fue llevado

a temperatura ambiente. Los disolventes utilizados fueron ácido fórmico al 4,5% y acetonitrilo, con un flujo de 0,8 mL/min. Las condiciones de gradiente fueron las mostradas en la Tabla III.1.

La adquisición y procesamiento de la información cromatográfica se llevó a cabo con el sistema Empower™.

Los diferentes antocianos se identificaron a 520 nm comparando sus espectros con los indicados en la bibliografía (Alcalde-Eon et al., 2006a; Boido et al., 2006; Chinnici et al., 2009; Cano-López et al., 2006; Cano-López et al., 2010) y cuantificados con ayuda de un patrón externo, cloruro de malvidina-3-glucósido (Extrasynthèse, Genay, Francia) (Cacho et al., 1992). La ecuación de la recta patrón fue:

$$y = 27,121 \cdot 10^6 \cdot x - 0,5199 \quad r^2 = 0,997$$

Los resultados fueron expresados en mg/L equivalentes en malvidina-3-glucósido para los antocianos.

Tabla III.1. Condiciones cromatográficas.

Tiempo (min)	%HCOOH	%CH ₃ CN
0	95	5
10	90	10
30	85,5	14,5
34	85,5	14,5
45	84,8	15,2
60	82,0	18,0
100	75,0	25,0
115	60,0	40,0
120	50	50

III.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

III.3.1. Evolución de los principales parámetros cromáticos durante la crianza de los vinos elaborados.

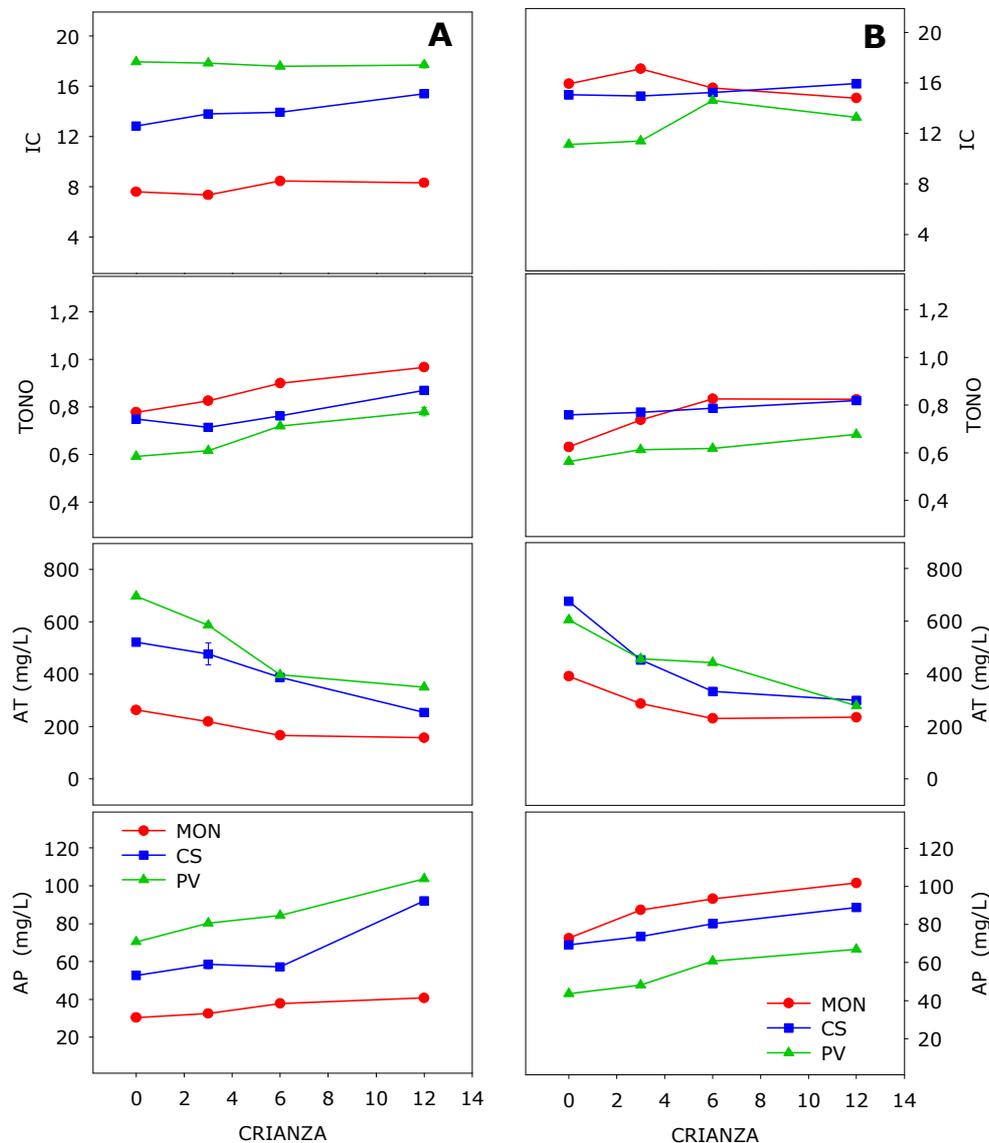
Antes de abordar el estudio sobre la influencia de los distintos factores objeto de esta investigación y cómo estos factores afectan a los principales parámetros cromáticos de los vinos, se decidió comprobar si cuando se elabora un vino a escala industrial y luego se somete a un envejecimiento bajo las mismas condiciones, los parámetros cromáticos presentan comportamientos bien definidos. Para ello, se siguió la evolución durante 12 meses de envejecimiento, bajo las mismas condiciones (misma tonelería, volumen, tostado y madera), de vinos de Monastrell, Petit Verdot y Cabernet Sauvignon durante dos añadas consecutivas. Los resultados se han recogido en las Figuras III.1 y 2.

Si se observan los resultados mostrados en la Figura III.1, se puede comprobar como todos los vinos presentaron una evolución de la intensidad colorante muy similar, es decir, el proceso de envejecimiento en barrica de roble consiguió mantener prácticamente constante la intensidad colorante durante el envejecimiento e incluso, mostró una tendencia hacia un ligero incremento en la misma. Este resultado se obtuvo durante las dos añadas prácticamente en todos los vinos.

También se observó un incremento en la tonalidad de los vinos conforme aumentaba el tiempo de permanencia en barrica de roble durante las dos añadas, aunque dicho valor se vio más acusado en unos vinos que en otros. Otros estudios han mostrado que conforme transcurre el tiempo, la composición antocianica y fenólica del vino cambia y se pasa de tener formas monoméricas a compuestos con mayor grado de polimerización (Cano-López et al., 2006; Cano-López et al., 2007; Cano-López et al., 2010). Estas familias de compuestos suelen tener unos colores rojos-anaranjados, lo que contribuye al

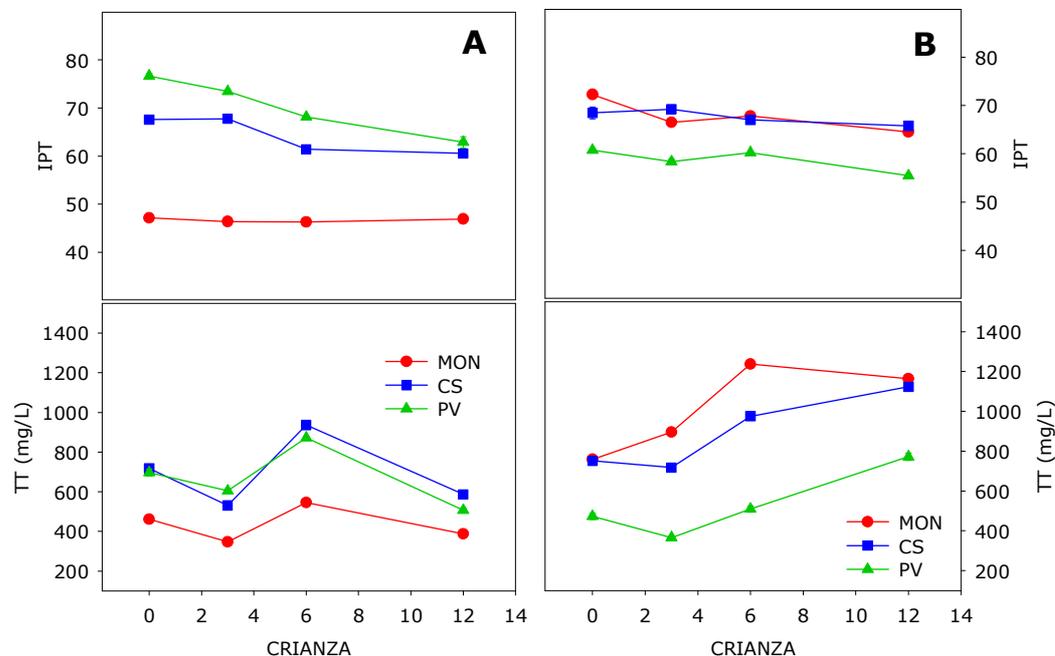
aumento de la tonalidad de los vinos (Liao et al., 1992; Alcalde-Eon et al., 2004; Morata et al., 2003; Alcalde-Eon et al., 2006a; Alcalde-Eon et al., 2006b; Boido et al., 2006; Moreno-Arribas et al., 2008; Chinnici et al., 2009; Villiers et al., 2004).

Figura III.1. Evolución cromática en vinos envejecidos bajo las mismas condiciones durante 2006 y 2007.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). A: vinos añada 2006; B: vinos añada 2007. Abreviaturas: MON: vinos de Monastrell; CS: vinos de Cabernet Sauvignon; PV: vinos de Petit Verdot.

Figura III.2. Evolución cromática en vinos envejecidos bajo las mismas condiciones durante 2006 y 2007.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). A: vinos añada 2006; B: vinos añada 2007. Abreviaturas: MON: vinos de Monastrell; CS: vinos de Cabernet Sauvignon; PV: vinos de Petit Verdot.

Los ligeros incrementos en la intensidad colorante de los vinos durante el proceso de crianza se correspondieron con un crecimiento en la concentración de antocianos poliméricos determinados mediante espectrofotometría. El color en el vino tinto es proporcionado principalmente por los antocianos, aunque al pH habitual del vino estos compuestos se encuentran en su mayor parte de forma incolora (Revilla et al., 1999). Conforme transcurre el tiempo, el color del vino tinto se va a deber a formas más estables que presenten mayor intensidad colorante. Es conocido que un proceso lento de microoxigenación, como el que se produce en barricas de roble, provoca un aumento de la fracción de compuestos con mayor grado de polimerización, los cuales pueden presentar una mayor resistencia a la degradación, aumentando la estabilidad del color de esos vinos (Atanasova et al., 2002; Fulcrand et al., 2006; De-Freitas y Mateus,

2004; Cano-López et al., 2006; Cano-López et al., 2007; Cano-López et al., 2010; García-Puente Rivas et al., 2006). Este aumento en la fracción polimérica se correspondió con un considerable descenso en la cantidad de antocianos totales libres, provocado por la transformación de los antocianos monoméricos en los compuestos poliméricos anteriormente mencionados. Si se observan los resultados obtenidos, el descenso en la concentración de antocianos totales osciló entre 106 mg/L en el caso donde menos compuestos desaparecieron, hasta unos 376 mg/L en los vinos donde fue más acusado el descenso, frente aun incremento en la concentración de antocianos poliméricos, que osciló entre unos 10 mg/L y 40 mg/L. Estos resultados parecen indicar que además se produjeron pérdidas de antocianos debido a la degradación de estos compuestos por otras vías, pudiendo haberse dado reacciones de oxidación de los mismos (Cheynier et al., 1997; Cheynier y Ricardo da Silva, 1991; Sarni-Manchado et al., 1997), unión a SO₂ o precipitaciones de los antocianos cuando se forman polímeros de gran tamaño (Saucier et al., 1997a).

Los taninos desempeñan un papel fundamental en el vino, ya que, como se ha comentado, ayudan a estabilizar el color, proporcionan una mayor complejidad estructural al vino y contribuyen notablemente en las propiedades organolépticas del mismo (Frangipane et al., 2007; Glabasnia y Hofmann, 2006; Fontoin et al., 2008; Lee et al., 2008; Gambuti et al., 2006; Rosseto et al., 2002; Vivas et al., 1994). También hay que tener en cuenta que la madera de roble es capaz de aportar taninos, aunque de naturaleza ligeramente diferente a los propios de la uva, destacando los galotaninos y elagitaninos (Glabasnia y Hofmann, 2006; Gao et al., 1997; Vivas et al., 1994; Cadahía et al., 2001b). A su vez, los taninos de la madera o taninos hidrolizables podrían desempeñar un importante papel protector en el vino, debido a sus propiedades antioxidantes (Vivas y Glories, 1996; Cerdá et al., 2005). El aporte de este tipo de compuestos por parte de la madera quedó claramente reflejado en el perfil evolutivo de los taninos totales y ese perfil fue muy similar para todos los vinos y para ambas añadas, tal y como se

observa en la Figura III.2. Durante los primeros meses la concentración descendió. Este descenso se pudo deber a varias razones, entre las que se podrían mencionar la combinación con antocianos para formar compuestos de mayor complejidad y que ayudaran a estabilizar el color del vino (Atanasova et al., 2002; Fulcrand et al., 2006; De-Freitas y Mateus, 2004; Cano-López et al., 2006; Cano-López et al., 2007; Cano-López et al., 2010; García-Puente Rivas et al., 2006) y combinación entre los propios taninos, lo que podría haber generado compuestos de elevado peso molecular con poca estabilidad, de manera que pudieron precipitar y desaparecer del medio. Después del descenso que mostraron durante los primeros meses, la concentración de taninos totales comenzó a aumentar alcanzando un valor máximo, en casi todos los vinos, a los 6 meses de envejecimiento, salvo en los vinos de Cabernet Sauvignon y Petit Verdot elaborados en 2007, donde la máxima concentración de taninos totales se observó a los 12 meses. En aquellos vinos donde se alcanzó la máxima concentración en taninos a los 6 meses, se observó una considerable caída posterior en la concentración de estos compuestos, probablemente debido motivos similares a los mencionados anteriormente, aunque también habría que tener en cuenta que parte de los taninos aportados por la madera, elagitaninos principalmente, podrían haber desempeñado un papel protector en el vino, oxidándose estos compuestos y protegiendo a otros presentes en el vino (Vivas y Glories, 1996; Cerdá et al., 2005).

Las variaciones anteriormente mencionadas en la composición antociánica del vino parecieron tener una considerable importancia en la evolución del IPT de los vinos con el tiempo (Figura III.2). Tal y como muestra la figura, la evolución del IPT mostró un claro descenso con el tiempo, probablemente debido a la desaparición del medio de parte de la concentración de antocianos y taninos. Tampoco hay que olvidar otros compuestos fenólicos presentes en el vino que podrían desempeñar un papel importante a la hora de estabilizar el color, compuestos que también suelen presentar absorbancia a 280 nm, longitud a la que se realiza la medida de IPT y que podrían

desaparecer del medio contribuyendo al descenso en la medida (Revilla y González-Sanjosé, 2003; Bautista-Ortín et al., 2007). Entre otros compuestos se podrían nombrar ácidos cinámicos, ésteres hidroxicinámicos, flavonoles y compuestos aportados por la madera como ácidos, aldehídos fenólicos y cetonas, compuestos alifáticos, entre otros (Cadahía et al., 2001a; Fernández de Simón et al., 2010; Prida y Puech, 2006; Pérez-Prieto et al., 2002; Pérez-Prieto et al., 2003b).

III.3.2. Factores influyentes en las características cromáticas de los vinos durante la crianza.

La evolución de los distintos parámetros cromáticos estudiados fue analizada atendiendo a las distintas características de las barricas de roble, tal y como se describió en el apartado III.2.1.3., y los vinos envejecidos en cada barrica.

III.3.2.1. Influencia del volumen de la barrica de roble.

III.3.2.1.1. Vinos de Monastrell.

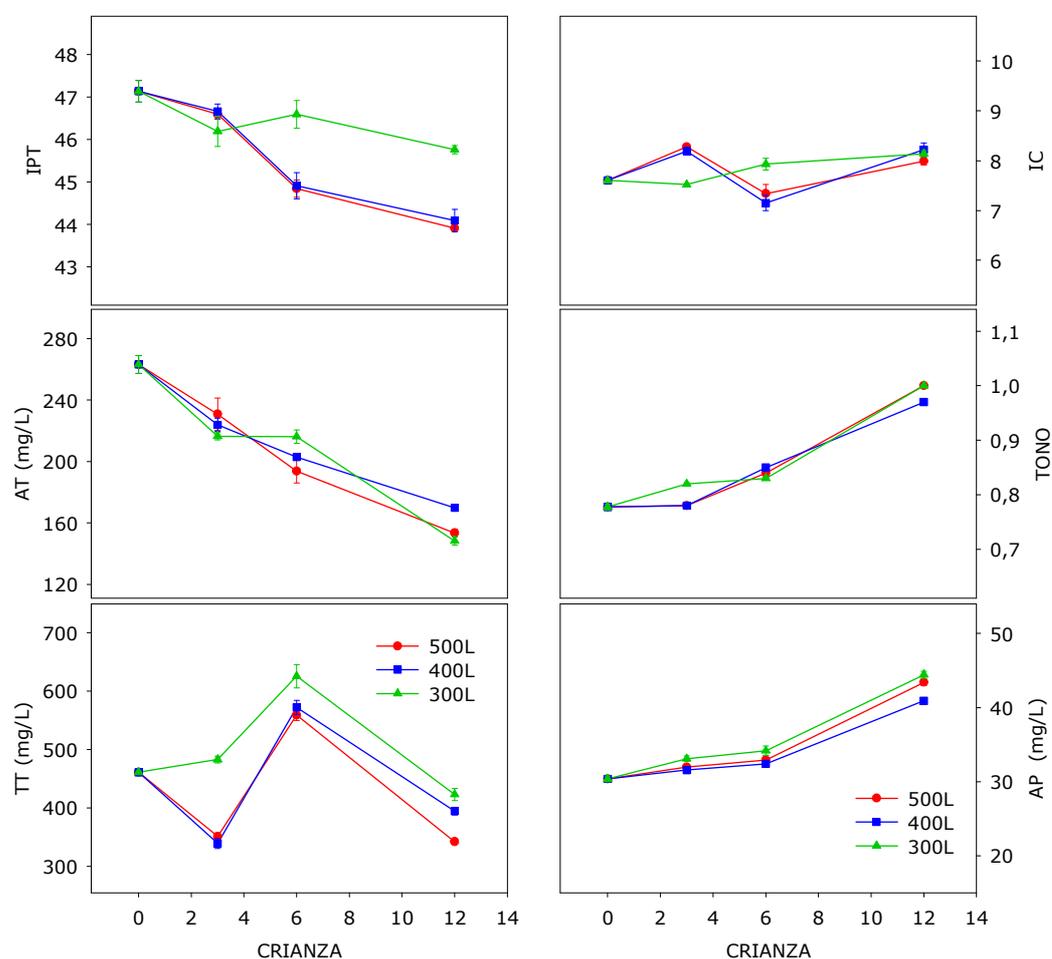
Para comprobar el efecto del volumen sobre el envejecimiento de los vinos de Monastrell se utilizaron barricas de 300, 400 Y 500 litros.

Los resultados fueron analizados en función de la añada debido a las grandes diferencias en el color de los vinos ambos años de estudio. Los parámetros cromáticos obtenidos durante la campaña 2006 han sido representados en la Figura III.3.

La evolución del IPT mostró un claro descenso a lo largo de todo el proceso, aunque en el caso de los vinos envejecidos en barricas de menor volumen este descenso fue menos acusado y por tanto estos vinos presentaron un mayor valor de IPT al finalizar el proceso de

envejecimiento. Este mayor valor del IPT se pudo deber a que proporcionalmente hubo un mayor aporte de compuestos de la madera, tal y como se ha mencionado anteriormente, probablemente favorecido por la mayor relación superficie/volumen que presentaron los vinos envejecidos en barricas de menor volumen.

Figura III.3. Evolución de los principales parámetros cromáticos en vinos de Monastrell 2006. Efecto del volumen de la barrica.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3).

Es conocido que el cociente entre la superficie y el volumen de una barrica de roble podría producir un considerable impacto sobre los vinos que se guardan en su interior, puesto que conforme aumenta

dicha relación la velocidad de los procesos que se producen en su interior, como lo serían la extracción de compuestos de la madera, la velocidad a la que se producen las diferentes reacciones en su interior, podría aumentar considerablemente (Pérez-Prieto et al., 2002; Pérez-Prieto et al., 2003a; Pérez-Prieto et al., 2003b).

Ese mayor valor del IPT en vinos envejecidos en barricas de menor volumen se correspondió con una mayor concentración de taninos totales, lo que parece apoyar que el aumento de la relación superficie/volumen podría conseguir un mayor aporte de compuestos de la madera (Pérez-Prieto et al., 2003c; Pérez-Prieto et al., 2003b; Pérez-Prieto et al., 2002). Sin embargo, a pesar de que se obtuvieron diferencias significativas en función del volumen en los valores de IPT y taninos totales, en el caso de la evolución de los antocianos totales no se encontró una relación tan clara porque no se obtuvieron diferencias entre los vinos envejecidos en barricas de 300 y 500 litros, tampoco observándose grandes diferencias en el contenido de antocianos poliméricos.

Al finalizar el periodo de crianza se decidió determinar la concentración de las distintas fracciones de antocianos que se encuentran en el vino mediante cromatografía líquida. Los resultados mostraron que existían algunas diferencias significativas en función del volumen (Tabla III.1), presentando una menor concentración de antocianos monoméricos y una mayor concentración del pico polimérico aquellos vinos que fueron envejecidos en barricas menores. Sin embargo, en el resto de fracciones o no se encontraron diferencias en función del volumen, como sucedió en el caso de piranoantocianos, o fueron los vinos envejecidos en barricas de 400 litros los que mayor concentración presentaron (antocianos unidos directamente a taninos y compuestos unidos por puente de etilo).

Tabla III.1. Perfil de antocianos en vinos de Monastrell determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2006. Influencia del volumen de la barrica.

VOL	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				ΣVit A	ΣVit B	ΣFP+VP		
300L	34,59a	2,66a	0,59a	1,51	0,34	1,89	15,46c	57,04a
400L	42,02b	3,56b	0,90b	2,03	0,49	2,44	12,54b	63,98b
500L	49,91c	2,78a	0,78ab	1,55	0,34	1,98	10,13a	67,46b

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: VOL: volumen.

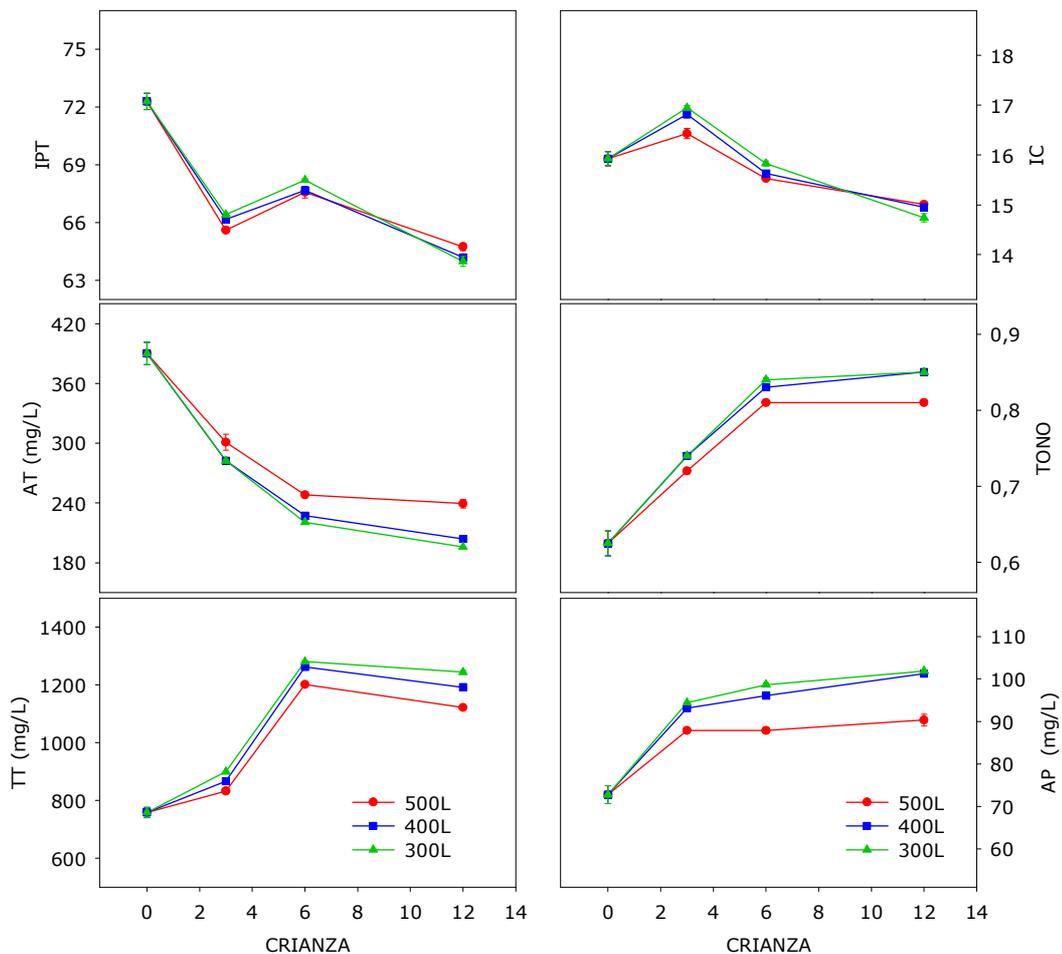
Este comportamiento tan similar en todos los vinos también se vio reflejado en el color final que presentaron los mismos, no presentando diferencias significativas en función del volumen. Lo mismo sucedió con la evolución de la tonalidad, aunque en este caso, al igual que sucedió con los antocianos totales, los vinos envejecidos en 400 litros presentaron un valor ligeramente menor.

El estudio del efecto del volumen fue repetido durante la campaña 2007, siendo sometidos los vinos de Monastrell a un envejecimiento bajo las mismas condiciones de la añada anterior. Los resultados obtenidos mediante espectrofotometría se muestran en la Figura III.4.

Este año, el efecto del volumen no introdujo ninguna diferencia en el valor del IPT de los vinos durante el envejecimiento de los vinos de Monastrell, presentando una evolución muy similar en todos los casos. Se observó un máximo relativo a los 6 meses, coincidiendo con el punto dónde la concentración de taninos totales fue máxima. A pesar de que el IPT no se vio influenciado por el volumen, los antocianos totales y taninos totales sí que se vieron influidos, puesto que en el caso de los antocianos, los vinos envejecidos en barricas de mayor volumen presentaron una menor caída de antocianos y menor concentración de taninos, probablemente debido a la menor velocidad a la que todos los procesos ocurren en barricas con menor relación superficie/volumen. Estos cambios también se vieron reflejados en la

variación de la concentración de antocianos poliméricos, ya que se observaron mayores contenidos de estos compuestos en aquellos vinos envejecidos en barricas de menores volúmenes, apareciendo diferencias significativas entre volúmenes extremos.

Figura III.4. Evolución de los principales parámetros cromáticos en vinos de Monastrell 2007. Efecto del volumen.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3).

Estas diferencias encontradas mediante espectrofotometría fueron ratificadas por los resultados obtenidos mediante HPLC al finalizar la crianza, es decir, aquellos vinos que fueron envejecidos en barricas de menor volumen presentaron la mayor concentración de antocianos con mayor grado de complejidad (Tabla III.2).

Tabla III.2. Perfil de antocianos en vinos de Monastrell determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2007. Influencia del volumen de la barrica.

VOL	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				ΣVit A	ΣVit B	ΣFP+VP		
300L	74,27a	21,61b	0,85c	4,75b	2,54b	6,01b	40,18c	150,21a
400L	76,84a	15,08a	0,70b	4,39ab	2,19a	4,96a	37,70b	141,86a
500L	110,56b	12,29a	0,57a	4,17a	2,11a	4,94a	33,17a	167,82b

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: VOL: volumen.

A pesar de que el volumen pareció tener algún efecto en parte de los parámetros cromáticos determinados mediante espectrofotometría, estos cambios no se vieron reflejados en la intensidad colorante final del vino, momento en el que no se encontraron diferencias. La tonalidad sí pareció verse influenciada por el volumen, presentando mayor tonalidad los vinos envejecidos en barricas de menor volumen, dónde la mayor concentración de piranoantocianos y taninos pudieron ser los responsables de este mayor incremento, debido a su color (Liao et al., 1992; Alcalde-Eon et al., 2004; Morata et al., 2003; Alcalde-Eon et al., 2006a; Alcalde-Eon et al., 2006b; Boido et al., 2006; Moreno-Arribas et al., 2008; Chinnici et al., 2009; Villiers et al., 2004).

Tras el análisis de los resultados obtenidos durante las dos añadas se podría decir que el volumen de la barrica de roble dónde se envejecieron los vinos no presenta un efecto claramente definido, ya que después de someter los vinos de Monastrell a un envejecimiento en barrica durante 12 meses no aparecieron grandes diferencias en los parámetros cromáticos determinados. En general, se observa una tendencia a que los vinos envejecidos en barricas de menor volumen presenten un mayor valor en el contenido de taninos totales y antocianos poliméricos (determinados mediante espectrofotometría y

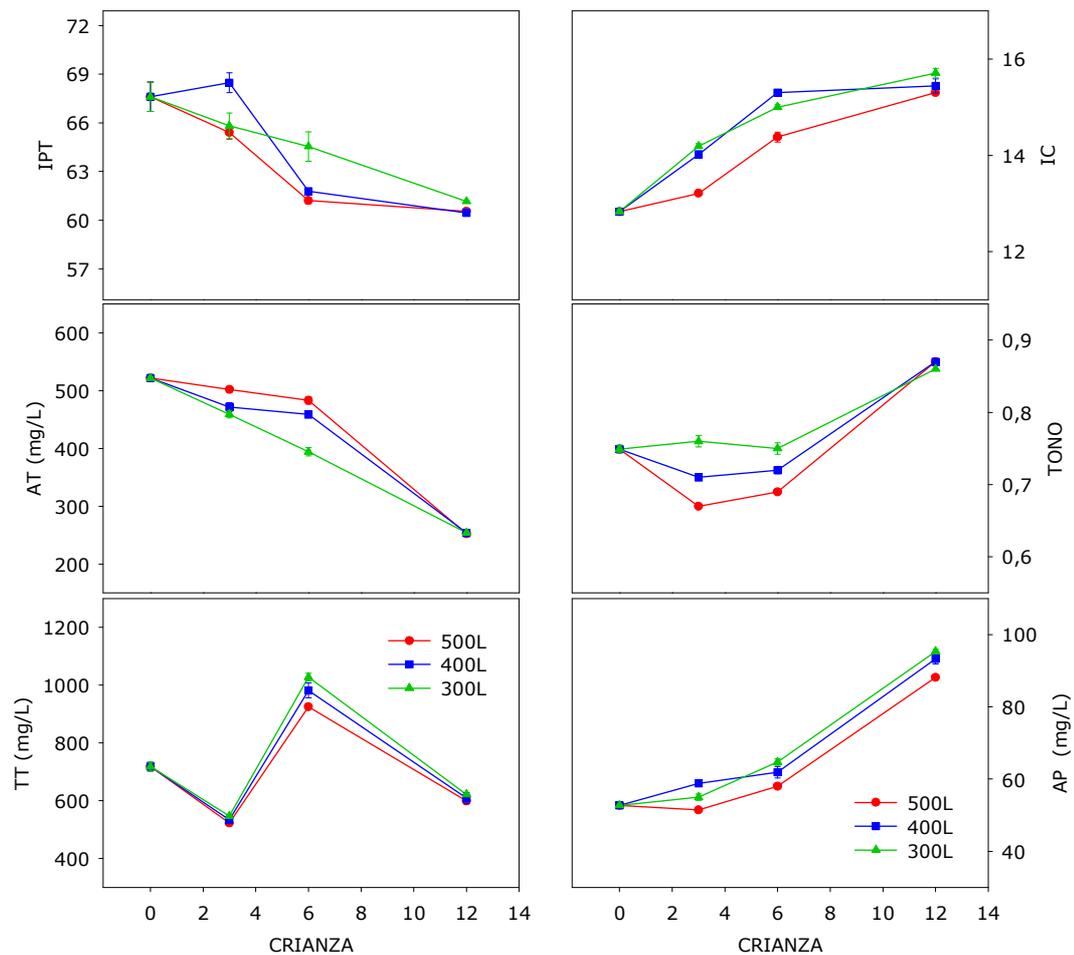
HPLC), sin embargo para el resto de parámetros no se vio una clara influencia debida al volumen de la barrica.

III.3.2.1.2. Vinos de Cabernet Sauvignon.

Para comprobar el efecto del volumen sobre el envejecimiento de los vinos de Cabernet Sauvignon se utilizaron barricas de 300, 400 y 500 litros durante la añada 2006. Esta experiencia fue repetida durante la campaña 2007, sin embargo, sólo se utilizaron barricas de 300 y 500 litros.

La Figura III.5 muestra las evoluciones de los distintos parámetros cromáticos durante la campaña 2006.

Figura III.5. Evolución de los principales parámetros cromáticos en vinos de Cabernet Sauvignon elaborados en 2006. Efecto del volumen.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3).

Cuando se analizaron los resultados en función del volumen en el que se habían envejecido los vinos se pudo comprobar que al finalizar el periodo de crianza en barrica durante la añada 2006 los vinos apenas presentaron diferencias significativas, tan sólo se observaron algunas diferencias en el color final y en el contenido en antocianos poliméricos de los vinos envejecidos en los volúmenes extremos, es decir, en 300 y 500 litros. En ese caso, los vinos envejecidos en barricas de menor volumen fueron los que mayor intensidad colorante presentaron, probablemente debido a la mayor concentración de antocianos poliméricos que presentaron.

A pesar de que en el resto de parámetros no se observaron diferencias significativas al finalizar la crianza, el volumen sí pareció influir en la velocidad a la que se produjeron los procesos, ya que si se observa la Figura III.5 se puede ver cómo aquellos vinos que fueron envejecidos en barricas de mayor volumen presentaron una caída más lenta en la concentración de antocianos durante los primeros 6 meses de crianza, mientras que la evolución de la concentración de taninos y la evolución de la tonalidad se vio más marcada en los vinos envejecidos en barricas de menor volumen, siendo la mayor relación superficie volumen una de las principales razones por las que se produjo esta evolución del proceso (Pérez-Prieto et al., 2003c; Pérez-Prieto et al., 2003b; Pérez-Prieto et al., 2002).

Los resultados que mostraron los análisis mediante HPLC (Tabla III.3), sí que parecieron mostrar una dependencia del volumen al final del envejecimiento, aunque esas diferencias encontradas por cromatografía no fueron tan grandes como para introducir claras diferencias en los parámetros determinados mediante espectrofotometría. Aquellos vinos que fueron envejecidos en barricas de menor volumen presentaron la mayor concentración de las familias de antocianos con mayor grado de polimerización y la menor concentración de antocianos monoméricos.

Tabla III.3. Perfil de antocianos en vinos de Cabernet Sauvignon determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2006. Influencia del volumen de la barrica.

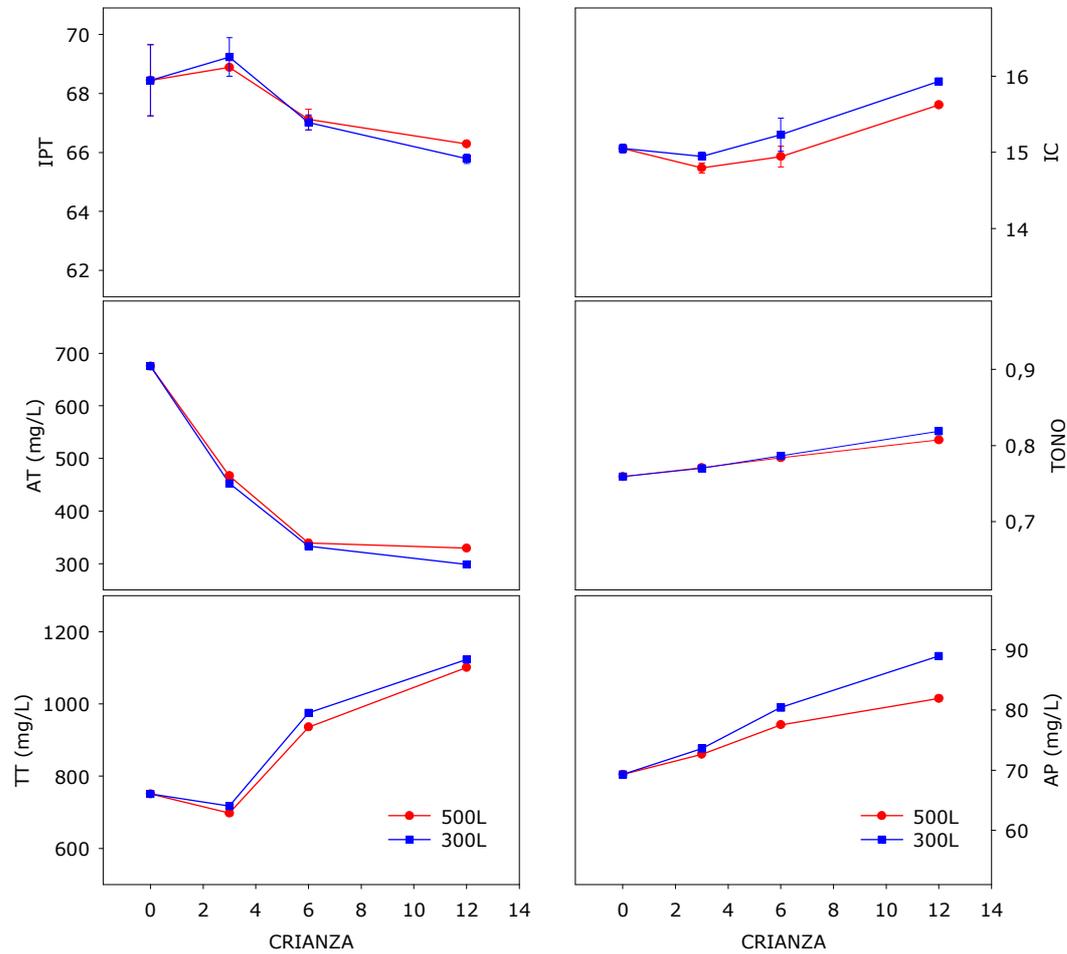
VOL	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				Σ Vit A	Σ Vit B	Σ FP+VP		
300L	58,37a	15,85b	0,61b	3,65	1,46b	6,70c	49,16b	135,80a
400L	77,68b	12,97a	0,45a	3,66	1,12a	5,23b	42,89b	144,01b
500L	103,85c	11,24a	0,44a	3,31	1,11a	4,00a	28,29a	152,24c

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: VOL: volumen.

Los resultados que se obtuvieron durante la crianza de los vinos durante la campaña 2007 fueron similares a los obtenidos la añada anterior, sin embargo, durante la añada 2007 el volumen sí que marcó algo más los parámetros cromáticos de los vinos, obteniéndose unos mayores valores de intensidad colorante y una clara mayor concentración de antocianos poliméricos en aquellos vinos envejecidos en 300 litros (Figura III.6). Estos resultados fueron ratificados por los valores obtenidos mediante HPLC, donde los vinos envejecidos en barricas de menor volumen presentaron una mayor concentración de antocianos unidos directamente a taninos, compuestos unidos mediante puente de etilo, compuestos tipo vitisina A y pico polimérico (Tabla III.4).

Al igual que en el caso de Monastrell, se puede decir que el efecto del volumen de la barrica parece afectar ligeramente a los parámetros cromáticos de los vinos. Los vinos envejecidos en barricas de menor volumen van a presentar una ligera mayor intensidad colorante, condicionada por una mayor concentración de antocianos poliméricos, tanto determinados mediante espectrofotometría como por cromatografía. Aunque en otros parámetros no se vio tan claro dicho efecto al finalizar la crianza de los vinos, la velocidad a la que evolucionaron dichos parámetros pareció verse incrementada en aquellos vinos envejecidos en barricas de menor volumen.

Figura III.6. Evolución de los principales parámetros cromáticos en vinos de Cabernet Sauvignon elaborados en 2007. Influencia del volumen de la bodega.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3).

Tabla III.4. Perfil de antocianos en vinos de Cabernet Sauvignon determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en bodega durante la añada 2007. Influencia del volumen de la bodega.

VOL	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				ΣVit A	ΣVit B	ΣFP+VP		
300L	83,57a	14,48b	0,60b	3,38b	1,04	7,09	43,24b	153,40
500L	103,22b	13,22a	0,50a	3,03a	1,10	5,93	35,88a	162,88

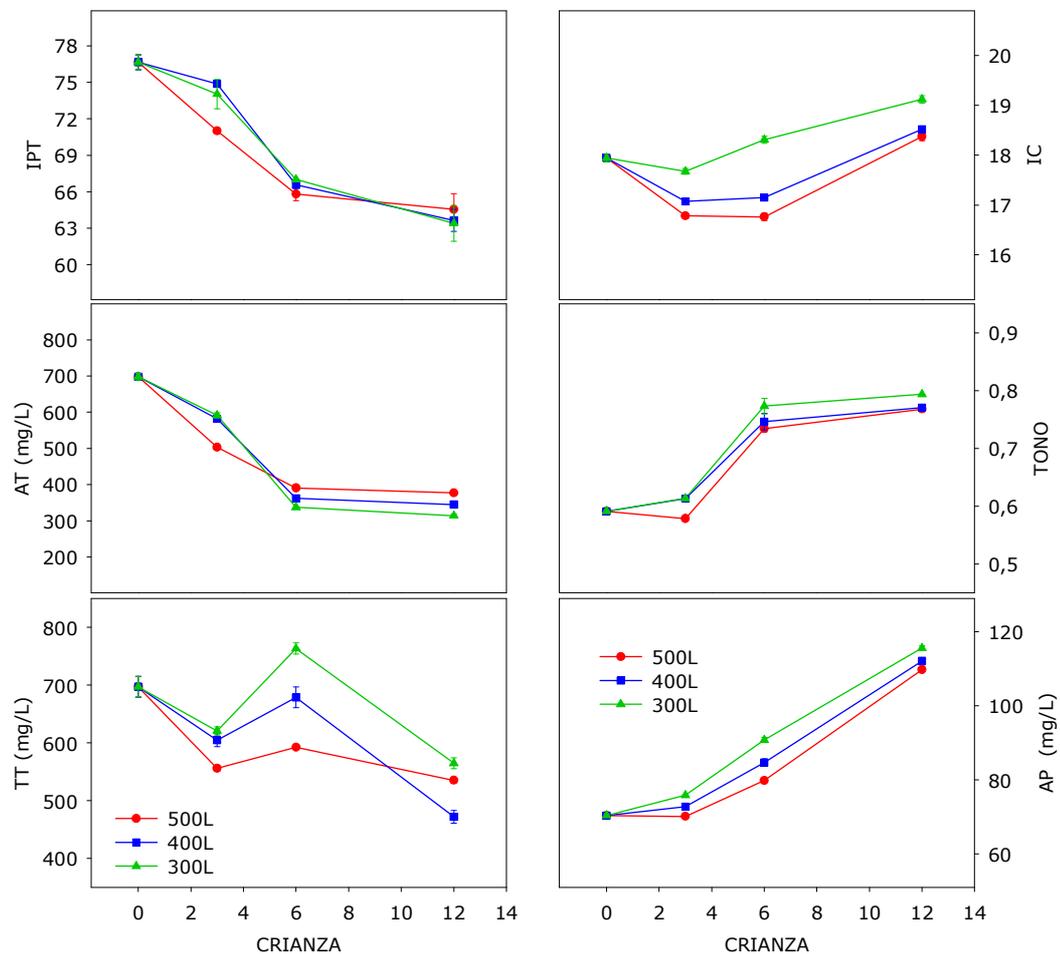
Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n = 3$. Abreviaturas: VOL: volumen.

III.3.2.1.3. Vinos de Petit Verdot.

En el caso de los vinos de Petit Verdot sólo se estudió la influencia del volumen durante la campaña 2006.

Los resultados de los principales parámetros cromáticos vienen representados en la Figura III.7.

Figura III.7 . Evolución de los parámetros cromáticos de los vinos de Petit Verdot elaborados en 2006. Influencia del volumen de la bodega.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3).

El efecto del volumen se vio reflejado en valores de intensidad colorante ligeramente mayores en aquellos vinos envejecidos en barricas con menor volumen. Este mayor valor en la intensidad

colorante fue acompañado de una mayor concentración de antocianos poliméricos y de taninos totales, siendo probablemente la razón por la cual estos vinos presentaron mayor color y tonalidad (Liao et al., 1992; Alcalde-Eon et al., 2004; Morata et al., 2003; Alcalde-Eon et al., 2006b; Alcalde-Eon et al., 2006a; Boido et al., 2006; Moreno-Arribas et al., 2008; Chinnici et al., 2009; Villiers et al., 2004).

La concentración de antocianos totales también pareció verse influenciada por el volumen, presentando aquellos vinos envejecidos en barricas de mayor volumen una mayor concentración de estos compuestos durante los últimos 6 meses, probablemente por una menor velocidad en los procesos de oxidación y precipitación de antocianos, y un menor grado de polimerización, tal y como se aprecia en la figura. Los análisis de HPLC mostraron resultados similares a los obtenidos mediante espectrofotometría, puesto que los vinos envejecidos en barricas de menor volumen terminaron el proceso de envejecimiento con la mayor concentración de todas las familias de antocianos con mayor grado de polimerización (Tabla III.5).

Tabla III.5. Perfil de antocianos en vinos de Petit Verdot determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2006. Influencia del volumen de la barrica.

VOL	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				ΣVit A	ΣVit B	ΣFP+VP		
300L	107,43a	21,60c	1,11c	5,15b	1,77b	13,53c	45,60c	196,21c
400L	110,23a	17,83b	0,93b	4,18a	1,48a	11,49b	36,27b	182,41a
500L	119,64b	15,71a	0,86a	4,26ab	1,61ab	9,26a	26,97a	178,32a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviatura: VOL: volumen.

III.3.2.2. Influencia del origen de la madera de la barrica de roble.

El efecto del origen de la madera de roble con la que se fabricó la barrica fue estudiado en los vinos de Cabernet Sauvignon y Petit Verdot, ya que no se utilizaron barricas de la misma tonelería con distinto origen de la madera para envejecer los vinos de Monastrell.

III.3.2.2.1. Vinos de Cabernet Sauvignon.

Para determinar la influencia del origen de la madera en los vinos de Cabernet Sauvignon se utilizaron barricas de la tonelería Seguin Moreau con un nivel de tostado medio y con tres tipos de madera: francesa, americana y de Europa del Este y este ensayo se repitió las dos añadas.

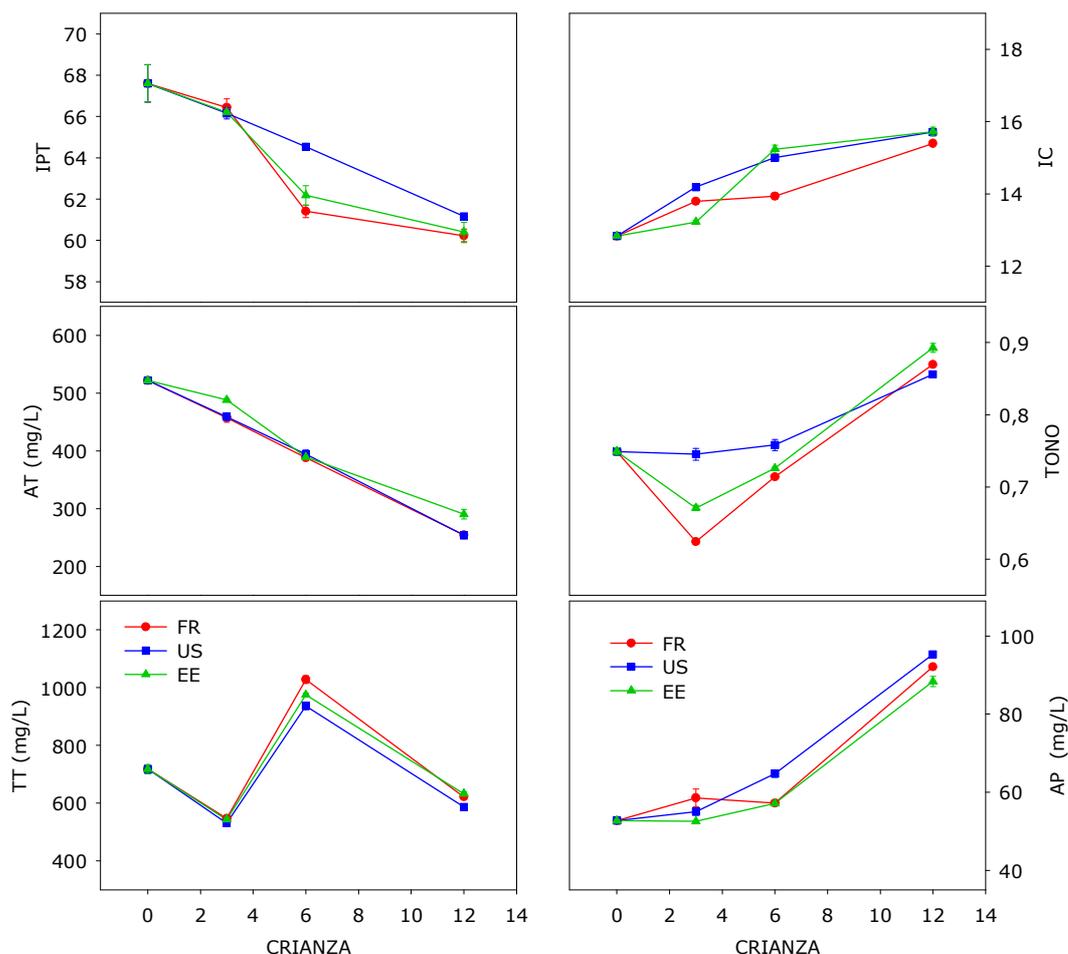
El origen de la madera podría desempeñar un papel notable a la hora de estabilizar el color de un vino, debido a que en función del origen o procedencia del roble y de la especie del mismo, la madera va a poseer unas características morfológicas, estructurales y una composición química que podrían influir en dicho proceso.

La Figura III.8 muestra los parámetros cromáticos determinados durante el envejecimiento de los vinos en la campaña 2006, los cuales apenas mostraron diferencias en función del origen de la madera de la barrica y, aunque en algunos casos fueron significativas, esas diferencias fueron pequeñas para considerar una clara influencia del origen de la madera de roble en el color de los vinos de Cabernet Sauvignon.

El IPT de los vinos mostró un claro descenso durante todo el proceso de crianza y a pesar de que en los vinos envejecidos en roble europeo durante los primeros meses descendió más rápidamente, al final no aparecieron diferencias significativas. El análisis detallado de la composición de antocianos de los vinos al finalizar el proceso pareció estar de acuerdo a los resultados que se habían obtenido previamente

(Tabla III.6), mostrando un menor grado de polimerización de los antocianos.

Figura III.8. Evolución de los parámetros cromáticos en vinos de Cabernet Sauvignon 2006. Influencia del origen de la madera del roble.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano; EE: roble de Europa del Este.

Los vinos envejecidos en barricas de roble de Europa del Este fueron los que mayor concentración de antocianos monoméricos presentaron y a su vez, también fueron los que presentaron menor concentración de antocianos con mayor grado de polimerización. Todo lo contrario sucedió con los vinos envejecidos en barricas fabricadas con roble americano.

Tabla III.6. Perfil de antocianos de los vinos de Cabernet Sauvignon determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2006. Influencia del origen de la madera de roble.

ORIGEN	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				Σ Vit A	Σ Vit B	Σ FP+VP		
FR	104,92b	12,91b	0,48b	3,79b	1,08b	4,74a	50,11a	178,03b
US	58,37a	15,85c	0,61c	3,65b	1,46c	6,70b	49,15a	135,80a
EE	109,83c	10,16a	0,34a	3,08a	0,79a	4,97a	52,45b	181,62b

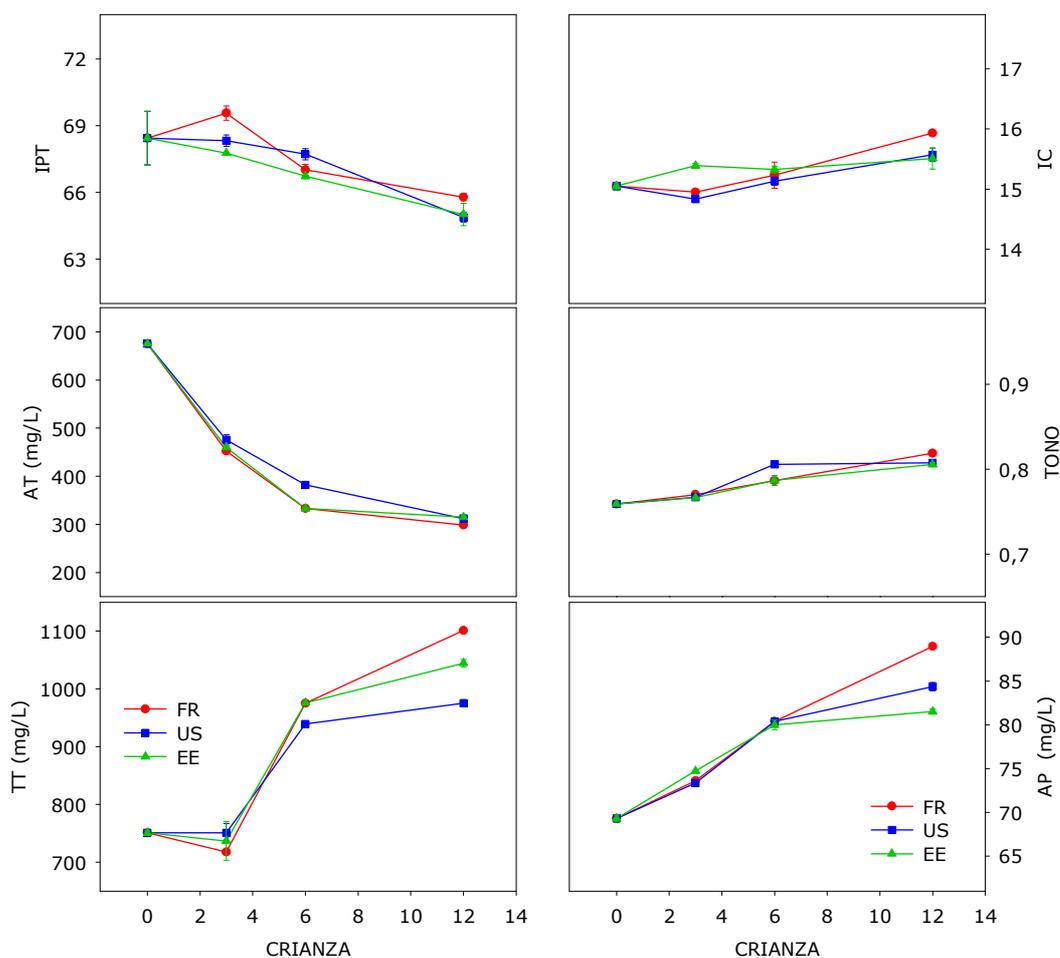
Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano; EE: roble de Europa del Este.

La intensidad colorante de estos vinos se incrementó durante el periodo de envejecimiento, presentando los vinos envejecidos en barricas americanas y de Europa del Este los mayores valores a los 6 meses de envejecimiento, aunque dichas diferencias desaparecieron al finalizar el periodo de envejecimiento en barrica de roble.

Se observó que durante los 3 primeros meses se produjo una caída en la tonalidad en los vinos de las barricas francesas y de Europa del Este. Dicho descenso en el tono se pudo deber a una mayor formación de compuestos unidos mediante puente de etilo, compuestos que presentan un color violáceo-azulado (Cheynier, 2001; Cano-López et al., 2007). Después de esos tres meses, la tonalidad aumentó en todos los casos, pero ese aumento fue más acusado en los vinos de las barricas francesas y de Europa del Este y al finalizar el proceso, estos vinos mostraron valores ligeramente mayores. Una mayor presencia en los vinos envejecidos en roble americano de compuestos unidos mediante puente de etilo, podría ser la razón de la menor tonalidad, ya que estos vinos fueron los que finalizaron el proceso de crianza con mayor concentración de estos compuestos (Tabla III.6).

Durante la campaña 2007 los resultados obtenidos fueron similares a los mostrados en la campaña anterior, aunque las diferencias fueron algo mayores en algunos parámetros (Figura III.9).

Figura III.9. Evolución de los parámetros cromáticos en vinos de Cabernet Sauvignon 2007. Influencia del origen de la madera del roble.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano; EE: roble de Europa del Este.

Las evoluciones del IPT, antocianos totales y tonalidad no presentaron diferencias significativas en función del origen de la madera. Aparecieron algunas diferencias en el contenido de taninos totales, antocianos poliméricos e intensidad colorante al finalizar el proceso de crianza. Se observó que los vinos envejecidos en barricas

de roble francés fueron las que presentaron mayores valores en los parámetros mencionados anteriormente, lo que no se observó en la campaña anterior.

Los resultados obtenidos mediante HPLC mostraron un comportamiento muy similar al que se había obtenido durante la campaña 2006 (Tabla III.7). Los vinos envejecidos en barricas de roble de Europa del Este conservaron una mayor concentración de antocianos monoméricos, mientras que aquellos vinos que fueron envejecidos en roble francés y americano presentaron una mayor concentración de compuestos más polimerizados.

Tabla III.7. Perfil de antocianos de los vinos de Cabernet Sauvignon determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2007. Influencia del origen de la madera de roble.

ORIGEN	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				ΣVit A	ΣVit B	ΣFP+VP		
FR	83,57a	14,48a	0,60	3,38a	1,04a	7,09b	43,24b	153,40a
US	100,16b	15,94b	0,56	3,33a	1,28b	7,00b	40,43ab	168,70b
EE	107,42c	15,24ab	0,54	3,76b	1,11a	5,43a	35,63a	169,13b

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano; EE: roble de Europa del Este.

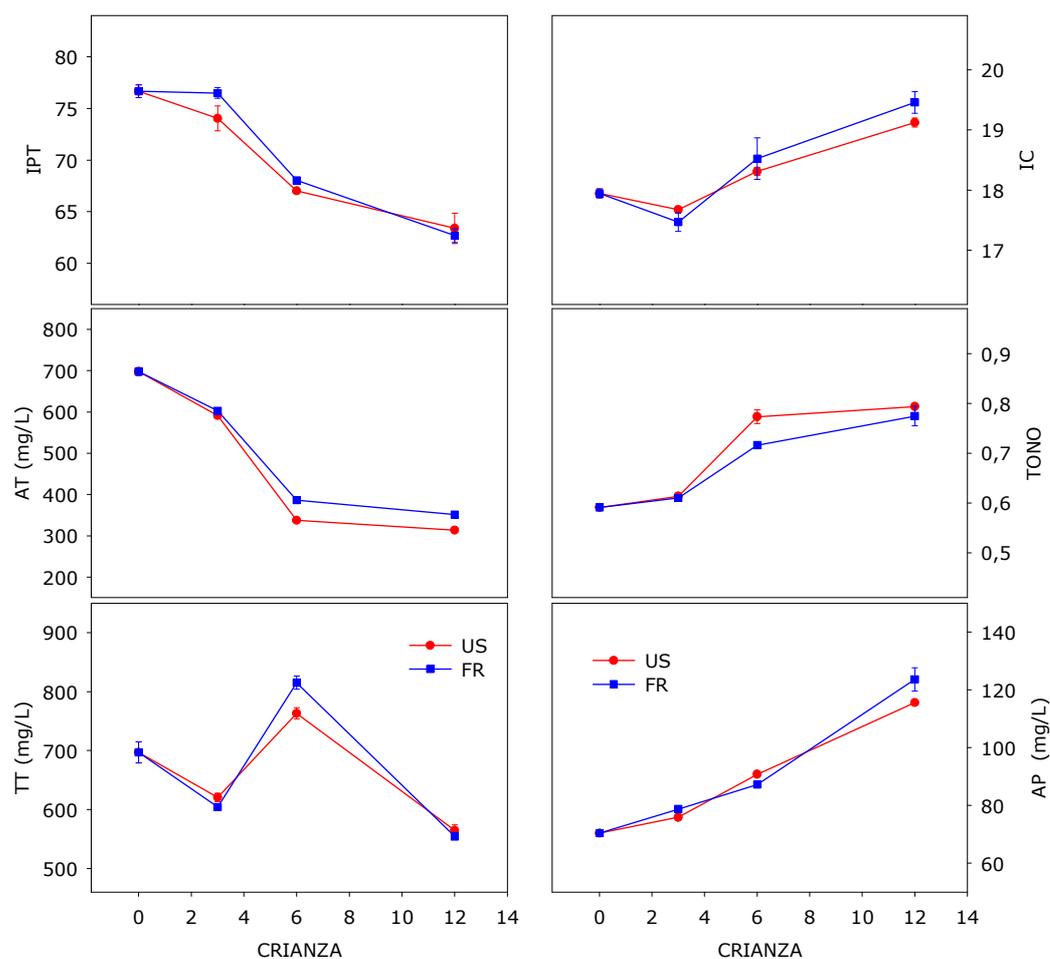
Se podría decir que el efecto del origen de la madera de roble no afecta significativamente a los parámetros cromáticos de vinos de Cabernet Sauvignon envejecidos durante 12 meses de crianza. Tan sólo pareció verse condicionado por el origen de la madera el contenido de taninos totales de los vinos, dónde los vinos envejecidos en roble europeo presentaron una mayor concentración de estos compuestos, aunque estas diferencias en algunos casos sólo fueron encontradas en algún punto concreto de la crianza de los vinos.

III.3.2.2.2. Vinos de Petit Verdot.

Para el estudio de la influencia del origen de la madera en los vinos de Petit Verdot se utilizaron barricas de roble fabricadas con roble francés y barricas fabricadas con roble americano.

Las determinaciones espectrofotométricas mostraron que los vinos que fueron envejecidos en barricas de roble francés presentaron una intensidad colorante algo mayor, sobre todo al finalizar el proceso de envejecimiento (Figure III.10).

Figura III.10. Evolución de los principales parámetros cromáticos de los vinos de Petit Verdot durante la campaña 2006. Efecto del origen de la madera de roble.



Las barras de error representan la desviación estandar de la media (n=3). Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano.

A su vez, estos vinos presentaron una evolución de la tonalidad menos acusada durante casi todo el proceso, pero al finalizar el periodo de crianza no aparecieron diferencias significativas en el tono de los vinos. Este comportamiento pudo indicar que estos vinos sufrieron una menor oxidación de algunos de sus compuestos y una posible mayor formación de compuestos mediados mediante puente de etilo (Cheynier, 2001; Cano-López et al., 2007). Los resultados obtenidos mediante HPLC podrían corroborar esa mayor formación de compuestos azulados, puesto que al finalizar el proceso de crianza conservaron una mayor concentración de compuestos unidos mediante puente de etilo (Tabla III.8).

Tabla III.8. Perfil de antocianos de los vinos de Petit Verdot determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2006. Influencia del origen de la madera de roble.

ORIGEN	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				ΣVit A	ΣVit B	ΣFP+VP		
FR	133,74b	24,03	4,01b	4,79	1,66	16,25b	48,52	232,98b
US	107,43a	21,60	1,11a	5,14	1,77	13,53a	45,60	196,21a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano.

Algunos autores han mostrado que la estructura del roble francés es diferente a la que presenta el roble americano, lo que condiciona algunas las propiedades físico-mecánicas de la madera de roble, como lo serían la permeabilidad a los gases en la misma (Chatonnet y Dubourdiou, 1998). Este fenómeno pareció influir en el caso de la evolución de los antocianos totales libres de los vinos de Petit Verdot envejecidos en roble francés, presentando un descenso menos acusado en la concentración de antocianos libres totales al finalizar la crianza y a su vez un mayor contenido en antocianos

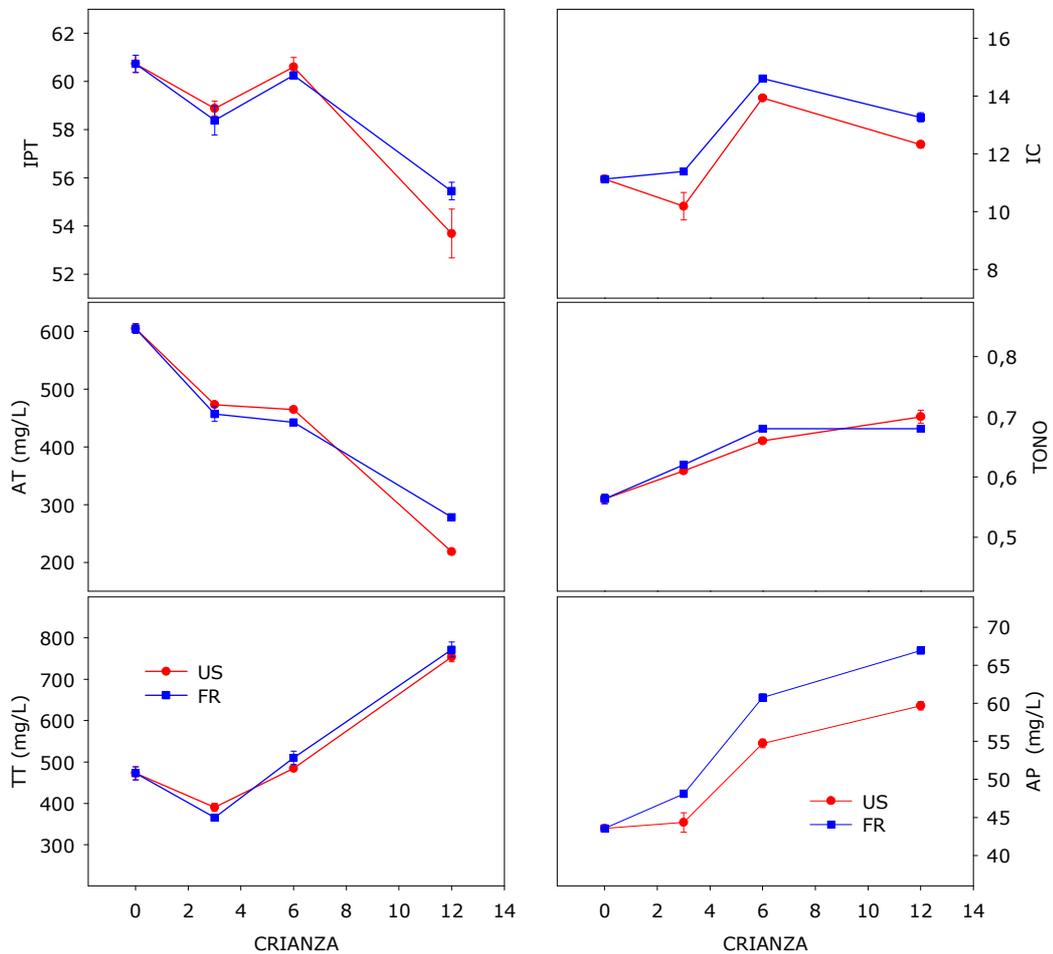
poliméricos. Esta evolución se podría haber debido a una difusión más controlada de oxígeno a través de la madera de roble, permitiendo una mejor evolución de los parámetros anteriormente mencionados, lo que repercutió en una mayor intensidad colorante del vino.

Por otro lado, en el caso de los vinos envejecidos en barricas de roble americano se observó una mayor caída en la concentración de antocianos libres totales, lo que se pudo deber a una precipitación u oxidación de parte de estos compuestos, puesto que ese mayor descenso no se vio reflejado en el aumento de los compuestos poliméricos. Estos resultados son similares a los obtenidos por Pérez-Prieto et al. (2003c) y Gómez-Cordobés et al. (2001), donde observaron una evolución más rápida del color de los vinos envejecidos en roble americano, presentando un mayor grado de polimerización de los taninos y menor grado de polimerización de los antocianos. Estos resultados fueron ratificados mediante cromatografía líquida, observando una mayor concentración de antocianos más polimerizados en aquellos vinos envejecidos en barricas de roble francés.

Los resultados obtenidos durante la añada 2007 se ajustaron bastante al comportamiento mostrado durante la añada anterior. Si se observan los resultados representados en la Figura III.11 se podría decir, que en términos generales los vinos envejecidos en barricas de roble francés presentaron mejores características cromáticas.

La evolución del IPT mostró un ligero cambio respecto a la añada anterior, puesto que todos los vinos envejecidos en barrica presentaron un máximo a los 6 meses, aunque tras este periodo, aquellos vinos envejecidos en barricas americanas presentaron un mayor descenso en este parámetro, probablemente por la mayor caída en el valor de los antocianos de los vinos, aunque también pudieron desaparecer del medio otros polifenoles, tales como flavonoles y ácidos cinámicos debido probablemente a una precipitación de los mismos o incluso pudieron desempeñar cierto papel antioxidante (Brenna y Pagliarini, 2001; De-Beer et al., 2006).

Figura III.11. Evolución de los principales parámetros cromáticos de los vinos de Petit Verdot durante la campaña 2007. Efecto del origen de la madera de roble.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano.

De nuevo, fueron los vinos envejecidos en roble francés los que presentaron un mayor contenido de antocianos poliméricos, correspondiéndose estos resultados con los obtenidos durante la campaña anterior y con otros autores (Pérez-Prieto et al, 2003a; Gómez-Cordobés et al., 2001), tal y como se ha comentado anteriormente.

El contenido en taninos totales de los vinos fue muy similar en todos los casos, no apareciendo diferencias significativas en función del

tipo de roble usado. Durante esta añada el mayor valor de taninos fue alcanzado al finalizar el proceso de envejecimiento, presentando valores similares a la añada anterior.

Todas las evoluciones que se han comentado anteriormente se vieron reflejadas en los valores de intensidad colorante y tonalidad que presentaron los distintos vinos. Tras el máximo observado en intensidad colorante a los 6 meses se produjo una caída en el valor de la intensidad colorante de los vinos, coincidiendo con el fuerte descenso del IPT y los antocianos totales, lo que pudo indicar una precipitación de parte de la materia colorante presente en el vino. A pesar de todo, los vinos envejecidos en roble francés continuaron presentando mayor valor en la intensidad colorante.

El perfil de antocianos de los vinos al finalizar el proceso (Tabla III.9) permitió comprobar que los vinos con mayor intensidad colorante presentaron una mayor concentración de compuestos polimerizados, mostrando diferencias significativas en el contenido de aductos directos y unidos mediante puente de etilo en los vinos envejecidos en roble francés.

Tabla III.9. Perfil de antocianos de los vinos de Petit Verdot determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2007. Influencia del origen de la madera de roble.

ORIGEN	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				Σ Vit A	Σ Vit B	Σ FP+VP		
FR	69,66b	11,08b	2,02b	2,28	0,16	8,08	35,59	128,86b
US	51,44a	9,85a	0,05a	2,00	0,18	8,88	30,70	103,11a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n = 3$. Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano.

El contenido en antocianos monoméricos y el contenido total de antocianos totales determinados mediante HPLC también mostró que

los vinos envejecidos en roble francés presentaron una mayor concentración al finalizar el proceso, corroborando en parte los resultados que previamente se habían obtenido espectrofotométricamente.

Como conclusión, el origen de la madera no parece afectar de forma muy importante al color de los vinos de Petit Verdot, aunque los vinos envejecidos en roble francés, probablemente condicionado por un proceso de micro-oxigenación más controlado, incrementan ligeramente la intensidad colorante y la polimerización de los antocianos.

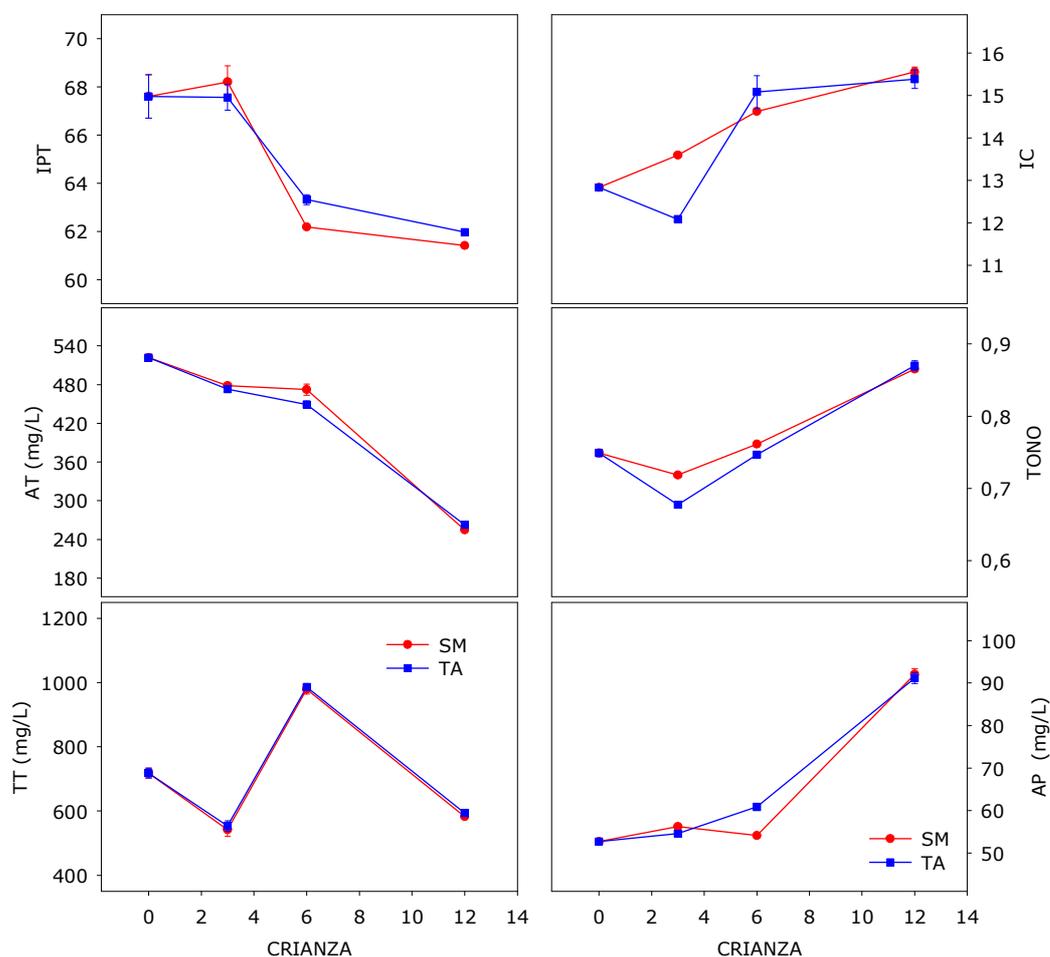
III.3.2.3. Influencia de la tonelería seleccionada para el envejecimiento.

El efecto de la tonelería fue estudiado en los vinos de Petit Verdot durante las dos añadas y en los vinos de Cabernet Sauvignon durante la campaña 2006. Para realizar este estudio se compararon barricas de la tonelería Seguin Moreau y Taransaud. La decisión de realizar este tipo de estudio fue tomada por intereses particulares de la bodega, debido a los factores estratégicos que implica la elección del tipo de barrica.

III.3.2.3.1. Vinos de Cabernet Sauvignon.

La evolución que mostraron los diferentes parámetros cromáticos determinados se ha representado en la Figura III.12. En general, las evoluciones de los parámetros cromáticos determinados siguieron un comportamiento muy similar al que anteriormente se ha descrito, presentando diferencias prácticamente nulas en función de la tonelería utilizada. Tan sólo se encontró un valor ligeramente mayor del IPT al finalizar el proceso de envejecimiento en aquellos vinos que se habían envejecidos en barricas de la tonelería Taransaud.

Figura III.12. Evolución de los parámetros cromáticos en vinos de Cabernet Sauvignon 2006. Efecto de la tonelería.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). Abreviaturas: SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

Esta ausencia de diferencias en los parámetros cromáticos también se hizo patente en la determinación de los antocianos mediante HPLC al finalizar el envejecimiento, tal y como muestra la Tabla III.10. Tan sólo se encontraron diferencias en el contenido de los antocianos monoméricos, lo que repercutió en el contenido total de antocianos, siendo los vinos envejecidos en barricas Taransaud los que mayor concentración de estos compuestos presentaron. Sin embargo, las fracciones monoméricas son quizás las que menor peso representan en el color final dentro de un vino que se ha sometido a

envejecimiento, tal y como otros autores han indicado (Atanasova et al., 2002; Cano-López et al., 2006).

Tabla III.10. Perfil de antocianos en vinos de Cabernet Sauvignon determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2006. Influencia de la tonelería.

TN	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				Σ Vit A	Σ Vit B	Σ FP+VP		
SM	92,14a	13,44	0,36	3,82b	1,03	4,91	33,36	149,07a
TA	108,23b	12,82	0,34	3,55a	0,95	4,93	31,42	162,24b

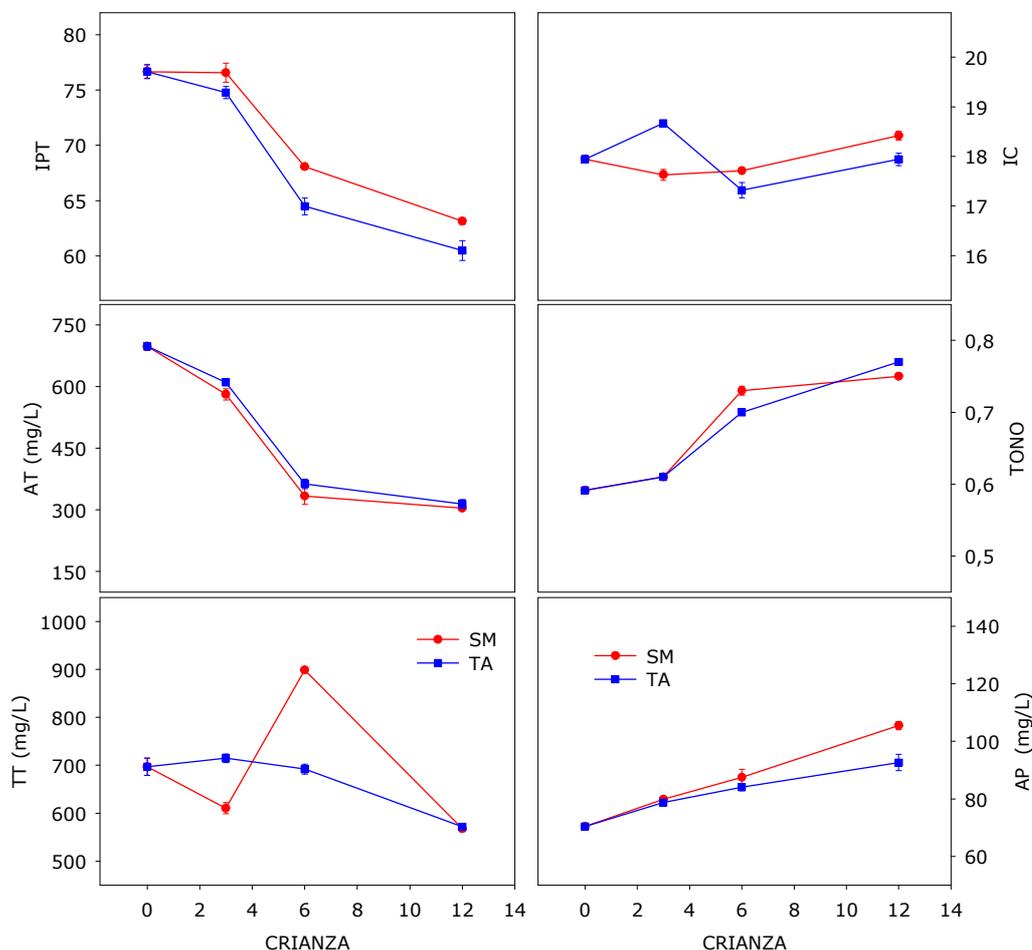
Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: TN: tonelería; SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

III.3.2.3.2. Vinos de Petit Verdot.

Los resultados obtenidos durante la añada 2006 en los vinos de Petit Verdot se han representado en la Figura III.13.

El perfil de evolución del IPT presentó una curva muy similar a la que presentó la evolución de la concentración de antocianos totales, lo que parece indicar que estos compuestos marcaron fuertemente los valores del IPT, aunque en el caso del IPT del vino aparecieron diferencias significativas en función de la tonelería y en el caso de los antocianos totales libres no. A partir de los 3 meses de crianza, el descenso del IPT fue menos acusado en aquellos vinos envejecidos en barricas Seguin Moreau. Como se puede apreciar en la Figura III.13, el aumento de la concentración de taninos totales en los vinos envejecidos en barricas Seguin Moreau pudo compensar la caída del valor del IPT de esos vinos, aunque no hay que olvidar el aporte de otros compuestos fenólicos, como ya se ha comentado con anterioridad.

Figura III.13. Evolución de los parámetros cromáticos en vinos de Petit Verdot 2006. Efecto de la tonelería.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). Abreviaturas: SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

Por otro lado, la concentración de taninos totales al finalizar el proceso de envejecimiento no mostró dependencia del tipo de bodega utilizada, sin embargo, durante el proceso mostró puntos en los cuales aparecieron diferencias claramente marcadas. A los 3 meses, los vinos envejecidos en barricas Seguin Moreau mostraron un descenso en la concentración de taninos, probablemente debido a la combinación con antocianos para dar antocianos poliméricos o a una precipitación de aquellos taninos combinados entre sí de elevado peso molecular (Pérez-Prieto et al., 2003c; Cano-López et al., 2010). Los otros vinos mostraron un leve ascenso en la concentración de taninos totales, lo

que pudo indicar que el aporte de compuestos de la madera compensó en ese punto las posibles pérdidas.

A los 6 meses se observó como los vinos envejecidos en barricas Taransaud presentaron unas concentraciones de taninos totales muy bajas comparadas con los vinos envejecidos en Seguin Moreau, lo que pareció indicar que el aporte de taninos por parte de las barricas Taransaud fue menor, sin embargo, a partir de este punto se produjo un fuerte descenso en la concentración de taninos totales en los vinos envejecidos en barricas Seguin Moreau, lo que pudo indicar un elevado nivel de polimerización entre antocianos y taninos, tal y como se puede apreciar en la Figura III.13, o entre los propios taninos, provocando la formación de compuestos de elevado tamaño que pudieron precipitar y desaparecer del medio. Tampoco hay que olvidar que parte de los elagitaninos aportados por la madera pudieron actuar como antioxidantes. Todo esto pudo ser la causa por la que no aparecieron diferencias en el contenido de taninos totales de los vinos al finalizar el envejecimiento en barrica.

La evolución del contenido de antocianos poliméricos determinados espectrofotométricamente indicó que las barricas de Seguin Moreau favorecen una mayor formación de compuestos con mayor grado de polimerización, ya que al finalizar el proceso de crianza los vinos envejecidos en estas barricas presentaron un mayor concentración de estos compuestos. Sin embargo, las diferencias encontradas espectrofotométricamente no fueron tan marcadas cuando se analizaron los vinos mediante cromatografía líquida, mostrando sólo diferencias el contenido de antocianos monoméricos y totales de los vinos envejecidos en barricas Seguin Moreau (Tabla III.11). Los vinos envejecidos en barricas Taransaud presentaron una elevada intensidad colorante a los 3 meses comparada con los vinos envejecidos en barricas Seguin Moreau. Este incremento se pudo deber a una elevada formación de compuestos poliméricos del tipo A-et-T, aunque estos compuestos pudieron alcanzar un elevado peso molecular y precipitar, lo que pudo provocar el descenso en la intensidad colorante de los vinos envejecidos en barricas Taransaud a

partir de los 3 meses, momento en el que la intensidad colorante experimentó un descenso que a los 6 meses situó los valores de intensidad colorante de los vinos de barricas Taransaud por debajo de aquellos envejecidos en barricas Seguin Moreau. A partir de este punto la intensidad colorante de los vinos envejecidos en barricas Seguin Moreau presentaron un mayor valor de intensidad colorante, coincidiendo con el mayor valor de antocianos poliméricos determinados espectrofotométricamente.

Tabla III.11. Perfil de antocianos en vinos de Petit Verdot determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2006. Influencia de la tonelería.

TN	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				ΣVit A	ΣVit B	ΣFP+VP		
SM	137,45b	18,94	0,87	4,42	1,63	11,15	23,28	197,75b
TA	124,41a	19,11	0,89	5,20	1,63	9,73	24,35	185,32a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: TN: tonelería; SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

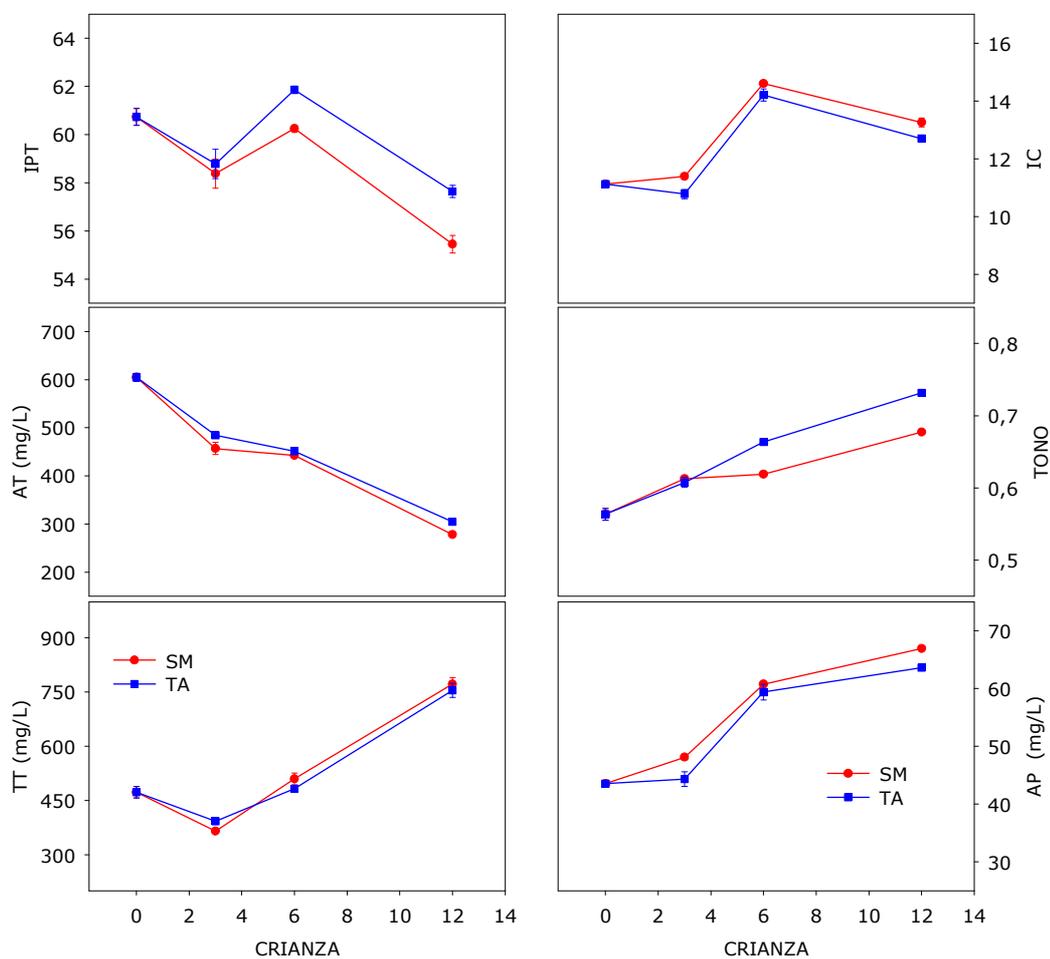
Los resultados obtenidos durante la añada 2007 también mostraron diferencias significativas en función del tipo de tonelería utilizada para el envejecimiento.

La evolución del IPT mostró un valor máximo a los 6 meses de envejecimiento en todos los vinos (Figura III.14), sin embargo dicho valor fue superior en aquellos vinos envejecidos en barricas Taransaud, los cuales siguieron mostrando un valor más elevado al finalizar el proceso de envejecimiento. Este tipo de evolución ya ha sido discutida en apartados anteriores.

También se pudo observar que durante el periodo comprendido entre los 3 y 6 meses la concentración de antocianos no disminuyó en exceso. Tal y como se ha apreciado en apartados anteriores, el valor

del IPT parece estar bastante ligado a la evolución de los antocianos totales y fuertes caídas en la concentración de estos compuestos podría originar fuertes caídas en el valor del IPT. El menor ritmo de caída durante el periodo de tiempo mencionado anteriormente pudo condicionar el efecto positivo del aporte de compuestos de la madera.

Figura III.14. Evolución de los parámetros cromáticos en vinos de Petit Verdot 2007. Efecto de la tonelería.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). Abreviaturas: SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

A lo largo de todo el proceso de envejecimiento la evolución de la concentración de antocianos totales no mostró grandes diferencias en función de la tonelería usada, sin embargo, el ritmo de disminución

de los antocianos de los vinos envejecidos en barricas Seguin Moreau fue un poco mayor, presentando al final del proceso una menor concentración en estos compuestos. Dicho mayor ritmo de descenso en la concentración de antocianos totales se correspondió con un mayor ritmo de crecimiento del valor de los antocianos poliméricos. Esta diferencia que se observó en el contenido en antocianos poliméricos al finalizar el proceso de envejecimiento mediante espectrofotometría se pudo ratificar mediante el análisis por cromatografía líquida de los vinos (Tabla III.12).

Tabla III.12. Perfil de antocianos en vinos de Petit Verdot determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2007. Influencia de la tonelería.

TN	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				ΣVit A	ΣVit B	ΣFP+VP		
SM	69,66	11,08b	2,02b	2,28	0,16	8,08	35,59b	128,86
TA	75,15	9,99a	0,05a	2,06	0,16	7,69	25,39a	120,47

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: TN: tonelería; SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

En el caso de los vinos envejecidos en barricas de Seguin Moreau se comprobó como estos vinos presentaron una mayor concentración de aductos directos, compuestos unidos mediante puente de etilo y del pico polimérico. Si se tienen en cuenta la suma de todas las familias de antocianos con mayor grado de polimerización se pudo comprobar como los vinos envejecidos en las barricas anteriormente mencionadas presentaron la mayor concentración de estos compuestos (59,20 mg/L).

Estas diferencias que mostraron los vinos en su composición antocianica se vio reflejada en la intensidad colorante que presentaron los mismos. Si se observa la evolución de la intensidad colorante mostrada en la Figura III.14 se puede comprobar como aquellos vinos

envejecidos en barricas Seguin Moreau presentaron la mayor intensidad colorante durante todo el proceso de crianza y a su vez, también presentaron una menor evolución del tono, sobre todo a partir de los 3 meses de crianza.

El efecto de la tonelería ha mostrado que se introducen diferencias significativas en el envejecimiento de los vinos de Petit Verdot, diferencias que se observan los dos años de estudio, donde las barricas fabricadas por la tonelería Seguin Moreau han dado los mejores resultados para las características cromáticas de los vinos de Petit Verdot cuando estos vinos van a permanecer al menos 12 meses en barricas de roble.

III.3.2.4. Influencia del tostado de la madera de la barrica de roble.

El efecto del grado de tostado de la madera con la que estaba elaborada la barrica de roble fue estudiado en todos los vinos durante las dos añadas. Los tipos de tostados estudiados fueron el tostado medio (M) y el tostado medio plus (M+), aunque en los vinos de Monastrell también se ensayó con un tipo de tostado especial para tintos (SR) que realizaba la tonelería Mercurey.

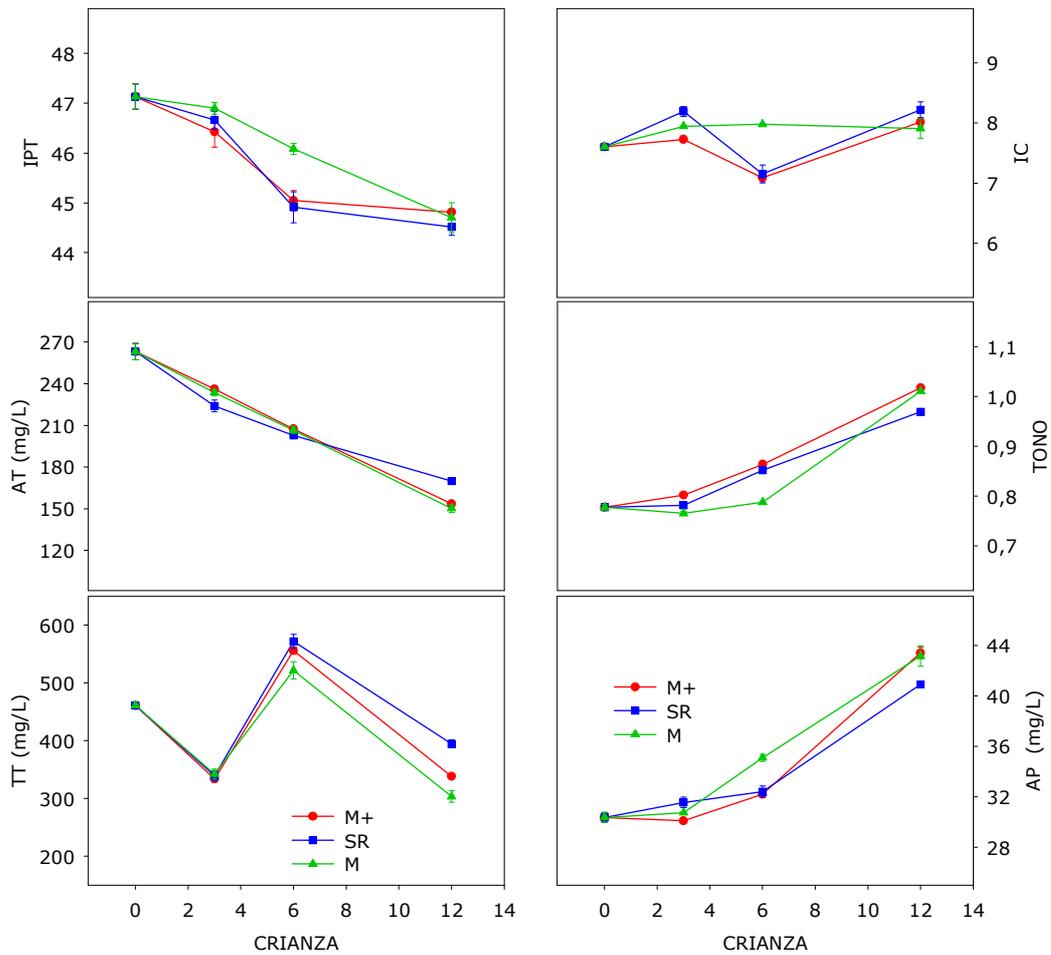
III.3.2.4.1. Vinos de Monastrell.

El efecto del grado de tostado de la madera se comprobó en los vinos de Monastrell con tres grados de tostado durante la añada 2006, un grado de tostado medio (M), medio plus (M+) y un tostado especial para tintos (SR). El ensayo se repitió con alguna modificación durante la añada 2007, ya que el tostado medio plus (M+) fue eliminado y sólo se realizó el estudio con los tostados M y SR.

Si se analizan los resultados obtenidos se puede comprobar que la evolución general de todos los compuestos fue similar a las descritas en otros apartados y al finalizar el envejecimiento se podría decir que

el nivel de tostado solo afectó ligeramente al contenido final de antocianos totales, taninos totales y antocianos poliméricos (Figura III.15).

Figura III.15. Evolución de los parámetros cromáticos en vinos de Monastrell 2006. Efecto del tostado de la madera.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). Abreviaturas: M: tostado medio; SR: tostado especial para vino tinto; M+: tostado medio plus.

Aquellos vinos que permanecieron en barricas con tostado SR presentaron una mayor cantidad de antocianos totales al finalizar el proceso de crianza, pero esta mayor concentración de antocianos se pudo deber a un menor grado de polimerización, presentando una

mayor concentración de antocianos en forma monomérica. Esta afirmación parece estar de acuerdo con el contenido final de antocianos poliméricos que presentaron estos vinos, ya que los vinos procedentes de barricas con tostado SR fueron los que menor contenido de antocianos poliméricos presentaron.

La concentración final de taninos totales mostró que los vinos envejecidos en barricas con tostado SR presentaron una mayor concentración de estos compuestos. De acuerdo a las especificaciones suministradas por la tonelería, el tipo de tostado SR es un tostado que aplica menor temperatura, lo que podría producir una menor degradación de elagitaninos de la madera (Hale et al., 1999; Doussot et al., 2002). De la misma manera cabría esperar que los vinos envejecidos en barricas con tostado M+ fueran los que menor concentración de taninos presentaran, aunque esa suposición teórica no se vio claramente reflejada en los vinos.

Los resultados obtenidos mediante HPLC mostraron que el contenido final de antocianos de los vinos fue muy similar en todos los casos (Tabla III.13), siendo la concentración de antocianos totales ligeramente superior en aquellos vinos envejecidos en barricas con tostado SR. Estos valores parecen corresponderse con los obtenidos mediante espectrofotometría.

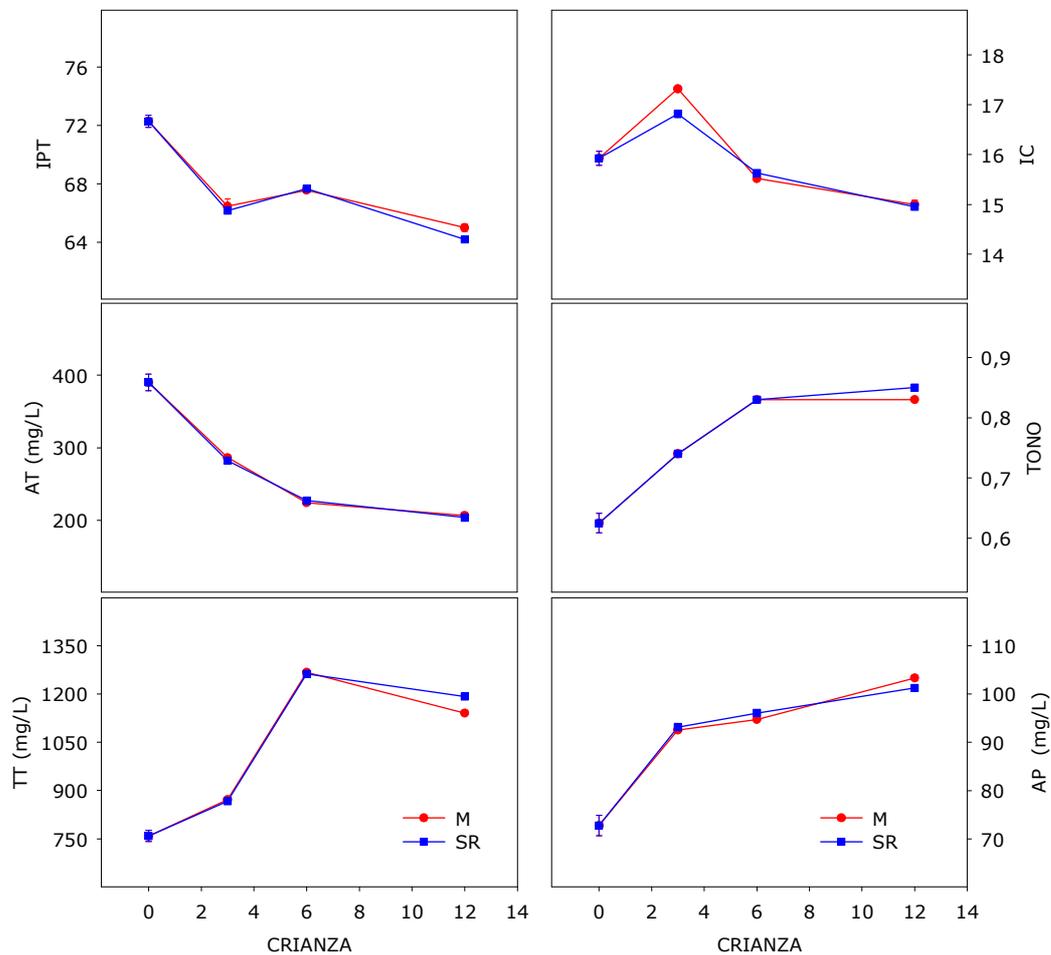
Tabla III.13. Perfil de antocianos en vinos de Monastrell determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2006. Influencia del tostado.

TSD	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				ΣVit A	ΣVit B	ΣFP+VP		
SR	42,02b	3,56b	0,90a	2,03b	0,49	2,44b	12,54	63,98b
M	38,07a	2,78a	0,82a	1,45a	0,38	2,48b	13,66	59,64a
M+	36,01a	2,50a	1,25b	1,45a	0,40	2,04a	12,10	55,76a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: TSD: tostado; M: tostado medio; SR: tostado especial para vino tinto; M+: tostado medio plus.

Los resultados obtenidos durante la campaña 2007 mostraron que la influencia del grado de tostado de la madera (M y SR) apenas influyó en los principales parámetros cromáticos que caracterizan a los vinos tintos, ya que el comportamiento de los vinos fue muy similar en todos los casos (Figura III.16).

Figura III.16. Evolución de los parámetros cromáticos en vinos de Monastrell 2007. Efecto del tostado de la madera.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). Abreviaturas: M: tostado medio; SR: tostado especial para vino tinto.

Al finalizar el proceso de envejecimiento, fueron los vinos que procedían de barricas con tostado SR los que de nuevo presentaron una mayor concentración de taninos totales y un contenido de

antocianos poliméricos ligeramente menor, lo que podría justificar un menor descenso en la concentración de taninos.

El mayor contenido en taninos totales al final de la crianza podría haber sido el responsable del ligero aumento que experimentó el tono de estos vinos durante el último periodo de crianza debido a polimerizaciones entre los propios taninos, aunque no hay que olvidar que otros compuestos fenólicos extraídos de la madera podrían contribuir en este incremento del tono (Pérez-Prieto et al., 2003b; Pérez-Prieto et al., 2003c; Feuillat et al., 2000). Las bajas diferencias encontradas en la mayor parte de los parámetros cromáticos determinados se vio reflejado en la intensidad colorante de los vinos, puesto que tras 12 meses de envejecimiento no aparecieron diferencias significativas.

La composición antociánica de los vinos también mostró gran similitud, ya que tan sólo mostraron diferencias significativas las fracciones de flavanil y fenilpiranoantocianos, y la fracción de antocianos monoméricos, siendo más elevada la concentración de estos compuestos en aquellos vinos envejecidos en barricas con tostado M (Tabla III.14). Los resultados obtenidos durante las dos añadas indican que el nivel de tostado de la madera de la barrica con la que se envejecen los vinos de Monastrell no afecta de forma significativa al resultado cromático final de los vinos.

Tabla III.14. Perfil de antocianos en vinos de Monastrell determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2007. Influencia del tostado.

TSD	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				Σ Vit A	Σ Vit B	Σ FP+VP		
SR	76,84a	15,08	0,70b	4,39	1,98	4,96a	37,80	141,86a
M	91,76b	15,04	0,60a	3,97	2,19	6,58b	42,26	162,20b

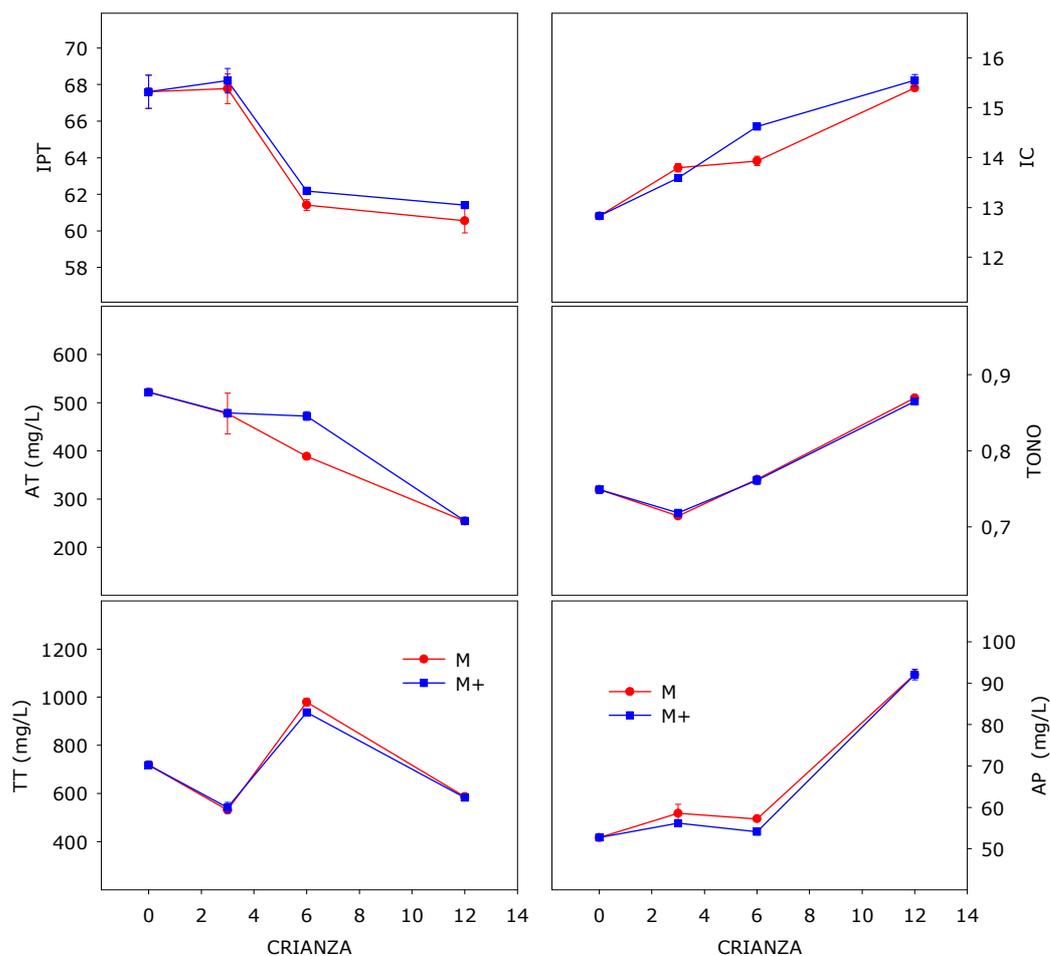
Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: TSD: tostado; M: tostado medio; SR: tostado especial para vino tinto.

III.3.2.4.2. Vinos de Cabernet Sauvignon.

La influencia del grado de tostado en los parámetros cromáticos de los vinos de Cabernet Sauvignon se comprobó usando barricas con tostado medio (M) y medio plus (M+) de la tonelería Seguin Moreau durante la campaña 2006 y 2007.

En todos los casos se observó que el nivel de tostado de la madera de roble no introdujo diferencias significativas durante el envejecimiento en barrica de roble (Figura III.17).

Figura III.17. Evolución de los parámetros cromáticos en vinos de Cabernet Sauvignon 2006. Efecto del tostado de la madera.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

Los resultados obtenidos mediante cromatografía líquida mostraron, al igual que las medidas espectrofotométricas, que existían pocas diferencias al finalizar el proceso de envejecimiento, tan sólo se observó un mayor contenido de antocianos totales en aquellos vinos envejecidos en barricas Seguin Moreau con tostado medio, debido al mayor contenido de antocianos monoméricos y al pico polimérico (Tabla III. 15).

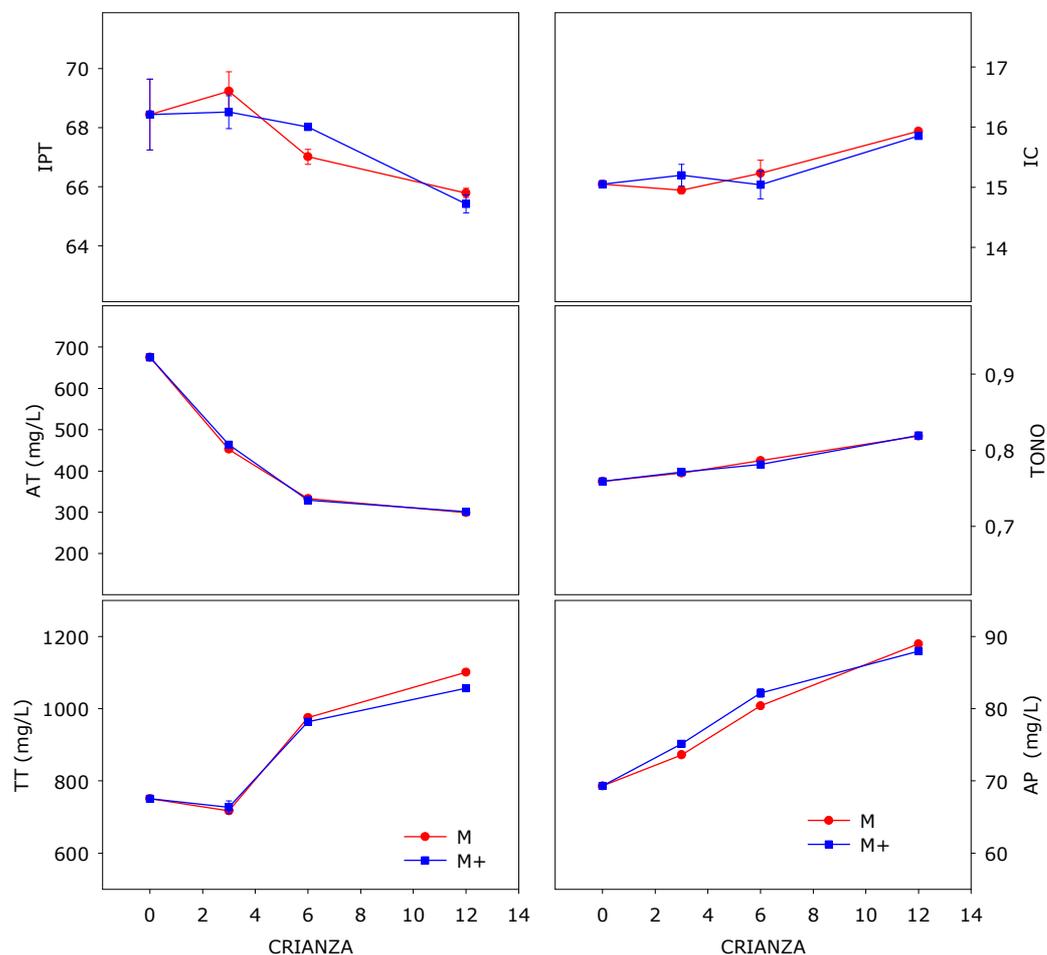
Tabla III.15. Perfil de antocianos en vinos de Cabernet Sauvignon determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2006. Influencia del tostado.

TSD	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				Σ Vit A	Σ Vit B	Σ FP+VP		
M	104,92b	12,91	0,48b	3,79	1,08	4,74	50,11b	178,03b
M+	92,14a	13,44	0,36a	3,82	1,03	4,91	33,36a	149,07a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: TSD: tostado; M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

Este estudio mostró los mismos resultados durante la añada 2007, es decir, no se apreciaron grandes diferencias en los parámetros cromáticos y cromatográficos en función del tostado de la madera de la barrica que se utilizó para el envejecimiento del vino, mostrando evoluciones muy similares en todos los vinos, tal y como muestra la Figura III.18 y la Tabla III.16., lo que vuelve a sugerir que el nivel de tostado de la madera con la que está fabricada la barrica dónde se envejecen los vinos de Cabernet Sauvignon no afecta a los parámetros cromáticos de los mismos.

Figura III.18. Evolución de los parámetros cromáticos en vinos de Cabernet Sauvignon 2007. Efecto del tostado de la madera.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

Tabla III.16. Perfil de antocianos en vinos de Cabernet Sauvignon determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2007. Influencia del tostado.

TSD	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				ΣVit A	ΣVit B	ΣFP+VP		
M	83,57	14,48	0,60	3,38	1,04	7,09	43,24	153,40
M+	87,34	14,71	0,61	3,21	1,09	6,27	41,25	154,48

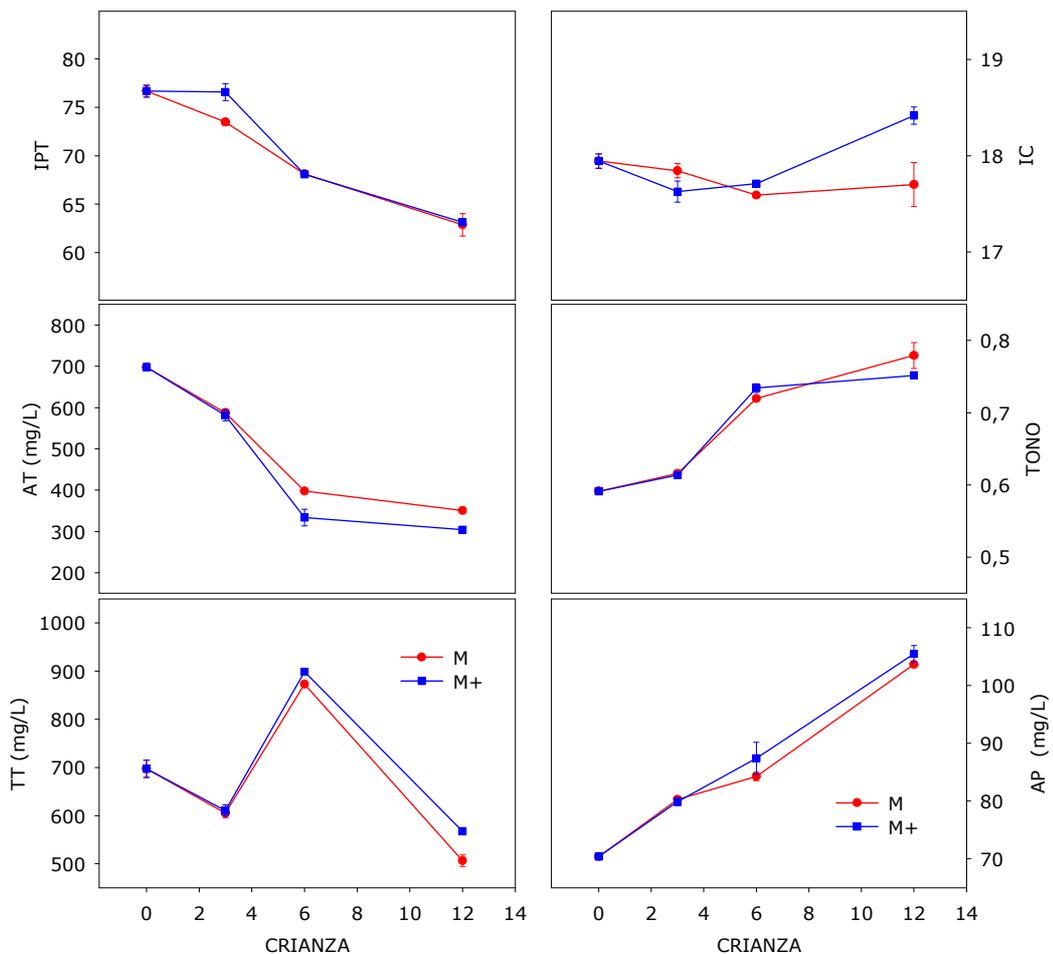
Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: TSD: tostado; M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

III.3.2.4.3. Vinos de Petit Verdot.

El efecto del tostado sobre los parámetros cromáticos de los vinos de Petit Verdot se comprobó utilizando dos grados de tostado; tostado medio (M) y tostado medio plus (M+).

Los resultados obtenidos en los vinos de Petit Verdot 2006 después de 12 meses de crianza mostraron diferencias significativas en función del nivel de tostado de la madera en algunos de los parámetros determinados (Figura III.19).

Figura III.19. Evolución de los parámetros cromáticos en vinos de Petit Verdot 2006. Efecto del tostado de la madera.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

Se observó que los vinos envejecidos en barricas con tostado M terminaron el proceso de crianza con un mayor valor de antocianos totales libres, lo que pudo indicar que estos vinos sufrieron un menor grado de polimerización de la fracción antociánica, aunque también pudieron sufrir un menor grado de degradación por otras vías. También se observó que los vinos envejecidos en estas barricas terminaron el proceso con una tonalidad ligeramente mayor en el vino, probablemente debido al mayor contenido de antocianos totales libres y al menor contenido de compuestos unidos mediante puente de etilo que presentaron estos vinos (Tabla III.17).

La intensidad colorante que presentaron los vinos de Petit Verdot se vio claramente influenciada por el grado de tostado de la madera, apareciendo diferencias marcadas al finalizar el proceso, presentando aquellos vinos envejecidos en barricas con tostado M+ los mayores valores.

Tabla III.17. Perfil de antocianos en vinos de Petit Verdot determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2006. Influencia del tostado.

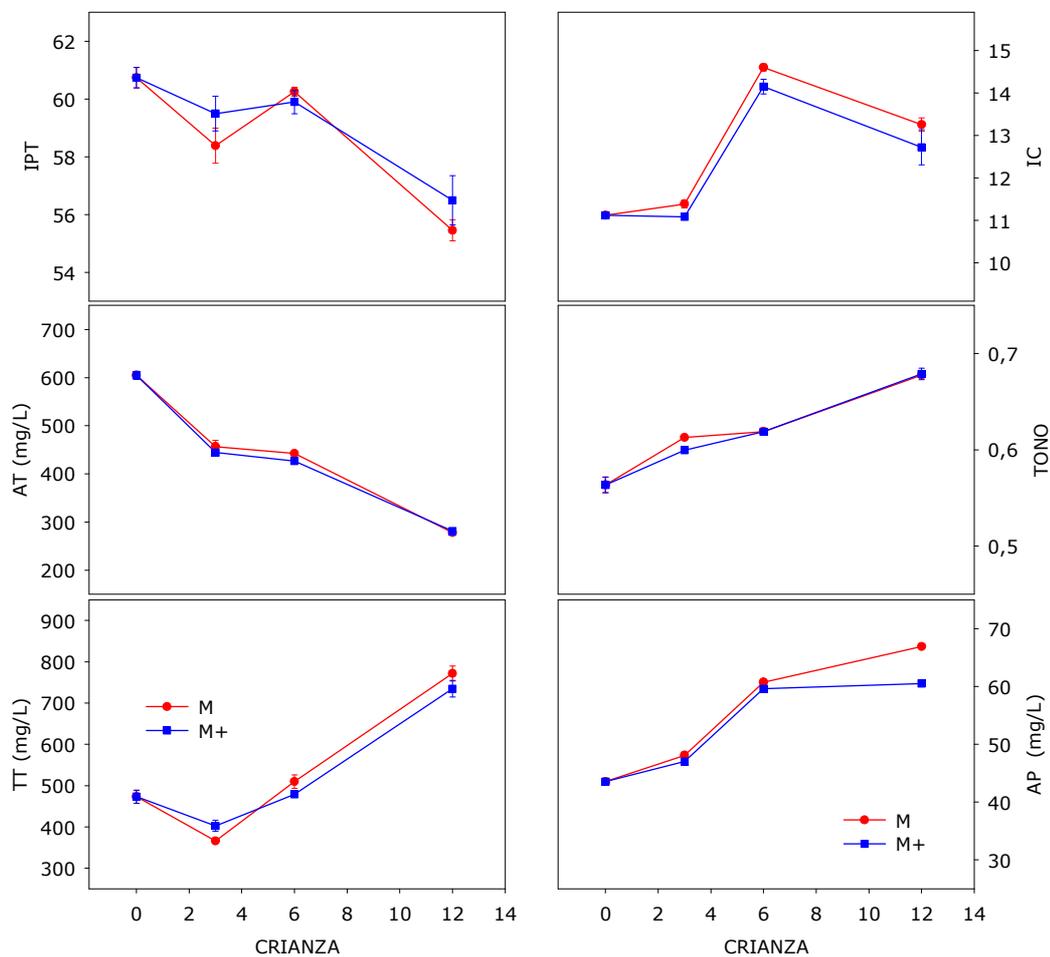
TSD	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				ΣVit A	ΣVit B	ΣFP+VP		
M	133,73	24,03	4,01a	4,79	1,66	16,25	48,52	232,98
M+	127,60	22,24	4,94b	4,77	1,67	15,03	48,21	224,47

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: TSD: tostado; M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

Los resultados obtenidos durante el envejecimiento de los vinos en la campaña 2007 fueron diferentes a los obtenidos durante la añada 2006. El efecto del tostado de la madera no introdujo diferencias significativas, e incluso las diferencias fueron menores que las halladas la añada anterior. Tan sólo se observó que los vinos envejecidos en

barricas con tostado medio terminaron el proceso presentando una mayor concentración de antocianos poliméricos y que la máxima intensidad colorante se alcanzó a los 6 meses de crianza en los vinos envejecidos en barricas con tostado medio, tal y como muestra la Figura III.20 y la Tabla III.18.

Figura III.20. Evolución de los parámetros cromáticos en vinos de Petit Verdot 2007. Efecto del tostado de la madera.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

Estas diferencias observadas los dos años indican que el tostado de la madera no influye de una forma concluyente en los vinos de Petit Verdot y se puede generalizar diciendo que el nivel de tostado de la

madera de la barrica no es un factor determinante a la hora de seleccionar una barrica para el envejecimiento de los vinos de las tres variedades estudiadas, ya que este factor no introduce diferencias significativas en los parámetros cromáticos de estos vinos.

Tabla III.18. Perfil de antocianos en vinos de Petit Verdot determinados mediante HPLC después de 12 meses de envejecimiento en barrica durante la añada 2007. Influencia del tostado.

TSD	AM	A-T	A-etil-T	Piranoantocianos			POL	Total
				ΣVit A	ΣVit B	ΣFP+VP		
M	69,66	11,08	2,02b	2,28	0,16	8,08	35,59b	128,86
M+	69,63	10,73	1,51a	2,04	0,14	6,99	28,64a	119,67

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: TSD: tostado; M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

4. CARACTERÍSTICAS AROMÁTICAS DE LOS VINOS DE CRIANZA

IV.1. INTRODUCCIÓN.

IV.1.1. Los componentes aromáticos aportados por la barrica.

Como ya se ha mencionado, cuando un vino es envejecido en barricas de roble aumenta su complejidad aromática y gustativa debido al aporte de compuestos de la madera. La extracción de los compuestos de la madera depende principalmente de la cantidad de esos compuestos que son potencialmente extraíbles y del tiempo de contacto entre el vino y la madera (Ortega-Heras et al., 2007; Pérez-Prieto et al., 2002; Garde-Cerdán et al., 2004).

Existen varios factores que pueden influir en la cantidad extraíble de esos compuestos, pero la especie botánica y origen geográfico del roble y el tostado de la madera quizás sean unos de los factores más destacados.

A continuación se muestran los principales compuestos volátiles extraíbles de la madera de roble que poseen mas importancia para el aroma de los vinos y como se pueden ver afectados por factores genéticos, geográficos, de elaboración.....

Lactonas

El principal componente volátil de la madera de roble, la β -metil- γ -octalactona, es altamente específico de esta especie y sus propiedades organolépticas hacen que tenga una gran influencia sobre el aroma de los vinos (Mosedale et al., 1999; Pérez-Prieto et al., 2002). El potencial aromático de la madera de roble está condicionado no solamente por el valor total de concentración de la β -metil- γ -octalactona, sino sobre todo por su concentración en el isómero *cis*-, ya que tiene un umbral de detección de 2 a 12 veces más bajo que el isómero *trans*- en una solución modelo acuosa o hidroalcohólica (92 $\mu\text{g/L}$ para *cis*-lactona y 460 $\mu\text{g/L}$ para *trans*-lactona; Chatonnet, 1992; Wilkinson et al., 2004; Chatonnet et al., 1990) y 20 veces más bajo en

medio gaseoso (Abbott et al., 1995). Cada isómero tiene sus propias características aromáticas. El isómero *cis*- se correlaciona positivamente con la percepción del aroma a vainilla y a coco, mientras que el isómero *trans*- aporta aromas a madera y herbáceos. Las lactonas se encuentran normalmente en concentraciones superiores a sus umbrales de percepción en vinos procedentes de crianza en bodega. A bajas concentraciones, estas lactonas aportan un aroma a madera que mejora la calidad del vino, pero a altas concentraciones pueden aparecer aromas indeseables como a resina, coco y barniz, los cuales se vuelven dominantes (Chatonnet et al., 1990).

La concentración total de β -metil- γ -octalactona varía entre 0,5 y 77,9 $\mu\text{g/g}$ de madera seca (Masson et al., 1995a; Masson et al., 1996). La variabilidad entre especies, zonas de crecimiento e individuos es muy importante. Numerosos estudios han demostrado que la concentración en *cis*- β -metil- γ -octalactona es superior en madera de roble americano (*Quercus alba*) que en la de roble europeo (*Quercus robur* y *petraea*) (Waterhouse y Towey, 1994; Guichard et al., 1995; Masson et al., 1995a; Mosedale et al., 1999).

Existen otros factores que pueden influir en la concentración de los isómeros de las lactonas. Entre otros, caben destacar el proceso de secado o acondicionado de la madera en la tonelería y el proceso de tostado de la madera cuando se está fabricando la bodega.

El proceso de secado es una etapa en la cual se expone la madera de roble a las condiciones climáticas externas. Es una etapa donde se produce una deshidratación de la madera y una serie de transformaciones químicas. Esto se debe a una serie de reacciones bioquímicas que se ven influidas por mecanismos físicos asociados a la pluviosidad, las radiaciones ultravioleta y las variaciones de temperatura, como son los procesos de lixiviación y de degradación hidrolítica oxidativa. Al mismo tiempo, en la superficie se desarrolla una importante actividad fúngica (Vivas, 1998b; Ward et al., 1998) .

Atendiendo a los resultados mostrados por otros estudios, se pueden observar resultados contradictorios en la influencia del secado de la madera sobre la concentración de lactonas. Mientras unos

estudios han mostrado un incremento de la concentración de las lactonas (Chatonnet, 1995; Cadahía et al., 2001a; Maga, 1989), otros han mostrado un descenso o una concentración constante durante esta etapa (Sefton et al., 1993a; Sefton et al., 1993b).

El proceso de tostado es otra etapa que también puede influir en la concentración de lactonas en la madera, aunque al igual que sucede con el proceso de secado, existe una controversia entre los diferentes resultados mostrados por diferentes estudios. Sefton et al. (1993a) reportaron que las lactonas no se veían afectadas por el proceso de tostado. Sin embargo, Marsal y Sarre (1987) encontraron que el proceso de tostado provocaba un descenso en la concentración de estos compuestos. Similares resultados fueron obtenidos por Jordao et al. (2006) y Campbell et al. (2005). Por el contrario, otros autores encontraron un incremento conforme aumentaba el nivel de tostado (Hale et al., 1999).

Vanillina

La vanillina es el principal componente del aroma de la vainilla. Este fenol volátil es ampliamente utilizado en la industria de aromas y sabores (Clark, 1990). Hay diversidad de opiniones sobre la importancia de la vainilla en el aroma del vino. Los umbrales de detección sugieren que la vanillina puede tener una fuerte influencia en el aroma del vino. El aroma de la vanillina se percibe cerca de los 400 µg/L en vino blanco y sobre los 320 µg/L en vino tinto. En vinos blancos, la vanillina se correlaciona positivamente con los descriptores humo y canela. En vinos tintos, la vanillina se asocia con los descriptores vainilla, café, chocolate negro y humo (Spillman et al., 1997).

El impacto sensorial de vanillina podría verse disminuido por transformación en otros productos durante la fermentación y el envejecimiento del vino en barrica. Entre estos productos formados se

podrían citar el alcohol vanílico, y sus correspondientes etil éster, vanillil etil eter (Spillman et al., 1998a).

La vanillina se forma por la degradación térmica de la lignina del roble durante el tostado de la barrica, aunque también se encuentra de forma natural en la madera. La mayor o menor concentración de este compuesto en el vino se ha relacionado muchas veces con el origen botánico del roble, aunque existe una falta de acuerdo en definir que tipo de roble es más rico en este compuesto, puesto que algunos estudios han encontrado que el roble americano es más rico en vanillina que el roble europeo (Fernández de Simón et al., 2006; Marco et al., 1994; Miller et al., 1992), frente a otros que mostraron que era el roble francés el que mayor concentración de este compuesto presentaba (Pérez-Prieto et al., 2002; Spillman et al., 1997; Garde-Cerdán et al., 2002a).

Como se ha comentado, la mayor generación de vanillina se produce durante el proceso de tostado de la madera. Otros estudios han demostrado que la concentración de este compuesto aumenta conforme aumenta la temperatura del proceso, aunque no se ha conseguido un consenso en establecer el mejor nivel de temperatura durante el proceso de tostado para conseguir la máxima formación de vanillina. Al igual que sucedía con las lactonas, existen estudios que han mostrado que la mayor concentración de este compuesto se alcanza a muy elevadas temperaturas y con una atmósfera oxidante (Campbell et al., 2005; Cadahía et al., 2001a; Cadahía et al., 2003; Sarni et al., 1990), sin embargo, otros estudios han mostrado que la concentración de este compuesto comienza a descender a partir de un cierto rango de temperatura por la degradación térmica de la vanillina (Boidron et al., 1988c; Chatonnet et al., 1999; Giménez-Martínez et al., 1996).

Guayacol y 4-metilguayacol

Guayacol y 4-metilguayacol tienen un aroma a ahumado y a madera quemada (Boidron et al., 1988; Blank et al., 1992; Holscher et al., 1990; Tressl, 1989). Diversos autores han estudiado estos compuestos en vinos, estableciendo sus umbrales sensoriales. El umbral aromático del guayacol en vino blanco es de 20 µg/L (Simpson et al., 1986). Puede ser percibido como un aroma ahumado a partir de 95 µg/L en vino blanco y 75 µg/L en vino tinto (Boidron et al., 1988). 4-Metilguayacol puede ser percibido como un aroma a ahumado desde 65 µg/L en vinos blancos y tintos (Boidron et al., 1988). Se ha comprobado que el vino en recipientes de roble contiene entre 10 y 200 µg/L de guayacol y entre 1 y 20 µg/L de 4-metilguayacol, aunque valores mucho más altos han sido observados ocasionalmente.

Ambos compuestos se forman por la pirólisis de la lignina durante el tostado de las barricas y su concentración aumenta conforme aumenta la temperatura de tostado. El incremento de la concentración de guayacoles con la temperatura tiene un límite a partir del cual, comienza a producirse una degradación de los guayacoles, lo que supondría un descenso en la concentración de estos compuestos (Boidron et al., 1988c; Hale et al., 1999); aunque no está demasiado claro cual es la temperatura a partir de la cual comienza a producirse dicha degradación (Sarni et al., 1990; Hale et al., 1999; Giménez-Martínez et al., 1996; Chatonnet et al., 1999; Campbell et al., 2005). Además, el tipo de atmósfera en la que se produce el tostado de la madera podría influir considerablemente en la formación de compuestos volátiles de la madera (Campbell et al., 2005).

Derivados furánicos

Se engloban en este grupo los siguientes compuestos: furfural, 5-metilfurfural, 5-hidroximetilfurfural y furfural alcohol. Estas sustancias se generan en su mayor parte durante la etapa del tostado de la barrica como consecuencia de una reacción de Maillard de los

compuestos glucídicos de la madera. El furfural proviene de las pentosas (Towey y Waterhouse, 1996b) y el 5-metilfurfural y el 5-hidroximetilfurfural de las hexosas. El furfuril alcohol se forma en los vinos durante el envejecimiento por reducción enzimática de sus análogos aldehídos. En consecuencia, los factores relativos a la actividad enzimática, como pH y temperatura, afectarán a su concentración (Towey y Waterhouse, 1996b; Aznar et al., 2003). Según sea el tiempo y la intensidad de quemado al que haya sido sometido el roble, la cantidad de aldehídos furánicos extraíbles variará, siendo máxima cuando la madera se ha sometido a un quemado de intensidad media y disminuyendo en el quemado fuerte (Boidron et al., 1988c). El furfural se forma en mayor cuantía y es el responsable de dar a las bebidas alcohólicas envejecidas en madera el carácter de fruto seco, especialmente a almendras tostadas (Spillman et al., 1998a; Chatonnet et al., 1999).

Los límites de detección de estos compuestos son bastante elevados, de manera que requieren estar a una elevada concentración en los vinos para ser detectados. El umbral de detección del furfural está en torno a 20 mg/L y el umbral de detección de 5-metilfurfural está en torno a 45 mg/L en vino tinto (Cutzach et al., 1997; Garder-Cerdán et al., 2002b; Cutzach et al., 1998; Moreno et al., 2005).

4-Etilfenol y 4-etilguayacol

Además de los compuestos que se han comentado a lo largo de este capítulo, también hay que tener en cuenta la aparición de ciertos compuestos aromáticos en el vino, los cuales no están ligados directamente a la madera del roble, pero su impacto en el aroma de un vino puede ser considerable. Estos compuestos son los *etilfenoles* y sus derivados.

Estos compuestos son de origen microbiano, producidos por las levaduras *Brettanomyces* y *Dekkera*. Ambos son fenoles volátiles, los cuales se forman a partir de derivados del ácido p-cumárico y el ácido

ferúlico respectivamente (Singleton, 1995; Olsen, 1994; Steinke y Pulson, 1964), pero sólo aparecen en niveles de trazas. Sin embargo, la concentración de estos compuestos se puede incrementar durante el envejecimiento de vino tinto en barrica, en las fases que proporcionan buenas condiciones para la proliferación de las levaduras *Brettanomyces* y *Dekkera* (Chatonnet et al., 1990; Chatonnet, 1992; Boidron et al., 1988; Singleton, 1995; Rapp y Versini, 1996).

Los umbrales de detección individuales para estos compuestos son de 605 µg/L y de 110 µg/L para 4-etilfenol y 4-etilguayacol respectivamente.

Cuando estos compuestos aparecen mezclados con un ratio 10:1 el umbral de detección es de 334 µg/L para 4-etilfenol y 34 µg/L para 4-etilguayacol (Chatonnet, 1992).

Los aromas asociados al 4-etilfenol han sido descritos como a cuero, piel, medicinal y humo (Boidron et al., 1988; Chatonnet, 1992; Towey y Waterhouse, 1996b). El aroma de 4-etilguayacol puede describirse como a humo, especias y clavo (Blank et al., 1992; Chatonnet, 1992; Holscher et al., 1990; Aiken y Noble, 1984; Olsen, 1994; Boidron et al., 1988). Elevadas concentraciones de estos olores en vino son indeseables, especialmente aquellas que provienen del 4-etilfenol. Mientras que para algunas bodegas la presencia de estos caracteres es suficiente para rechazar un vino, para otras bodegas y consumidores la presencia de estos compuestos a niveles controlados contribuye a la complejidad y forman parte del carácter del vino tinto.

IV.2. MATERIALES Y MÉTODOS.

IV.2.1. Descripción de los tipos de barricas utilizadas.

El diseño experimental para el envejecimiento en barricas de roble se ha comentado anteriormente en el apartado *III.2.1.3. Sistemas de crianza.*

IV.2.2. Determinación analítica de los compuestos aromáticos.

Los compuestos volátiles que se han estudiado pertenecen a cinco familias: aldehídos furánicos (furfural y 5-metilfurfural), fenoles volátiles (guayacol y 4-metilguayacol), etil fenoles (4-etilfenol y 4-etilguayacol), aldehídos fenólicos (vanillina) y lactonas de roble (cis y trans- β -metil- γ -octalactona). El método seguido para la determinación y cuantificación de los compuestos volátiles extraíbles de la madera es una modificación del método de extracción propuesto por Pérez-Prieto et al. (2003a), adaptándolo a las condiciones en las que se ha trabajado.

Para la cuantificación de los compuestos volátiles extraíbles se han utilizado rectas de calibrado de patrones externos, obtenidas a partir de cada uno de los distintos compuestos analizados, los cuales fueron suministrados por varias casas comerciales. Para evitar interferencias, también se utilizaron patrones internos. La adición de un patrón interno a una concentración conocida permite obtener cocientes entre los distintos compuestos y el patrón estándar comercial, que siempre guardan una relación constante y es proporcional a la concentración del compuesto a determinar, lo que permitió obtener rectas de calibrado a partir de dichas relaciones entre compuestos. Los patrones internos utilizados han sido el 4,5-metilfurfural (Sigma-Aldrich, Steinheim, Germany) como patrón interno de los aldehídos furánicos, γ -hexalactona (Fluka, Sigma-

Aldrich, St Louis, EEUU) como patrón interno de las lactonas y 3,4-dimetilfenol (Fluka, Sigma-Aldrich, St Louis, EEUU) como patrón de los fenoles volátiles, etil fenoles y aldehídos fenólicos.

IV.2.2.1. Extracción de compuestos volátiles.

Se colocan 5 mL de muestra en un tubo con tapón hermético de teflón y se le añaden, con una jeringa de vidrio, 100 μ L de una disolución de concentración conocida de patrones internos comerciales. Se agita de forma manual durante unos segundos, para homogeneizar bien la muestra y los patrones, y se le añaden 2 mL de una mezcla de disolvente pentano-eter etílico (2:1). Se agitó la mezcla durante 30 segundos en vortex. La extracción se lleva a cabo en un baño de ultrasonidos durante 5 minutos. Transcurrido este tiempo, se separan las fases en una centrífuga (Medifriger-BL, Selecta), centrifugando la muestra durante 7 minutos a 4500 rpm, y una porción de la fase orgánica es utilizada para su análisis cromatográfico.

IV.2.2.2. Análisis cromatográfico y cuantificación de compuestos volátiles.

Las muestras fueron analizadas con un cromatógrafo de gases Agilent 6890N (Santa Clara, CA) acoplado a un espectrómetro de masas (Agilent 5973). La columna de separación empleada fue una HP-INNOWax 19091N-233 de polietilenglicol de 30 m x 0,25 mm y 0,5 μ m de espesor (Agilent Technologies, Madrid, España). El gas portador fue helio a un flujo constante de 1,1 mL/min. La temperatura del horno era inicialmente de 70°C y se incrementó hasta 240°C a una velocidad de 10°C/min. La temperatura del inyector se mantuvo a 250°C y la línea de transferencia a 280°C. El volumen de inyección fue de 2 μ L y la relación de división 30:1. La válvula se mantuvo cerrada durante 30 segundos (modo splitless).

En primera instancia se realizó un análisis cromatográfico de barrido convencional (modo SCAN) para localizar el tiempo de retención de los compuestos patrón introducidos a elevada concentración.

Una vez localizado su tiempo de retención se pasó a registrar el espectro de masas en modo S.I.M (Singleton Ion Monitoring). Los iones monitorizados de esta forma fueron los siguientes (los iones en negrita y subrayados fueron utilizados para la cuantificación): m/z 67, 95, **96** para el furfural; m/z 81, 109, **110** para el 5-metilfurfural; m/z 81, 109, **124**, 127 para el guayacol; m/z 90, **99**, 101, 114, 118, 128, 132, 138, 156, 160 para la trans-lactona; m/z 95, 123, **138**, 139, 141 para el 4-metilguayacol; m/z 90, **99**, 101, 114, 118, 128, 132, 138, 156, 160 para la cis-lactona; m/z 122, **137**, 152 para el 4-etilguayacol; m/z 107, 111, **122**, 126 para el 4-etilfenol; m/z 151, **152**, 154, 155, 156 para la vanillina. Los iones utilizados con los patrones internos fueron: m/z 81, 109, 123, **124**, 127 para 4,5-dimetilfurfural; m/z 70, **85**, 86, 114 para γ -hexalactona; m/z 107, 111, **122**, 126 para 3,4-dimetilfenol.

La identificación de los compuestos analizados se ha basado en la comparación del tiempo de retención de muestras patrón y espectrometría de masas, y la determinación de la concentración se obtuvo tal y como se ha mencionado anteriormente. En la Tabla IV.1 se pueden encontrar las rectas de calibrado utilizadas para la determinación de cada compuesto.

Tabla. IV.1. Rectas de calibrado utilizadas para la cuantificación.

4-Etilfenol ($\mu\text{g/L}$)	$y = 0,011x + 0,1756$	$r^2 = 0,9992$
4-Etilguayacol ($\mu\text{g/L}$)	$y = 0,0359x + 0,2904$	$r^2 = 0,9997$
Guayacol ($\mu\text{g/L}$)	$y = 0,0102x + 0,0983$	$r^2 = 0,9985$
4-Metilguayacol ($\mu\text{g/L}$)	$y = 0,0139x + 0,1798$	$r^2 = 0,9983$
Furfural ($\mu\text{g/L}$)	$y = 0,0025x + 0,0644$	$r^2 = 0,9966$
5-Metilfurfural ($\mu\text{g/L}$)	$y = 0,0071x + 0,0802$	$r^2 = 0,9975$
Vanillina ($\mu\text{g/L}$)	$y = 0,002x + 0,0747$	$r^2 = 1$
Cis-Lactona($\mu\text{g/L}$)	$y = 0,0259x + 0,3754$	$r^2 = 0,9985$
Trans-Lactona ($\mu\text{g/L}$)	$y = 0,0436x + 0,2774$	$r^2 = 0,9975$

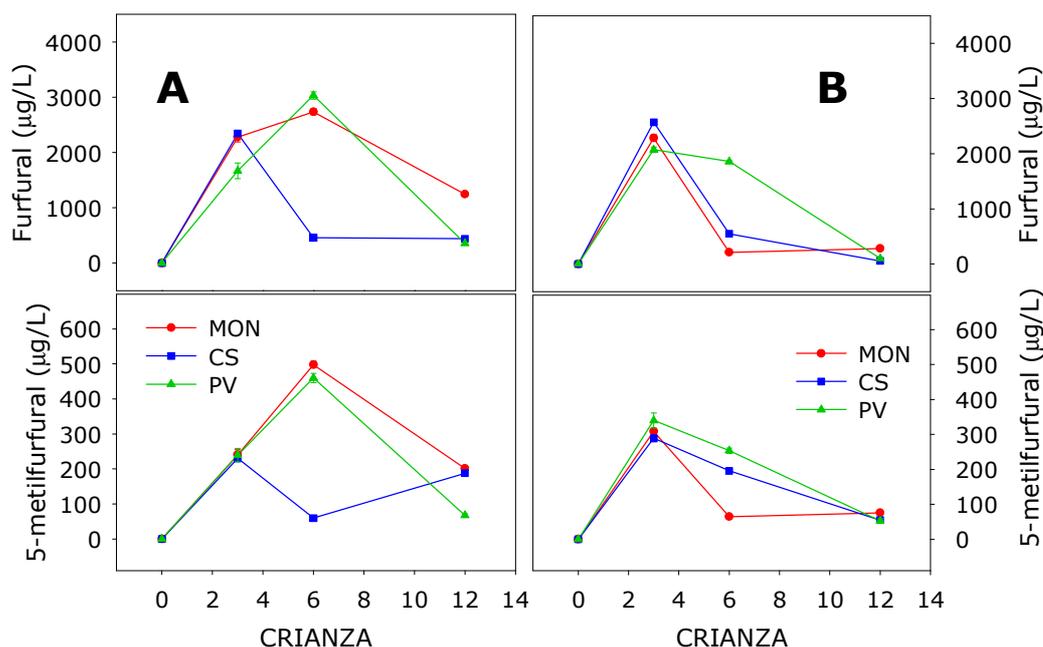
IV.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

IV.3.1. Características aromáticas de los vinos durante la crianza.

La primera parte de este ensayo consistió en estudiar, de forma general, la evolución de la concentración de estos compuestos aromáticos durante 12 meses de crianza.

Si se observa la evolución de los derivados furánicos (furfural y 5-metilfurfural) se puede comprobar cómo el comportamiento de estos compuestos en todos los vinos fue bastante similar (Figura IV.1).

Figura IV.1. Evolución de los derivados furánicos en los vinos de Monastrell, Cabernet Sauvignon y Petit Verdot envejecidos bajo las mismas condiciones durante la añada 2006 y 2007.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). A: vinos añada 2006; B: vinos añada 2007. Abreviaturas: MON: vinos de Monastrell; CS: vinos de Cabernet Sauvignon; PV: vinos de Petit Verdot.

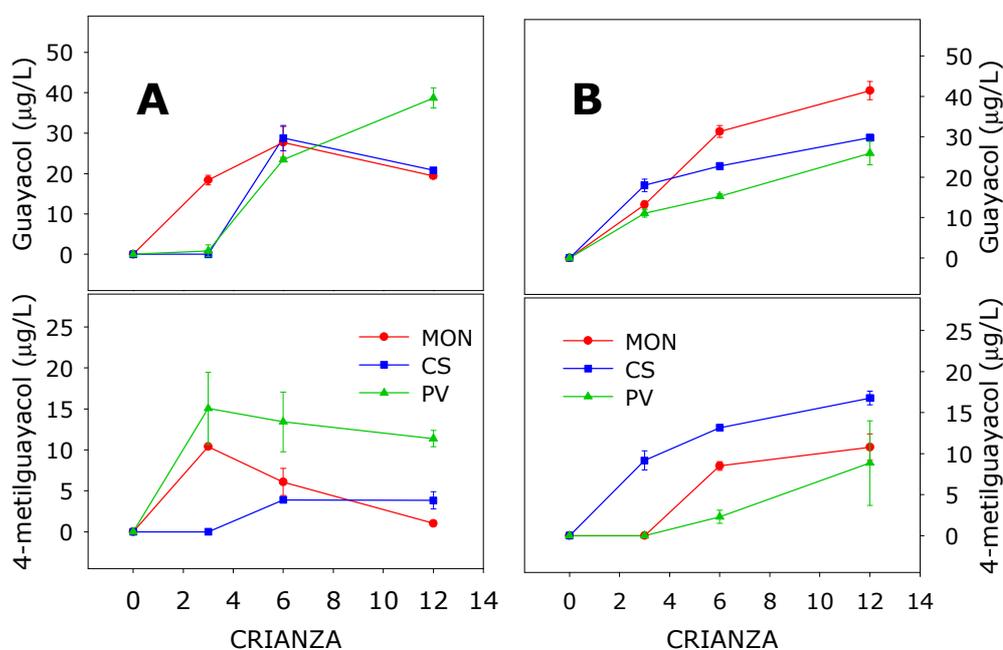
En todos los casos, tanto furfural como 5-metilfurfural, alcanzaron un valor máximo y después de éste se produjo un descenso en su concentración. Es conocido que furfural y 5-metilfurfural son

compuestos que se generan como consecuencia de la degradación de la hemicelulosa de la madera por la acción del aumento de temperatura (Hale et al., 1999; Weeks y Sefton, 1999). Concretamente, furfural se genera como consecuencia de la degradación térmica de xilosa y el 5-metilfurfural a partir de la rhamnosa (Boidron et al., 1988b). Cuando se fabrica una barrica de roble hay dos etapas en las cuales se aplica un aumento de temperatura, durante el domado y durante el tostado de la madera. Es esta última etapa la que más va a influir en el proceso de formación de furfurales, dependiendo de la temperatura a la que se realice dicho proceso (Boidron et al., 1988c; Hale et al., 1999). El descenso observado en la concentración de furfurales ha sido asociado a la reducción bioquímica de estos compuestos en los vinos, para dar sus correspondientes alcoholes, furfural alcohol para furfural y 5-metilfurfural alcohol para 5-metilfurfural (Boidron et al., 1988; Chatonnet et al., 1992; Spillman et al., 1997; Spillman et al., 1998b). Esta reducción puede ser debida a la acción de la furfural reductasa (Gutiérrez et al., 2006; Liu y Moon, 2009) o a la acción de la NADH y NADPH-alcohol deshidrogenasa (Almeida et al., 2008; Larroy et al., 2002; Taherzadeh et al., 1999), enzimas que son excretadas en el vino por las levaduras y que podrían permanecer en vinos que no han sido filtrados (Sefton et al., 1993b). También, algunos compuestos no volátiles como las manoproteínas o las paredes celulares de las levaduras podrían unirse a los furfurales, contribuyendo a la reducción de su concentración en el vino. El estudio realizado por Jiménez-Moreno et al. (2007) demostró que los vinos filtrados mostraban mayor concentración de compuestos furánicos después del envejecimiento en barrica debido a la menor presencia de enzimas y material en suspensión.

Guayacol y 4-metilguayacol son compuestos que tienen aroma a tostado y a humo y son indicadores de que la madera ha sufrido un cierto nivel de tostado (Spillman et al., 1995; Weeks y Sefton, 1999), ya que se forman casi exclusivamente como resultado de la degradación de la lignina durante el tostado de la madera (Hale et al.,

1999; Weeks y Sefton, 1999). Los resultados de Gómez-Plaza et al. (2004) mostraron que el perfil de extracción de los guayacoles es consecuente con su generación durante el tostado, mostrando una mayor concentración en la superficie interna de la barrica y por lo tanto sería de esperar una extracción regular durante los primeros meses de envejecimiento.

Figura IV.2. Evolución de los derivados guayacólicos en los vinos de Monastrell, Cabernet Sauvignon y Petit Verdot envejecidos bajo las mismas condiciones durante la añada 2006 y 2007.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). A: vinos añada 2006; B: vinos añada 2007. Abreviaturas: MON: vinos de Monastrell; CS: vinos de Cabernet Sauvignon; PV: vinos de Petit Verdot.

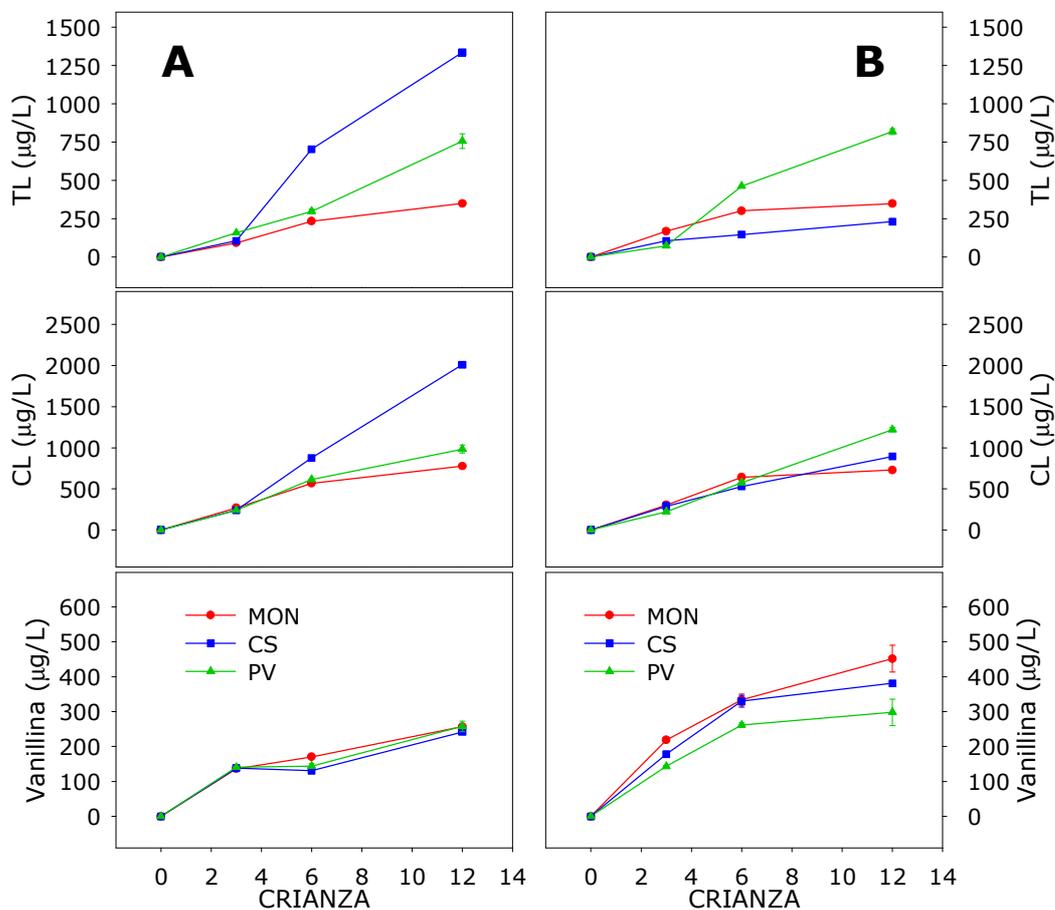
Si se observan los resultados representados en la Figura IV.2 se puede comprobar como la concentración de estos compuestos mostró un incremento conforme transcurre el tiempo de envejecimiento, siendo más rápida la extracción durante los primeros meses. También se observó durante la crianza de los vinos en 2006 que, en algunos vinos, tanto guayacol como 4-metilguayacol presentaron un máximo

en el valor de la concentración y luego se produjo un pequeño descenso. Algunos estudios han mostrado que se establece un cierto equilibrio entre la concentración de guayacoles en vino y madera (Barrera-García et al., 2006; Ramírez-Ramírez et al., 2001), siendo de nuevo adsorbidos por la misma, lo que podría generar descensos en su concentración. Este fenómeno podría justificar el comportamiento del guayacol y 4-metilguayacol que presentaron los vinos durante la añada 2006.

El perfil que mostraron las curvas de extracción de las lactonas de la madera fue consecuente con un proceso de difusión cinético (Figura IV.3) y los resultados obtenidos estuvieron de acuerdo a los obtenidos por otros autores (Gómez-Plaza et al., 2004), quienes también encontraron que la velocidad de extracción de lactonas se podría ajustar en mejor medida a una curva potencial ($y = ax^b$) que a una curva exponencial, ya que cuando una barrica es nueva y toda la madera se encuentra cubierta por el vino, la disolución de los compuestos se produce rápidamente (Spillman et al., 1998a).

También se estudió el comportamiento de la vanillina. Este compuesto es muy importante en el aroma del vino. Estudios dónde se han tratado de establecer los límites de detección de los compuestos en el vino han mostrado que una concentración de 10 $\mu\text{g/L}$ de lactonas introduce diferencias sensoriales apreciables en el vino, aunque este límite de detección se podría reducir hasta 50 veces con los niveles de vanillina que se encuentran habitualmente en los vinos envejecidos en barrica de roble. La vanillina es un compuesto que se encuentra de manera natural en la madera de roble y además se forma durante el tostado de la barrica, de manera que se podría esperar que aparecieran elevadas concentraciones de vanillina en los primeros milímetros de las duelas de la madera tostadas y por tanto una extracción rápida.

Figura IV.3. Evolución de lactonas y vanillina en los vinos de Monastrell, Cabernet Sauvignon y Petit Verdot envejecidos bajo las mismas condiciones durante la añada 2006 y 2007.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). A: vinos añada 2006; B: vinos añada 2007. Abreviaturas: MON: vinos de Monastrell; CS: vinos de Cabernet Sauvignon; PV: vinos de Petit Verdot.

Eso fue lo que se observó durante los primeros meses de envejecimiento alcanzándose la máxima concentración al finalizar el proceso de crianza en barrica. La extracción de vanillina también se pudo ver favorecida por la alcoholisis en medio ácido de la madera (Reazin, 1981; Puech, 1981; Weeks y Sefton, 1999; Hale et al., 1999; Boidron et al., 1988c; Chatonnet et al., 1999).

IV.3.2. Influencia del volumen de la barrica de roble.

Para abordar este estudio se decidió analizar los resultados empleando análisis multivariable de la varianza de los resultados (MANOVA), lo que permitió comprobar si aparecían diferencias significativas cuando se combinaban varios factores en función de los distintos tratamientos que se aplicaron para envejecer los vinos. Los vinos tratados en este apartado son los mismos que fueron tratados en el apartado III.3.2.1.

IV.3.2.1. Vinos de Monastrell.

Para el estudio de la influencia del volumen sobre los perfiles aromáticos de los vinos de Monastrell se utilizaron los mismos casos que fueron estudiados para determinar el efecto de este parámetro sobre los parámetros cromáticos de los vinos, es decir, se estudió como afectaba al aroma del vino el envejecimiento en barricas de 300, 400 y 500 litros. Este ensayo se realizó durante la añada 2006 y se repitió en 2007.

La Tabla IV.3 muestran como afectó el volumen de la barrica al contenido de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera al vino durante la campaña 2006 y la Tabla IV.4. los resultados obtenidos en 2007.

El análisis de compuestos aromáticos mostró las dos añadas que aquellos vinos envejecidos en barricas con menor volumen presentaron la mayor concentración de todos los compuestos analizados, siendo significativas las diferencias encontradas. Es conocido que la relación superficie/volumen que presenta una barrica de roble desempeña un papel muy importante a la hora de la regulación de los procesos en el interior de ésta, ya que cuanto mayor es la relación superficie/volumen a mayor velocidad se suceden los procesos.

Tabla IV.3. Influencia del volumen de la bodega y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Monastrell elaborados en 2006.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>VOLUMEN</i>							
300L	5360,35c	787,03b	36,48b	21,60c	373,63b	901,50b	307,35c
400L	4713,92b	577,98a	24,33a	9,42a	252,75a	661,86a	227,18b
500L	4405,54a	543,01a	34,42b	16,77b	240,77a	651,48a	208,12a
<i>CRianza</i>							
3	4036,58b	427,57a	17,79a	7,92a	139,85a	271,23a	160,26a
6	7099,81c	905,13c	33,37b	15,15b	237,53b	528,41b	260,11b
12	3343,42a	575,32b	44,07c	24,71c	489,77c	1415,20c	322,28c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$.

Tabla IV.4. Influencia del volumen de la bodega y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Monastrell elaborados en 2007.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>VOLUMEN</i>							
300L	3632,30c	724,38c	17,10b	1,54b	381,02b	1004,93c	412,59c
400L	2280,48b	379,31a	5,39a	0,00a	295,07a	838,04b	206,64b
500L	1994,13a	413,41b	5,65a	0,00a	388,07b	812,28a	162,37a
<i>CRianza</i>							
3	5710,40c	706,74c	4,16a	0,00a	208,34a	456,98a	187,13a
6	1426,50b	441,25b	9,36b	1,54b	343,56b	933,40b	263,94b
12	770,01a	366,11a	14,60c	0,00a	512,27c	1264,86c	330,53c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$.

La extracción es un proceso que se ve influenciado por este valor, siendo ésta probablemente la razón por la que aquellos vinos que fueron envejecidos en barricas de menor volumen presentaron la mayor concentración de compuestos aromáticos. Estos resultados están de acuerdo con los encontrados por otros autores (Pérez-Prieto et al., 2002; Pérez-Prieto et al., 2003a; Pérez-Prieto et al., 2003c).

Si se observan los resultados obtenidos por familias, se puede comprobar como, a pesar de que los vinos envejecidos en barricas de menor volumen presentaron las mayores concentraciones de compuestos furánicos y guayacólicos, estos compuestos no alcanzaron la concentración mínima para ser detectados organolépticamente, que se encuentra en 20 mg/L para furfural y 45 mg/L para 5-metilfurfural (Chatonnet et al., 1992) y 75 µg/L para guayacol y 65 µg/L para 4-metilguayacol (Boidron et al., 1988). Sin embargo, se ha demostrado que los compuestos furánicos podrían poseer un efecto potenciador del aroma, pudiendo provocar un incremento en la apreciación de las whiskylactonas (Díaz-Plaza et al., 2002); y que los guayacoles podrían producir un efecto sinérgico y aditivo en el vino, permitiendo la apreciación sensorial de ciertos compuestos (Mosedale et al., 1999).

Las lactonas sí que alcanzaron su límite de detección, presentando un mayor impacto aromático la cis-lactona que la trans-lactona, ya que su concentración fue bastante elevada respecto a su límite de detección, 54 µg/L para la cis-lactona y 370 µg/L para la trans-lactona (Boidron et al., 1988; Brown et al., 2006), lo que podría indicar que los vinos envejecidos en las barricas de menor volumen van a presentar un aroma bastante marcado por la madera, ya que los descriptores asociados a las lactonas suelen ser coco, vainilla y madera.

Por otro lado, la vanillina no alcanzó su límite de detección (320 µg/L según Boidron et al., 1988; Brown et al., 2006). A pesar de esto, tal y como se ha comentado anteriormente, la presencia en el vino de furfurales podría incrementar la apreciación de las lactonas y la presencia de los guayacoles podría incrementar la apreciación de la vanillina por efecto sinérgico, pudiendo aparecer notas a caramelo,

mantequilla y vainilla, descriptores asociados a la vanillina (Cutzach et al., 1997).

El efecto del tiempo de permanencia del vino en barrica de roble mostró un comportamiento similar al descrito en el apartado anterior, produciéndose un aumento en la concentración de guayacoles, lactonas y vanillina conforme aumenta el tiempo, mostrando la máxima concentración a los 12 meses de envejecimiento. En el caso de los furfurales la máxima concentración se obtuvo a los 6 meses de envejecimiento y a partir de este punto, la concentración disminuyó. Los comportamientos de los aromas descritos anteriormente están de acuerdo a los resultados obtenidos en estudios previos por otros autores (Pérez-Prieto et al., 2003a; Ortega-Heras et al., 2007).

Los resultados muestran que el efecto del volumen de la barrica de roble desempeña un papel muy importante en el contenido de compuestos aromáticos del vino, siendo las barricas de menor volumen las que mayor concentración de compuestos aromáticos van a aportar a los vinos de Monastrell.

IV.3.2.2. Vinos de Cabernet Sauvignon.

Las concentraciones de los compuestos aromáticos determinados se recogen en la Tabla IV.5.

La influencia del volumen en los vinos de Cabernet Sauvignon durante la añada 2006 mostró que aquellos vinos que habían sido envejecidos en barricas de menor volumen presentaron la mayor concentración de la práctica totalidad de los compuestos aromáticos determinados, siendo significativas todas las diferencias encontradas.

El 4-metilguayacol fue el único compuesto que se comportó de una manera diferente, ya que su mayor concentración se encontró en aquellos vinos envejecidos en barricas de mayor volumen. Esta diferencia se podría haber debido a que el 4-metilguayacol podría ser adsorbido de nuevo por la madera una vez extraído de ésta (Barrera-García et al., 2006; Ramírez-Ramírez et al., 2001), o por una mayor

generación de este compuesto durante el tostado en barricas de mayor volumen, puesto que si la madera con la que se fabricó la barrica hubiese sufrido un tostado ligeramente diferente a la que se utilizó para fabricar las otras barricas, este factor podría haber influido en este comportamiento (Doussot et al., 2002; Masson et al., 1995b; Mosedale y Ford, 1996). El tostado de la madera es un proceso que todavía hoy día es semiartesanal en la mayoría de las tonelerías, lo que también podrían influir en la concentración de aquellos compuestos que dependen directamente de este proceso.

Tabla IV.5. Influencia del volumen de la barrica y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Cabernet Sauvignon elaborados en 2006.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>VOLUMEN</i>							
300L	1874,37c	363,46c	41,57b	1,25a	307,10c	2768,32c	265,08c
400L	1233,27b	324,32b	26,89a	0,75a	267,75b	2347,52b	229,91b
500L	1097,27a	279,56a	24,54a	10,63b	240,41a	2105,57a	204,76a
<i>CRianza</i>							
3	2675,30c	418,52b	15,95a	4,07	123,73a	408,54a	146,96a
6	1291,23b	419,06b	34,39b	5,16	244,80b	2388,41b	184,43b
12	238,38a	129,77a	42,65c	3,40	446,73c	4424,45c	368,37c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$.

A pesar de obtener diferencias significativas en muchos de los casos estudiados, tan sólo la cis-lactona en el caso de los vinos envejecidos en barricas menor volumen alcanzó su límite de detección, aunque no habría que olvidar el efecto potenciador que furfurales y guayacoles podrían desempeñar.

El tiempo que permanece un vino en barrica mostró resultados evolutivos similares a los descritos en los vinos de Monastrell, obteniéndose el mayor valor de la concentración de lactonas, vanillina

y guayacoles al finalizar el proceso de envejecimiento en barrica, favorecido probablemente por la alcoholisis de la madera (Reazin, 1981; Puech, 1981; Weeks y Sefton, 1999; Hale et al., 1999; Boidron et al., 1988c; Chatonnet et al., 1999). La concentración de furfurales presentó un máximo que se obtuvo a los 3 meses de crianza y tras este periodo, se produjo un descenso en la concentración de estos compuestos. Estos resultados son similares a los obtenidos en otros estudios previos (Garde-Cerdán et al., 2002b; Garde-Cerdán et al., 2004; Pérez-Prieto et al., 2003a).

Durante la campaña 2007 la influencia del volumen de la barrica mostró resultados similares a los obtenidos durante la añada anterior, es decir, aquellos vinos que fueron envejecidos en barricas de menor volumen fueron los que presentaron la mayor concentración de los compuestos aromáticos determinados (Tabla IV.6).

Tabla IV.6. Influencia del volumen de la barrica y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Cabernet Sauvignon elaborados en 2007.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>VOLUMEN</i>							
300L	1316,66b	177,99b	17,73b	10,75b	158,78b	573,25b	383,30b
500L	883,30a	163,87a	11,36a	3,62a	125,44a	408,68	275,98a
<i>CRianza</i>							
3	1735,50c	251,52c	18,32b	12,04b	113,43a	270,68a	229,16a
6	1338,94b	164,79b	19,63b	5,54a	127,38a	427,62b	307,34b
12	225,50a	96,49a	5,70a	3,98a	185,52b	774,59c	452,42c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$.

En el caso de los vinos de Cabernet Sauvignon, al igual que sucedió con los vinos de Monastrell, la mayor relación superficie/volumen que se da en los vinos envejecidos en barricas con

menor volumen pudo ser la principal causa de un mayor aporte de compuestos aromáticos, de manera que, el volumen es un factor a tener en cuenta a la hora de envejecer estos vinos.

IV.3.2.3. Vinos de Petit Verdot.

El efecto del volumen sólo se estudió en los vinos de Petit Verdot durante la añada 2006. Los resultados mostraron que aquellos vinos que procedían de barricas con menor volumen presentaron una mayor concentración de furfural, lactonas y vanillina (Tabla IV.7).

Tabla IV.7. Influencia del volumen de la barrica y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Petit Verdot elaborados en 2006.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>VOLUMEN</i>							
300L	2275,61c	340,90b	20,49a	20,67b	409,89c	3169,40c	265,10c
400L	2165,03b	347,78b	36,36b	17,58b	257,38b	2771,05b	226,61b
500L	1781,87a	314,80a	32,05b	12,43a	198,92a	1716,99a	168,46a
<i>CRIANZA</i>							
3	1692,08b	291,86a	11,27a	10,53a	209,58a	759,05a	170,93a
6	3705,57c	412,86b	36,75b	16,03b	244,55a	2492,56b	196,62b
12	824,85a	298,76a	40,89b	24,12c	412,05b	4405,84c	292,63c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n = 3$.

En estos vinos también se observaron mayores concentraciones de 5-metilfurfural y 4-metilguayacol comparado con aquellos vinos envejecidos en barricas de mayor volumen (500 litros), aunque no aparecieron diferencias significativas con los vinos procedentes de barricas de 400 litros, es más, el guayacol presentó la menor

concentración en los vinos envejecidos en barricas con menor volumen. Este comportamiento pudo ser debido a una ligera diferencia en la composición de la madera o en el tostado de ésta, como ya se ha comentado. A pesar de todo, las concentraciones que alcanzaron los derivados guayacólicos fueron muy bajas, estando por debajo de su límite de detección sensorial (Boidron et al., 1988).

El efecto del periodo de crianza sí que mostró un comportamiento similar al descrito en apartados anteriores, presentando la mayor concentración de lactonas, guayacoles y vanillina tras 12 meses de crianza en barrica. El mayor valor en la concentración de furfurales se apreció tras 6 meses de envejecimiento y después de ese periodo se produjo un descenso en la concentración de furfurales. De nuevo se observa que el volumen de la barrica marca claramente la concentración de compuestos aromáticos que se van a encontrar en los vinos.

IV.3.3. Influencia del origen de la madera de la barrica de roble.

Como ya se comentó en el apartado III.3.2.2., el estudio del efecto del origen fue realizado en los vinos de Cabernet Sauvignon y Petit Verdot, ya que no se utilizaron barricas de la misma tonelería con distinto origen de la madera para envejecer los vinos de Monastrell.

IV.3.3.1. Vinos de Cabernet Sauvignon.

La influencia del origen de la madera de roble se estudió las dos añadas utilizando barricas de la tonelería Seguin Moreau con un nivel de tostado medio, elaboradas con roble francés, americano y de Europa del Este.

La Tabla IV.8 muestra los resultados obtenidos durante la añada 2006 y la Tabla IV.9 muestra los resultados obtenidos durante la añada 2007.

Tabla IV.8. Influencia del origen de la madera y del tiempo que el vino permanece dentro de la bodega en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Cabernet Sauvignon elaborados en 2006.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>ORIGEN</i>							
FR	1079,16a	146,50a	16,53a	2,58ab	714,21c	1041,96a	170,28a
US	1874,37b	363,46c	41,57c	0,00a	307,10a	2768,32b	265,08c
EE	1077,54a	219,31b	27,91b	4,60b	424,21b	1116,07a	191,41b
<i>CRianza</i>							
3	2637,08c	352,94c	9,86a	0,00a	136,10a	307,74a	136,46a
6	1151,44b	308,98b	35,29b	1,30a	444,71b	1597,41b	178,21b
12	242,56a	67,35a	40,86c	5,88b	865,26c	3021,20c	312,10c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano; EE: roble de Europa del Este.

Si se observan los resultados mostrados en la tabla, se puede ver cómo los vinos envejecidos en barricas con roble americano fueron los que presentaron la mayor concentración de furfurales (furfural y 5-metilfurfural), guayacol, cis-lactona y vanillina. La mayor concentración en furfurales pudo indicar que la madera de roble americano con la que estaban fabricadas las barricas poseía una mayor proporción de hemicelulosa, lo que pudo provocar que durante el proceso de tostado se generase una mayor concentración de furfurales (Hale et al., 1999; Weeks y Sefton, 1999).

De acuerdo a los resultados obtenidos, la madera de roble americano con la que se fabricaron las barricas en 2006 también pareció presentar un mayor porcentaje de lignina, ya que los vinos que fueron envejecidos en estas barricas presentaron una mayor concentración de guayacol y vanillina, unos de los principales compuestos procedentes de la degradación de la lignina por acción del calor o por su alcoholisis (Reazin, 1981; Puech, 1981; Weeks y Sefton, 1999; Hale et al., 1999; Boidron et al., 1988c; Chatonnet et al.,

1999). En el caso de la madera procedente de Europa del Este, ésta parece tener una composición media en el contenido de lignina y hemicelulosa, ya que los resultados obtenidos son intermedios. Estos resultados parecen estar de acuerdo con otros estudios realizados con anterioridad (Puech, 1981; Towey y Waterhouse, 1996b).

En cuanto al contenido en lactonas, se encontró que los vinos envejecidos en barricas de roble francés presentaron la mayor concentración de trans-lactona, mientras que aquellos vinos que fueron envejecidos en roble americano presentaron la mayor concentración de cis-lactona. Estos resultados son similares a los encontrados previamente por otros autores (Towey y Waterhouse, 1996b; Prida y Puech, 2006; Fernández de Simón et al., 2006; Pérez-Prieto et al., 2002). Esta diferencia obtenida en el contenido absoluto de lactonas en los vinos también se puso de manifiesto en la relación cis-/trans-lactona, valor que se ha utilizado para clasificar el origen de la madera en la que se han envejecido los vinos. Los resultados obtenidos durante la añada 2006 mostraron que este cociente presentó un valor de 1,46 para los vinos envejecidos en barricas de roble francés, valores similares a los obtenidos por otros autores (Towey y Waterhouse, 1996a; Towey y Waterhouse, 1996b; Waterhouse y Towey, 1994), aunque ligeramente inferior a los obtenidos en otros estudios (Fernández de Simón et al., 2006; Pérez-Prieto et al., 2002). Dicho cociente alcanzó un valor de 9,01 para los vinos envejecidos en barricas de roble americano y de 2,63 para los vinos envejecidos en barricas con roble de Europa del Este, lo que parece indicar que el roble de Europa del Este presenta una composición en lactonas similar al roble francés (Towey y Waterhouse, 1996b; Prida y Puech, 2006). Una relación cis-/trans- superior a 5 podría indicar que el vino se ha envejecido en barricas de roble americano, tal y como otros autores han mostrado (Waterhouse y Towey, 1994), siendo similar los resultados obtenidos para el roble americano en este estudio a los encontrados por Gómez-Plaza et al. (2004), Fernández de Simón et al. (2006) y Pollnitz et al. (2000).

Como ya se ha comentado previamente, la misma experiencia fue repetida durante la campaña 2007. Los resultados obtenidos mostraron que los vinos de Cabernet Sauvignon envejecidos en barricas de roble americano de nuevo presentaron la mayor concentración de furfural, guayacol y cis-lactona, y aunque también presentaron una de las mayores concentraciones de guayacol, la concentración de este compuesto no presentó diferencias significativas con los vinos envejecidos en barricas de roble de Europa del Este (Tabla IV.9).

Tabla IV.9. Influencia del origen de la madera y del tiempo que el vino permanece dentro de la bodega en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Cabernet Sauvignon elaborados en 2007.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>ORIGEN</i>							
FR	1316,66a	177,99a	17,73a	10,75c	158,78a	573,25a	383,30c
US	1451,74c	244,60b	28,55b	5,17a	408,55b	3654,73c	334,70b
EE	1368,24b	278,25c	27,05b	7,05b	694,53c	1800,35b	308,64a
<i>CRianza</i>							
3	3078,75c	467,00c	23,77a	8,40	223,82a	985,21a	234,03a
6	898,91b	167,77b	21,53a	6,80	442,65b	1630,94b	340,21b
12	158,99a	66,07a	28,04b	7,77	595,39c	3412,17c	452,40c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano; EE: roble de Europa del Este.

Como se aprecia en la tabla, a pesar de que existieron diferencias significativas en la concentración de furfural y guayacoles, estas diferencias no fueron tan marcadas como sucedió la añada anterior. Esto podría indicar diferencias en la composición química de la madera de un año a otro. Por otro lado, el proceso de tostado es un proceso, que aunque cada día se trata de automatizar

cada vez más, todavía es un proceso muy artesanal y este factor podría introducir diferencias incluso en barricas que han sido construidas y tostadas bajo las condiciones que establece una misma tonelería. Este factor podría justificar la mayor presencia de 4-metilguayacol y de vanillina en los vinos que fueron envejecidos en barricas de roble francés.

Durante esta añada, los vinos envejecidos en barricas de roble americano volvieron a destacar en la concentración de cis-lactona, sin embargo, la mayor concentración de trans-lactona se obtuvo en los vinos que procedían de barricas con roble de Europa del Este. Si se comparan los valores absolutos de las lactonas en los vinos procedentes de barricas de roble francés con los obtenidos en los otros vinos, se puede observar como la concentración de estos compuestos fue muy baja durante esta añada. Una menor concentración de estos compuestos se podría haber debido a variaciones en el proceso de acondicionamiento y secado de las duelas que constituyeron estas barricas, y a una ligera variación durante el proceso de tostado. A pesar de su menor concentración total, el cociente entre la cis- y trans-lactona mostró un valor de 3,61, siendo este valor superior al obtenido la añada anterior y al valor obtenido por otros estudios (Fernández de Simón et al., 2006; Pérez-Prieto et al., 2002; Gómez-Plaza et al., 2004; Towey y Waterhouse, 1996a; Towey y Waterhouse, 1996b; Waterhouse y Towey, 1994), sin embargo, estaría dentro del rango obtenido por el estudio de Cadahía et al. (2009), donde encontraron que la relación entre lactonas osciló entre 2,9 y 6,2. El resto de vinos mostró un valor muy similar a la añada anterior, presentando en el caso de vinos envejecidos en barricas americanas una relación de lactonas de 8,95 y en el caso de vinos envejecidos en roble de Europa del Este un valor de 2,59.

A grandes rasgos se podría decir que cuando se somete un vino de Cabernet Sauvignon a envejecimiento en barrica de roble, este vino presenta una mayor concentración de furfurales, guayacol y cis-lactona si se envejece en barricas elaboradas con roble americano. Aquellos vinos envejecidos en barricas fabricadas con roble europeo

presentarán una mayor concentración de trans-lactona y el origen no parece afectar claramente al contenido en 4-metilguayacol y vanillina, ya que cada año se obtuvo un resultado diferente.

IV.3.3.2. Vinos de Petit Verdot.

En la Tabla IV.10 se muestran los resultados obtenidos tras envejecer los vinos de Petit Verdot en barricas con roble francés y americano durante la añada 2006 y la Tabla IV.11 los obtenidos en 2007.

Tabla IV.10. Influencia del origen de la madera y del tiempo que el vino permanece dentro de la barrica en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Petit Verdot elaborados en 2006.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>ORIGEN</i>							
FR	1949,50a	275,05a	21,00	5,26a	484,45b	988,48a	180,27a
US	2275,61b	340,90b	20,49	20,67b	406,87a	3169,40b	265,10b
<i>CRianza</i>							
3	1819,93b	326,77b	7,91a	11,83a	258,72a	586,34a	154,29a
6	3878,24c	385,47c	24,74b	10,05a	384,91b	1977,94b	198,50b
12	639,48a	211,68a	29,58c	17,01b	697,87c	3672,54c	315,27c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano.

Cuando se observan los resultados recogidos en las tablas, se puede comprobar como aquellos vinos que fueron sometidos a un envejecimiento en barricas elaboradas con roble americano presentaron una mayor concentración de furfurales, 4-metilguayacol y vanillina. Como se comentó en el caso del origen en vinos de Cabernet

Sauvignon, una diferencia en la concentración de hemicelulosa y lignina de la madera podría haber sido la causa de esta variación, junto con posibles variaciones durante el proceso de tostado. La mayor concentración de furfurales en vinos envejecidos en roble americano parece estar de acuerdo a los resultados obtenidos por Rodríguez-Bencomo et al. (2008) y Pérez-Coello et al. (1999).

Tabla IV.11. Influencia del origen de la madera y del tiempo que el vino permanece dentro de la bodega en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Petit Verdot elaborados en 2007.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>ORIGEN</i>							
FR	1848,41	215,32a	17,43a	3,71	451,32b	672,83a	234,35a
US	1705,78	287,35b	34,54b	2,08	168,57a	1117,77b	327,84b
<i>CRianza</i>							
3	1848,41b	282,14b	17,16a	0,00a	100,64a	330,09a	134,15a
6	2178,57c	304,32c	23,39b	1,91a	307,22b	819,07b	323,02b
12	544,44a	167,56a	37,40c	6,79b	521,97c	1536,74c	386,11c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano.

La vanillina es un compuesto que es extraído de la madera por reacciones de alcoholisis en medios oxidantes, como es el caso del vino en bodega (Garde-Cerdán et al., 2004; Puech, 1987; Puech, 1981). De acuerdo a los resultados obtenidos, la hipótesis de una mayor concentración de lignina en la madera de roble americano parece volver a tener cierto peso, debido al mayor aporte de vanillina a los vinos envejecidos en roble americano. Estos resultados parecen estar de acuerdo a los resultados encontrados por otros autores (Fernández de Simón et al., 2006; Pérez-Coello et al., 1999; Rodríguez-Bencomo et al., 2008; Miller et al., 1992; Fernández de Simón et al., 2003),

aunque existe cierta controversia en la atribución de una mayor concentración de vanillina al roble americano, puesto que algunos autores han obtenido un mayor contenido en roble francés (Campbell et al., 2005; Garde-Cerdán et al., 2002a; Spillman et al., 1997), mientras otros opinan que el origen no introduce diferencias en el contenido de vanillina (Pérez-Prieto et al., 2002; Gómez-Plaza et al., 2004; Sefton et al., 1993a; Sefton et al., 1993b).

La concentración de lactonas, quizás los compuestos más influyentes en el aroma de un vino que ha pasado por una crianza con madera de roble, debido a su fuerte impacto sensorial, mostró que los vinos envejecidos en roble francés presentaron el mayor contenido en trans-lactona y que aquellos vinos envejecidos en roble americano presentaron una concentración considerablemente mayor de cis-lactona (Tabla IV.10-11). Del mismo modo, los valores del cociente entre cis/trans-lactona mostraron valores claramente diferenciados en función del origen de la madera, presentando un valor de 2,04 (en 2006) y 1,49 (en 2007) para aquellos vinos envejecidos en roble francés y un valor de 7,79 (en 2006) y 6,63 (en 2007) para los vinos envejecidos en barricas de roble americano.

En 2006, tanto en los vinos envejecidos en roble americano, como en los envejecidos en roble francés, ambas lactonas alcanzaron su límite de detección, siendo mucho más destacado el impacto aromático de la cis-lactona debido a su mayor concentración. En 2007, la cis-lactona alcanzó dicho límite y la trans-lactona en los vinos envejecidos en roble francés.

Después de realizar esta experiencia durante las dos añadas se pudo comprobar como el efecto del origen de la madera de roble influye notablemente en el perfil aromático de los vinos, estando más marcados por aromas propios a madera aquellos vinos envejecidos en roble americano, ya que estos vinos presentaron en general mayores concentraciones de derivados furánicos, guayacólicos, cis-lactona y vanillina.

IV.3.4. Influencia de la tonelería seleccionada para el envejecimiento.

El efecto de la tonelería fue estudiado en los vinos de Petit Verdot durante las dos añadas y en los vinos de Cabernet Sauvignon durante la campaña 2006. Para realizar este estudio se utilizaron barricas de la tonelería Seguin Moreau y Taransaud, siendo estos vinos los mismos que fueron analizados en el capítulo de propiedades cromáticas de los vinos.

IV.3.4.1. Vinos de Cabernet Sauvignon.

Después de someter durante 12 meses de crianza los vinos de Cabernet Sauvignon en las barricas anteriormente mencionadas se observó que los vinos que habían permanecido en barricas de la tonelería Taransaud presentaron la mayor concentración de furfurales, trans-lactona y vanillina al finalizar el proceso de crianza, mientras que aquellos vinos que habían sido mantenidos en barricas de la tonelería Seguin Moreau presentaron un mayor contenido en guayacoles y cis-lactona (Tabla IV.12).

El mayor contenido de furfurales (furfural y 5-metilfurfural) que presentaron los vinos envejecidos en barricas Taransaud pueden indicar que durante las etapas donde se aplica calor a la madera de roble se alcanzaron mayores temperaturas, especialmente durante el tostado de la madera. Sin embargo, el contenido en guayacol y 4-metilguayacol de estos vinos fue un poco anormal, sobre todo si se considera que el nivel de tostado de las barricas Taransaud fue superior, tal y como parece indicar el contenido en derivados furánicos.

El mayor contenido en trans-lactona y vanillina pudo indicar que las condiciones a las cuales la tonelería Taransaud realizó el acondicionamiento de la madera para las barricas 2006 parecieron favorecer el acceso posterior del vino a capas más internas de la madera, provocando una mayor extracción de ambos compuestos durante la crianza de los vinos en barricas Taransaud. Aunque no hay

que olvidar que, como otros autores han mostrado (Campbell et al., 2005; Fernández de Simón et al., 2010), el contenido de vanillina podría aumentar con la temperatura de tostado y las condiciones en las que parece que trabaja la tonelería Taransaud parece indicar que se tuesta a mayor temperatura que lo hace la tonelería Seguin Moreau.

Tabla IV.12. Influencia de la tonelería seleccionada y del tiempo que el vino permanece dentro de la bodega en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Cabernet Sauvignon elaborados en 2006.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>TONELERÍA</i>							
SM	1340,47a	244,19a	40,53b	22,78b	384,57a	1100,65b	205,98a
TA	2418,26b	386,41b	16,06a	8,29a	503,75b	1021,75a	307,88b
<i>CRianza</i>							
3	2746,93c	301,71b	7,72a	12,13a	140,91a	259,46a	218,90a
6	2373,41b	434,84c	36,97b	16,53b	277,32b	1010,18b	220,99a
12	577,74a	209,35a	40,18b	17,94b	914,25c	1913,95c	330,89b

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

La evolución de la concentración de los compuestos aromáticos en función del tiempo fue similar a la descrita en apartados anteriores, salvo que los máximos valores en furfurales no coincidieron en el mismo punto. En furfural dicho máximo se obtuvo a los 3 meses y en 5-metilfurfural se dio a los 6 meses de envejecimiento.

Los niveles de compuestos aromáticos observados indican que aquellos vinos envejecidos en barricas de Taransaud podrían presentar marcados aromas a coco, madera y vainilla debido a su elevada concentración de lactonas y furfurales y aunque la concentración de guayacoles fue menor que la que presentaron los vinos envejecidos en barricas Seguin Moreau, el efecto de estos compuestos podría ayudar a

percibir las notas aromáticas que caracterizan la vanillina que presentó valores próximos a su límite de detección. Esto parece indicar que el perfil aromático de un vino va a depender del tipo de tonelería que elabore la barrica de roble, ya que en función de la tonelería elegida se podría obtener una mayor o menor impacto de la madera en el vino.

IV.3.4.2. Vinos de Petit Verdot.

Los resultados obtenidos durante la añada 2006 mostraron que aquellos vinos que procedían de barricas Seguin Moreau presentaron el mayor contenido de prácticamente la totalidad de los compuestos aromáticos determinados, salvo cis-lactona, ya que la concentración de este compuesto no mostró dependencia del efecto de la tonelería (Tabla IV.13). Sólo las lactonas alcanzaron su límite de detección (Boidron et al., 1988; Brown et al., 2006), aunque no habría que olvidar el efecto sinérgico que podrían desempeñar los guayacoles sobre la vanillina permitiendo la apreciación de los descriptores que se asocian a este compuesto.

Tabla IV.13. Influencia de la tonelería seleccionada y del tiempo que el vino permanece dentro de la barrica en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Petit Verdot elaborados en 2006.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>TONELERÍA</i>							
SM	2364,03b	410,50b	27,74b	21,03b	647,84b	1008,73	208,70b
TA	1939,33a	272,71a	22,33a	3,28a	469,83a	1057,47	172,76a
<i>CRIANZA</i>							
3	2043,77b	2276,69b	7,37a	6,40a	206,08a	353,80a	130,53a
6	3812,43c	525,67c	32,16b	7,96a	401,00b	899,77b	177,21b
12	598,83a	222,45a	35,58c	22,11b	1069,43c	1845,73c	264,44c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

Cuando se analizaron los resultados obtenidos en la añada 2007 se observó que al comparar el perfil aromático que presentaron los vinos que se habían envejecido en barricas Seguin Moreau frente a aquellos envejecidos en barricas Taransaud, los primeros presentaron un perfil mucho más caracterizado por la madera debido a su mayor concentración de furfurales, 4-metilguayacol y lactonas.

Tabla IV.14. Influencia de la tonelería seleccionada y del tiempo que el vino permanece dentro de la bodega en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Petit Verdot elaborados en 2007.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>TONELERÍA</i>							
SM	1341,84b	215,32b	17,43	3,72b	451,32b	672,83b	234,35
TA	599,14a	71,09a	17,27	0,00a	213,53a	641,57a	215,86
<i>CRIANZA</i>							
3	1586,50c	226,89c	11,21a	0,00a	70,08a	135,31a	113,63a
6	1255,84b	165,85b	18,23b	1,15a	361,57b	599,03b	263,45b
12	69,12a	36,89a	22,61c	4,42b	565,62c	1237,25c	298,23c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

El resto de compuestos aromáticos analizados no presentaron diferencias significativas (Tabla IV.14). Estos resultados se correspondieron en gran medida con los obtenidos durante la campaña 2006. De acuerdo a los resultados obtenidos, las barricas elaboradas en la tonelería Seguin Moreau parecen caracterizar en mayor medida los vinos de Petit Verdot tras un envejecimiento de 12 meses.

IV.3.5. Influencia del tostado de la madera de la barrica de roble.

Para estudiar este efecto se utilizaron barricas con un nivel de tostado medio (M) y medio plus (M+), aunque en los vinos de Monastrell también se ensayó con un tipo de tostado especial para tintos (SR).

IV.3.5.1. Vinos de Monastrell.

Los resultados obtenidos mostraron que los vinos envejecidos en barricas con tostado M+ presentaron la mayor concentración de furfurales y guayacoles (Tabla IV.15).

Tabla IV.15. Influencia del nivel de tostado y del tiempo que el vino permanece dentro de la barrica en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Monastrell elaborados en 2006.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>TOSTADO</i>							
M	4189,97a	629,53b	24,10a	9,25a	318,91c	778,27b	263,90c
SR	4713,92b	577,98a	24,33a	9,42a	252,75b	661,86a	227,18b
M+	5322,92c	695,60c	33,89b	11,83b	186,69a	643,73a	179,70a
<i>CRIANZA</i>							
3	2996,78a	334,09a	10,97a	4,19a	113,64a	226,59a	158,55a
6	7604,25c	959,11c	32,53b	8,27b	187,04b	514,56b	191,72b
12	3625,79b	609,91b	38,81c	18,03c	457,67c	1342,72c	320,53c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: M: tostado medio; SR: tostado especial para vino tinto; M+: tostado medio plus.

El mayor valor de la concentración de estos compuestos está de acuerdo a los datos de tostado que suministró la tonelería, dónde las

barricas con un grado de tostado M+ se encuentran sometidas durante mayor tiempo a elevadas temperaturas, lo que parece generar una mayor concentración de furfurales y guayacoles en dichas condiciones. Estos resultados fueron similares a los encontrados en 2007, donde los vinos envejecidos en barricas con mayor nivel de tostado presentaron una mayor concentración de estos compuestos (Tabla IV.16).

Tabla IV.16. Influencia del nivel de tostado y del tiempo que el vino permanece dentro de la bodega en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Monastrell elaborados en 2007.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>TOSTADO</i>							
M	4481,63b	999,64b	17,10	10,52b	417,04b	1032,80	472,90b
SR	3632,30a	724,38a	16,18	1,54a	381,02a	1004,93	412,59a
<i>CRianza</i>							
3	7508,97a	925,77b	5,64a	0,00a	246,32a	442,23a	342,62a
6	3128,83b	990,05c	18,45b	8,47b	368,94b	1105,13b	427,95b
12	1533,10a	670,21a	25,82c	9,61b	581,83c	1509,25c	557,65c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: M: tostado medio; SR: tostado especial para vino tinto.

Los resultados obtenidos en este estudio parecen indicar que en las condiciones en las que la tonelería realiza el tostado, un nivel de tostado medio (M) parece favorecer el aporte de trans-lactona y cis-lactona, aunque las menores diferencias encontradas en el contenido de cis-lactona en 2007 parecen indicar que la concentración de este compuesto podría haberse visto condicionadas en mayor medida por las propiedades físico-químicas del vino que por el aparente efecto del tostado sobre estos compuestos.

Algunos autores han sugerido que las características del vino también podían jugar un papel importante a la hora de extraer compuestos de la madera (Ortega-Heras et al., 2007; Garde-Cerdán et

al., 2004; Rodríguez-Rodríguez et al., 2009a) y esto será estudiado posteriormente en este capítulo. Todo lo anteriormente mencionado para lactonas se podría aplicar en la misma medida a vanillina.

Después de estudiar durante dos añadas el efecto del tostado en los vinos de Monastrell se observa que el aumento del nivel de tostado repercute aumentando el aporte de furfurales y guayacoles. Sin embargo, el efecto del tostado en el aporte de lactonas no aporta una dependencia tan clara como los compuestos anteriormente mencionados, interviniendo otros factores (condiciones de acondicionado de la madera, origen del roble, cultivar utilizado, etc.), coincidiendo con los resultados de Sefton et al. (1993a). Se pudo comprobar que los vinos envejecidos en barricas con tostado medio van a presentar una mayor cantidad de trans-lactona y vanillina.

También se observó que la introducción del nivel tostado SR, nivel tostado que de acuerdo a las especificaciones de la tonelería era un tostado especial para vinos tintos, no produjo una mejora en el perfil aromático de los vinos, incluso se observó que este nivel de tostado fue el que menor cantidad de compuestos aromáticos aportó a los vinos.

IV3.5.2. Vinos de Cabernet Sauvignon.

La influencia del grado de tostado en el perfil aromático de los vinos de Cabernet Sauvignon se comprobó usando barricas con tostado medio (M) y medio plus (M+) de la tonelería Seguin Moreau durante las dos añadas estudiadas.

El análisis de los compuestos aromáticos en los vinos de Cabernet Sauvignon 2006 (Tabla IV.17) mostró una clara influencia del tostado de la madera, presentando mayores concentraciones de la mayoría de los compuestos aromáticos determinados los vinos precedentes de barricas con un nivel de tostado M+.

Tabla IV.17. Influencia del nivel de tostado y del tiempo que el vino permanece dentro de la barrica en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Cabernet Sauvignon elaborados en 2006.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>TOSTADO</i>							
M	1079,16a	146,50a	16,53a	2,58a	714,77b	1041,96a	170,28a
M+	1380,47b	244,19b	40,52b	22,78b	384,52a	1100,65b	205,98b
<i>CRIANZA</i>							
3	2676,47b	293,44c	0,00a	6,80a	91,75a	233,28a	163,63b
6	513,19a	168,66b	43,94b	13,40b	414,03b	966,96b	129,47a
12	499,79a	123,93a	41,65b	17,83c	1143,22c	2013,67c	271,29c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

Sólo se observó un comportamiento diferente en el contenido de trans-lactona, ya que su mayor concentración fue detectada en vinos envejecidos en barricas con tostado M.

Los resultados obtenidos durante la añada 2007 (Tabla IV.18) fueron similares a los encontrados durante la añada anterior, aunque aparecieron algunas diferencias, ya que aquellos vinos envejecidos en barricas con tostado M presentaron un mayor contenido en vanillina, aunque estas diferencias fueron pequeñas cuantitativamente.

El mayor nivel de tostado pareció favorecer la extracción de lactonas durante la añada 2007, probablemente debido a una mayor facilidad de extracción de lactonas más internas de la madera (Hale et al., 1999; Fernández de Simón et al., 2010), sin embargo, este efecto no se vio durante la añada 2006, ya que la concentración de cada isómero se comportó de una manera distinta. Esta diferencia en el comportamiento de las lactonas podría atribuirse a otros factores que pudiesen afectar a la extracción de las lactonas, tal y como se comentó en el apartado anterior.

Tabla IV.18. Influencia del nivel de tostado y del tiempo que el vino permanece dentro de la barrica en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Cabernet Sauvignon elaborados en 2007.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>TOSTADO</i>							
M	1316,66a	177,99a	17,73a	10,75b	158,78a	573,25a	383,30b
M+	1489,93b	215,47b	23,37b	7,30a	313,89b	624,77b	331,39a
<i>CRIANZA</i>							
3	2349,80c	295,47c	28,42b	16,44c	121,39a	297,36a	240,37a
6	1714,68b	196,69b	16,58a	2,79a	224,43b	599,24b	333,36b
12	146,01a	98,32a	16,65a	7,86b	363,19c	900,42c	498,29c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n = 3$. Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

Los resultados obtenidos parecen indicar que cuando se somete un vino de Cabernet Sauvignon a un envejecimiento en barricas con mayor nivel de tostado, se obtendrán vinos con mayor aporte de furfurales, guayacoles y cis-lactona.

IV.3.5.3. Vinos de Petit Verdot.

Los resultados obtenidos durante la crianza de los vinos de Petit Verdot mostraron que aquellos vinos que habían sido envejecidos en barricas con mayor nivel de tostado (M+) presentaron la mayor concentración de los principales compuestos aromáticos determinados (Tablas IV.19-20).

Se observa un mayor contenido de lactonas en los vinos procedentes de barricas con tostado M+ durante la añada 2006, lo que pudo indicar que el mayor nivel de tostado favoreció una mayor extracción de lactonas internas de la madera, tal y como otros autores

han mostrado (Guichard et al., 1995; Hale et al., 1999; Fernández de Simón et al., 2010).

Tabla IV.19. Influencia del nivel de tostado y del tiempo que el vino permanece dentro de la barrica en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Petit Verdot elaborados en 2006.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>TOSTADO</i>							
M	1687,70a	255,47a	21,01a	13,28a	403,75a	612,61a	180,85a
M+	2364,03b	410,50b	27,74b	21,03b	647,84b	1008,73b	208,70b
<i>CRianza</i>							
3	1920,34b	261,08b	0,43a	13,92a	172,55a	281,93a	135,13a
6	3587,03c	548,69c	30,00b	14,67b	352,26b	623,47b	177,23b
12	565,73a	189,18a	43,10c	22,88c	1052,58c	1526,62c	271,96c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

Tabla IV.20. Influencia del nivel de tostado y del tiempo que el vino permanece dentro de la barrica en la concentración ($\mu\text{g/L}$) de los principales compuestos aromáticos que aporta la madera. Vinos de Petit Verdot elaborados en 2007.

FACTOR	F	MF	G	MG	TL	CL	V
<i>TOSTADO</i>							
M	1341,84a	215,32a	17,43a	3,72a	451,32b	672,83b	234,35a
M+	1844,35b	315,09b	52,43b	12,34b	341,32a	562,06a	344,00b
<i>CRianza</i>							
3	2032,99b	302,63b	24,11a	0,35a	168,42a	224,69a	153,49a
6	2560,71c	360,60c	33,56b	9,18b	374,57b	531,09b	339,75b
12	185,58a	132,40a	47,13c	14,55b	645,75c	1096,55c	374,29c

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

Este comportamiento no se encontró durante el envejecimiento de los vinos de Petit Verdot 2007. El resto de compuestos mostró un comportamiento similar al encontrado por otros autores (Fernández de Simón et al., 2010; Campbell et al., 2005), presentando un mayor contenido a mayores niveles de tostado.

El efecto del tostado de la madera parece influir claramente en el perfil aromático de los vinos de Petit Verdot envejecidos en barrica de roble, siendo mayor el impacto de furfurales, guayacoles y vanillina en vinos envejecidos en barricas con tostado M+.

IV.3.6. Influencia de las propiedades físico-químicas de los vinos en la extracción de los compuestos aromáticos de la madera.

Aunque la cantidad de compuestos aromáticos extraídos de la madera depende de factores como los descritos en apartados anteriores, también habría que considerar las características propias de los vinos, ya que estas características podrían desempeñar un papel fundamental durante el proceso de crianza en barrica de roble y podrían explicar algunas diferencias cuantitativas encontradas a lo largo de ese estudio. Propiedades como pH, alcohol y acidez podrían tener una influencia directa sobre la alcoholisis de los compuestos de la madera, mientras que el SO₂ podría tener un efecto disolvente sobre alguno de ellos (Ortega-Heras et al., 2007; Ancín-Azpilicueta et al., 2004). Este tema apenas ha sido estudiado. Unos pocos estudios han sugerido la existencia de algunas relaciones entre la extracción de los compuestos aromáticos y las propiedades físico-químicas de los vinos, aunque se han encontrado resultados contradictorios. Así, Garde-Cerdán et al. (2004) establecieron que la extracción de aldehídos furánicos, lactonas y aldehídos fenólicos estaban influenciados por el contenido alcohólico del vino y en menor medida por el pH, mientras que los estudios de Ortega-Heras et al. (2007) no mostraron

correlaciones significativas entre el contenido alcohólico del vino y la concentración de los compuestos volátiles estudiados.

Esto es un tema que tiene gran importancia, puesto que si el potencial de extracción de los compuestos aromáticos depende considerablemente de las características del vino, podrían aparecer perfiles aromáticos muy diferentes cuando éstos son envejecidos bajo las mismas condiciones, incluso vinos que están elaborados a partir de la misma variedad de uva, pero con diferentes propiedades físico-químicas (diferencias que se podrían deber a distinto grado de madurez de la uva, técnicas enológicas aplicadas, etc.). Además, los estudios que se han realizados anteriormente describiendo el perfil aromático de los vinos envejecidos en barrica podrían tener una significancia limitada si se encontrara que la extracción depende fuertemente de las propiedades físico-químicas del vino. Por esta razón se planteó estudiar la influencia de dichas propiedades en el perfil de extracción de los compuestos aromáticos durante la crianza y tratar así de obtener un mayor conocimiento sobre dicho fenómeno. Para realizar este estudio se envejecieron vinos de Monastrell, Cabernet Sauvignon y Petit Verdot durante 12 meses en barricas con idénticas características. Este ensayo se realizó durante las dos añadas.

La Tabla IV.21. muestra los resultados de los principales parámetros físico-químicos determinados antes de ser transferidos los vinos a barrica de roble.

Se trató de estudiar si existían correlaciones entre las propiedades físico-químicas iniciales del vino y la concentración de los compuestos aromáticos al final del periodo de crianza. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV.22.

Tabla IV.21. Características físico-químicas de los vinos de Monastrell, Cabernet Sauvignon y Petit Verdot.

	2006			2007		
	Monastrell	CS	PV	Monastrell	CS	PV
AV	0.50b	0.42a	0.49b	0.53b	0.55c	0.27a
pH	3.78a	3.99c	3.84b	3.51a	3.71c	3.66b
SO₂ libre	31.67a	38.67b	37.67b	15.67a	42.00b	63.33c
AT	5.48c	4.43a	4.80b	6.60c	5.37a	6.00b
%alcohol	15.33c	13.67a	13.93b	16.00c	15.50b	13.10a

Letras diferentes en la misma fila y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: AV: acidez volátil (g/L de ácido acético); AT: acidez total (g/L de ácido tartárico).

Tabla 22. Matriz de correlaciones entre las propiedades físico-químicas iniciales de los vinos y los compuestos aromáticos extraídos en los vinos tintos.

	AT	AV	pH	SO ₂	ALCOHOL
F	ns	ns	ns	ns	ns
MF	ns	ns	ns	ns	ns
TL	-0,48 *	-0,73 ***	0,55 *	0,51 *	-0,93 ***
CL	-0,64 **	-0,47 *	0,72 ***	ns	-0,67 **
V	0,75 ***	ns	-0,83 ***	-0,43 *	0,67 **
G+MG	0,58 *	ns	-0,72 ***	ns	ns

* significa $p < 0,05$; ** significa $p < 0,01$; *** significa $p < 0,001$. Abreviaturas: AV: acidez volátil (g/L de ácido acético); AT: acidez total (g/L de ácido tartárico).

La matriz de correlaciones mostró que no aparecieron correlaciones significativas entre furfural o 5-metilfurfural y los parámetros físico-químicos estudiados, coincidiendo con los resultados encontrados por Ortega-Heras et al. (2007). Esto parece indicar que el potencial de extracción y degradación de furfural y 5-metilfurfural no

están relacionados con las propiedades físico-químicas del vino, pero tal y como se ha descrito en apartados anteriores, parece existir una estrecha relación entre estos compuestos y las actividades microbiológicas y/o enzimáticas presentes en el vino.

Debido a las bajas concentraciones que se obtuvieron de guayacol y 4-metilguayacol y a que presentaron un comportamiento bastante similar, tal y como se observó en el apartado IV.3.1., se decidió agrupar estos dos compuestos y obtener una correlación conjunta. La matriz de correlación mostró que el efecto de la acidez titulable del vino fue positiva y estadísticamente significativa ($p < 0,05$) para los derivados guayacólicos. Un mayor contenido en acidez podría favorecer la alcoholisis de la lignina de la madera y liberar una mayor cantidad de derivados guayacólicos, como sugirieron otros autores (Reazin, 1981; Puech, 1987; Puech, 1984; Garde-Cerdán et al., 2004). La correlación negativa con el pH que mostraron estos compuestos se correspondió con la correlación positiva de la acidez titulable y presentó un alto grado de significancia ($p < 0,001$). Según los resultados mostrados en la Tabla IV.22, la correlación entre el alcohol y las lactonas fue negativa y con un elevado grado de significación (-0,93 para trans-lactona con $p < 0,001$ y -0,67 para cis-lactona con $p < 0,01$). Un mayor porcentaje de alcohol podría favorecer la forma abierta de las lactonas, tal y como describió Waterhouse et al. (1994). Esto podría explicar la menor concentración de lactonas en el caso de aquellos vinos que presentaron elevado contenido alcohólico, como es el caso de los vinos de Monastrell (Figura IV.3). Similares resultados fueron encontrados por Jiménez-Moreno et al. (2007). La forma abierta de las lactonas también se podría ver reforzada por una elevada acidez, lo que podría explicar las correlaciones negativas con la acidez total (-0,49 y -0,64 para trans- y cis-lactona, respectivamente) y acidez volátil (-0,73 y -0,47 para trans- y cis-lactona, respectivamente). Estas pudieron ser las razones por las cuales los vinos de Cabernet Sauvignon en 2006 y los vinos de Petit Verdot en 2007 presentaron el mayor contenido en lactonas (Figura IV.3).

Por último, el efecto del contenido alcohólico y la acidez total del vino fue significativa y mostró una correlación positiva con el contenido en vanillina (0,67 y 0,75; respectivamente) probablemente debido a que ambos parámetros podrían favorecer la alcoholisis de la lignina, como ya se comentó en apartados anteriores. Otro factor que podría estar relacionado con el pH y la acidez del vino y que podría favorecer la extracción de vanillina puede ser la presencia de glicosidasas (principalmente, los enzimas α -L-arabinosidasa y β -D-xilosidasa), enzimas que pueden ser secretados por las bacterias lácticas durante la fermentación maloláctica. De acuerdo a los estudios de Bloem et al. (2008), la vanillina se encuentra unida con α -L-arabinosa y β -D-xilosa en la madera mediante enlace glicosídico y la presencia de las enzimas mencionadas anteriormente podrían incrementar la cantidad de vanillina libre en el vino. La máxima actividad de estas enzimas ha sido establecida a un pH entre 3,0-3,4 (Grimaldi et al., 2009), por lo que un incremento de la actividad enzimática a pH menores podría ayudar a explicar las diferencias encontradas en la concentración de vanillina durante el envejecimiento de los vinos ambas añadas.

También se encontró una correlación negativa entre la vanillina y el SO₂ libre, pudiendo ser debida esta relación a la combinación entre el SO₂ y el grupo carbonilo que poseen los aldehídos fenólicos (Ribéreau-Gayon et al., 2001). Estos resultados están de acuerdo a los encontrados por otros autores (Ortega-Heras et al., 2007; Ancín-Azpilicueta et al., 2004).

Teniendo en cuenta que los vinos estudiados durante esta experiencia fueron envejecidos bajo las mismas condiciones (misma bodega, bodega y prácticas enológicas durante el envejecimiento) y que el ensayo se llevó a cabo durante dos añadas consecutivas, los resultados obtenidos refuerzan aquellos que previamente establecieron que cuando se estudian los factores que afectan a la acumulación de los compuestos propios de la madera, no sólo las variables de las barricas (origen del roble, tamaño de la bodega, número de usos, etc) afectan sobre la concentración final de dichos compuestos, sino que el

efecto de las propiedades físico-químicas del vino, especialmente la acidez total y el contenido alcohólico, deberían ser tenidos en cuenta.

Las correlaciones que se han mostrado en este apartado, las cuales han sido mayores que las que otros autores han obtenido anteriormente, podrían ser una buena herramienta para el enólogo cuando intenta elaborar un vino con unas características particulares, ya que las propiedades físico-químicas iniciales del vino podrían ayudar a elegir las características de la barrica de roble.

5. LA CAPACIDAD ANTIOXIDANTE DE LOS VINOS DE CRIANZA

V.1. INTRODUCCIÓN.

V.1.1. Efectos saludables de los vinos.

El vino ha sido parte de la cultura humana desde hace unos 6.000 años. Antecedentes históricos relacionan al vino con salud y longevidad y esto es especialmente destacable en la cultura mediterránea. Efectivamente, en Francia y otros países del área mediterránea (España, Portugal, Italia, Grecia y Yugoslavia) el vino está integrado en el estilo de vida habitual de estos pueblos, que lo consumen con las comidas y en celebraciones (Fehér et al., 2007).

En los últimos diez años han surgido una serie de estudios científicos que muestran que beber vino moderadamente es beneficioso para la salud, en especial para la prevención de enfermedades coronarias. El interés por estudiar el vino aumentó notablemente tras una investigación realizada por la organización mundial de la salud, el proyecto Mónica, en 1989 (Tunstall-Pedoe et al., 1994). Este trabajo confirmó que las tasas de mortalidad por enfermedades cardiovasculares en Francia eran mucho menores que en otros países industrializados como EEUU y el Reino Unido. Este hecho se presenta pese a que el consumo de grasas saturadas y los niveles de colesterol plasmático son similares tanto en Francia como en EEUU y el Reino Unido. A esta situación se le llamó *Paradoja Francesa* (Fehér et al., 2007). Otros factores de riesgo como tabaquismo o presión arterial no explicaban esta diferencia. La explicación se buscó en la dieta de los franceses, de tipo mediterránea, rica en frutas, verduras y vino. Las investigaciones le atribuyen un papel clave al consumo moderado de vino en la dieta de los franceses, por su alto contenido en compuestos polifenólicos naturales antioxidantes (Criqui y Ringel, 1994; Renaud y Ruf, 1994; Ren et al., 2003; Delmas et al., 2005; Le-Corre et al., 2005).

La evidencia actual demuestra que patologías crónicas como aterosclerosis, artritis, demencias y cáncer están asociadas a estrés oxidativo. Los compuestos antioxidantes ingeridos por la dieta serían fundamentales para la prevención de estas enfermedades. Los

polifenoles del vino protegerían, por ejemplo, a las LDL (lipoproteínas de baja densidad) de la oxidación, y por lo tanto de la iniciación del proceso de aterosclerosis.

V.1.2. Compuestos fenólicos y su capacidad antioxidante.

Al postularse la acción protectora del vino en algunas enfermedades crónicas, como resultado de su capacidad antioxidante, diferentes grupos han abordado la medida de esta capacidad. Las propiedades antioxidantes del vino se han atribuido a sus componentes polifenólicos puesto que el vino libre de polifenoles no posee dicha actividad (Abu-amsha et al., 1996). Gracias al contenido en alcohol de los vinos, los polifenoles pueden ser absorbidos fácilmente a través del tracto digestivo (Hagymasi et al., 2000).

Existen muchos resultados dispares en cuanto al papel de las distintas familias de compuestos polifenólicos en la capacidad antioxidante del vino. Algunos autores defienden que las propiedades antioxidantes de los vinos tintos están mucho más ligadas a la concentración total de polifenoles que a cada fracción individual de los mismos (Burns et al., 2000). Sin embargo, otros estudios, defienden que la capacidad total antioxidante de los vinos no está relacionada directamente con el contenido total de polifenoles, sino más bien, esta capacidad depende del tipo de compuesto, la estructura que presenta y el grado de polimerización que presentan en el vino. Así, las propiedades antioxidantes de los vinos tintos han sido correlacionadas con su contenido en antocianos (Pellegrini et al., 2000; Rivero-Pérez et al., 2008c; Gómez-Plaza et al., 2006), flavonoles (Brenna y Pagliarini, 2001), flavanoles (Simonetti et al., 1997; Fernández-Pachón et al., 2004; Arnaous et al., 2001) y galotaninos y elagitaninos (Larrauri et al., 1999; Arnaous et al., 2001).

Los estudios de Li et al. (2009) mostraron una fuerte correlación entre los compuestos polifenólicos y la actividad antioxidante del vino,

incluso cuando se utilizó para determinar dicha actividad varias metodologías, obteniendo además, elevadas correlaciones para distintas fracciones del vino, destacando la obtenida con los flavonoides totales y flavanoles. Sin embargo, en sus estudios no se encontraron fuertes correlaciones con el contenido total de antocianos, a diferencia de los resultados obtenidos por otros estudios (Rivero-Pérez et al., 2008c; Rivero-Pérez et al., 2008b; Ruiz et al., 2010), que encontraron que la principal actividad antioxidante de los vinos se debía principalmente a la fracción antociánica, debido al gran número de grupos OH que poseen estas moléculas, presentando una mayor actividad antioxidante aquellos compuestos con un mayor grado de metilación (como la malvidina-3-glucósido). Resultados similares fueron mostrados por los estudios de Sánchez-Moreno et al. (2003) mostrando una elevada correlación con el contenido en malvidina-3-glucósido y sus derivados acetilados.

También, De-Beer et al. (2006) trataron de correlacionar la contribución de cada componente identificado en el vino con la capacidad antioxidante total que presentaban los vinos analizados. Para este objetivo determinaron la capacidad antioxidante, mediante el método de la capacidad antioxidante equivalente en Trolox (TEAC), de los distintos compuestos que han sido identificados en vinos, adquiridos comercialmente, y a su vez determinaron mediante HPLC la concentración de dichos compuestos en los vinos que estaban analizando. El análisis individual de los compuestos individuales mostró que la mayor actividad antioxidante la presentaron el ácido gálico, seguida de la miricetina, la delfidina-3-glucósido y la peonidina-3-glucósido. Dentro de los antocianos monoméricos, la malvidina-3-glucósido fue la que menor actividad antioxidante presentó, aunque su contribución a la capacidad antioxidante total del vino fue la mayor de todos los compuestos, debido a su mayor concentración en el vino. En cuanto a los flavanoles, observaron que la mayor contribución se debió a los galotaninos, probablemente debido a su elevada actividad antioxidante y relativa abundancia en vinos de crianza.

En lo que se refiere a los flavonoles, De-Beer et al. (2006) determinaron que su contribución apenas fue apreciada debida a su baja concentración en vino, pero Brenna y Pagliarini (2001) encontraron una buena correlación entre el contenido en quercetina y miricetina y la capacidad antioxidante, aunque estos resultados no se correspondieron con los encontrados por Arnaous et al. (2001) y Fernández-Pachón et al. (2004).

Los estudios realizados por Alén-Ruiz et al. (2009) intentaron continuar la misma línea mencionada anteriormente, es decir, trataron de relacionar la contribución de cada fracción individual del vino con la capacidad antioxidante, aunque también tuvieron en cuenta el contenido total de compuestos fenólicos. En este trabajo, se analizó la capacidad antioxidante a los 3 y 12 meses de almacenamiento en botella. A los 3 meses observaron que sólo existía una correlación significativa entre la capacidad antioxidante y el contenido total de polifenoles ($r= 0,88$), flavonoles totales ($r= 0,89$) y los antocianos acilados ($r= 0,70$) y tras 12 meses, tan sólo existía correlación con el contenido total de polifenoles ($r=0,89$). Según estos autores, las formas poliméricas podrían contribuir en mayor medida a la capacidad antioxidante que las de menor grado de polimeración. Resultados similares también fueron obtenidos por Fernández-Pachón et al. (2004); Brenna y Pagliarini (2001); Arnaous et al. (2001); Sánchez-Moreno et al. (2003) y Cimino et al. (2007).

Asimismo, se han realizado numerosos trabajos intentando observar como parámetros como las técnicas de elaboración, el efecto del envejecimiento, la microoxigenación, la variedad y tipo de uva empleada para la elaboración de vino, entre otros, afectan a la capacidad antioxidante del vino. De esta forma, Echeverry et al. (2005) estudiaron como afectaba el uso de dos tipos de levaduras y de enzimas pectolíticos durante la elaboración en la extracción de compuestos fenólicos y capacidad antioxidante. Sus resultados mostraron que el uso de levaduras comerciales del tipo *Saccharomyces cerevisiae* var. *ellipsoideus* y preparados pectolíticos comerciales conseguía una mayor extracción de compuestos fenólicos y en

consecuencia una mayor capacidad antioxidante. En el mismo estudio observaron que la capacidad antioxidante de los vinos aumentaba después del proceso fermentativo, presentando mayores valores a los 12 meses de la elaboración. Este aumento de la actividad antioxidante lo justifican por el proceso de polimerización de los polifenoles, lo que produce un cambio de estructura de los mismos. Estos resultados fueron similares a los obtenidos por Alén-Ruiz et al. (2009), dónde también se encontró que tras 12 meses de botella aumentaba la actividad antioxidante.

Villaño et al. (2006) estudiaron como afectaba la maceración fermentativa, el grado de prensado de la pasta después de la maceración fermentativa, el clarificado y el filtrado de los vinos. Sus resultados mostraron que el aumento de la intensidad de presión conseguía vinos con mayor concentración de polifenoles y mayor capacidad antioxidante. Del mismo modo, el efecto de la maceración mostró resultados similares, una correlación positiva de la actividad antioxidante con el tiempo de maceración del vino, aunque a partir de cierto periodo de tiempo de maceración, la capacidad antioxidante decrecía al igual que lo hacían los compuestos polifenólicos. También concluyeron que el clarificado no generaba grandes diferencias entre los vinos, y por último, la filtración reducía un poco la capacidad antioxidante de los vinos.

Los resultados obtenidos por Rivero-Pérez et al. (2008b) mostraron que el efecto de la microoxigenación no influía en el perfil antioxidante del vino, puesto que los vinos presentaban capacidades antioxidantes similares antes y después de este proceso. Según sus estudios, la polimerización de las moléculas no parece afectar a los grupos hidroxilo de las moléculas y esta podría ser la principal causa por la que no varía la capacidad antioxidante con la microoxigenación.

Durante el proceso de envejecimiento en barrica de roble, el fenómeno de difusión que se produce entre el vino y los compuestos del roble contribuye a la formación y desarrollo de las características de estos vinos. La cantidad de compuestos fenólicos que se extraen de la madera dependen del tiempo de contacto entre madera y vino, el

tipo de roble usado y el tamaño de la barrica (Pérez-Prieto et al., 2002; Pérez-Prieto et al., 2003a). El efecto de la crianza sobre la capacidad antioxidante del vino no está demasiado claro, de hecho, se pueden encontrar estudios en los cuales hay resultados contradictorios. Los resultados que encontraron Larrauri et al. (1999); Yamaguchi et al. (1999) y Echeverry et al. (2005) mostraron que el envejecimiento incrementaba el potencial antioxidante de los vinos, destacando unos mayores valores de los índices DPPH (radicales de 1,1-difenil-2-picrilhidracilo), SRSA (radicales superóxidos) y ABAP-LP (2,2'-azobis-(2-amidinopropano) dihidroclorídrico-peroxidación lipídica). Por el contrario, Pellegrini et al. (2000); Landrault et al. (2001) y Roginsky et al. (2006) afirmaron que los vinos jóvenes presentan mayores efectos antioxidantes, con mayores valores del índice de ABTS*⁺ (radical del ácido 2,2'-azino-bis-3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico) y mayor capacidad en la inhibición de la peroxidación lipídica en un medio con metil-linoleato. Esta falta de consenso es lo que hace que se plantee este estudio sobre como la capacidad antioxidante se ve afectada por la crianza y de cual es el mejor sistema de envejecimiento para mantener o mejorar la capacidad antioxidante del vino.

V.2. MATERIALES Y MÉTODOS.

V.2.1. Medidas de la capacidad antioxidante de los vinos.

V.2.1.1. Determinación de compuestos fenólicos totales.

Se determinó el contenido de compuestos fenólicos totales mediante la técnica colorimétrica del reactivo de Folin-Ciocalteu (método oficial de análisis, 1990).

Se diluyó la muestra de vino (1:50 para los vinos de Monastrell y una dilución 1:100 para los vinos de Cabernet Sauvignon y Petit Verdot) y se tomó 1 mL de esa dilución. Se adicionó 7,5 mL de agua destilada y 0,3 mL del reactivo de Folin-Ciocalteu (Parnreac Química S.A., Barcelona, España) diluido 1:1. Trascurridos unos 3 minutos, se adicionó 1 mL de una solución saturada de carbonato sódico. Tras 20 minutos de espera se leyó la absorbancia de la muestra a una longitud de onda de 760 nm en un espectrofotómetro UV/visible (EVOLUTION 300, Thermo Scientific, Alcobendas, España). La concentración de compuestos fenólicos totales fue calculada utilizando una recta patrón de ácido gálico (10- 200 mg/L).

V.2.1.2. Determinación de la capacidad antioxidante total.

La determinación de la capacidad antioxidante total se realizó utilizando el método del ABTS^{•+}, expresando los resultados como capacidad antioxidante equivalente a Trolox (mM). Las razones por las cuales se eligió este método para la determinación de la capacidad antioxidante en vinos tintos fueron varias, entre las que destacarían que es uno de los métodos más extendidos y reconocidos para la determinación de la capacidad antioxidante de los compuestos fenólicos (los cuales son los principales componentes del vino); que uno de los máximos de absorción del ABTS^{•+} es 734 nm; longitud de onda a la cual no hay interferencias para la determinación de la capacidad antioxidante de vinos tintos; no exige aparatos excesivamente complejos y es un método rápido y sencillo, muy útil cuando se tienen que analizar muchas muestras.

Se decidió utilizar la variante del método que determina la capacidad antioxidante tras el transcurso de 2 minutos de reacción, de acuerdo a los resultados encontrados por Villaño et al. (2004). Este tipo de análisis permite conocer la "actividad antioxidante rápida", ya que los polifenoles presentan una cinética de reacción elevada al

encontrarse con el radical libre durante la primera etapa de la reacción. Así se evitan los errores inducidos si evoluciona la reacción en el tiempo, por la generación de compuestos durante la reacción que también presentan la capacidad de capturar radicales libres (Arts et al., 2003).

La generación del radical ABTS^{•+} se llevó a cabo haciendo pasar una disolución de ácido 2,2'-azinobis-3-ethylbenzothiazoline-6-sulfónico en tampón fosfato salino (pH 7,4) por una capa de MnO₂. Una vez activado, se filtró con un filtro de 0,2 micras y se guardó en refrigeración y en ausencia de luz.

La determinación se llevó a cabo adicionando a 1 mL de ABTS^{•+}, 100 µL de la disolución de vino, y transcurridos 2 minutos de reacción se midió la absorbancia de la mezcla a 734 nm en un espectrofotómetro UV/visible (EVOLUTION 300, Thermo Scientific, Alcobendas, España), en un laboratorio climatizado y en ausencia de luz.

Para la cuantificación de los resultados se utilizó una recta de calibrado a partir de una disolución patrón de Trolox (0,0125-0,125 mM).

V.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

V.3.1. Evolución de la capacidad antioxidante de los vinos durante la crianza.

Para la determinación de la capacidad antioxidante se decidió utilizar el método del ABTS, tal y como se ha descrito en el apartado materiales y métodos.

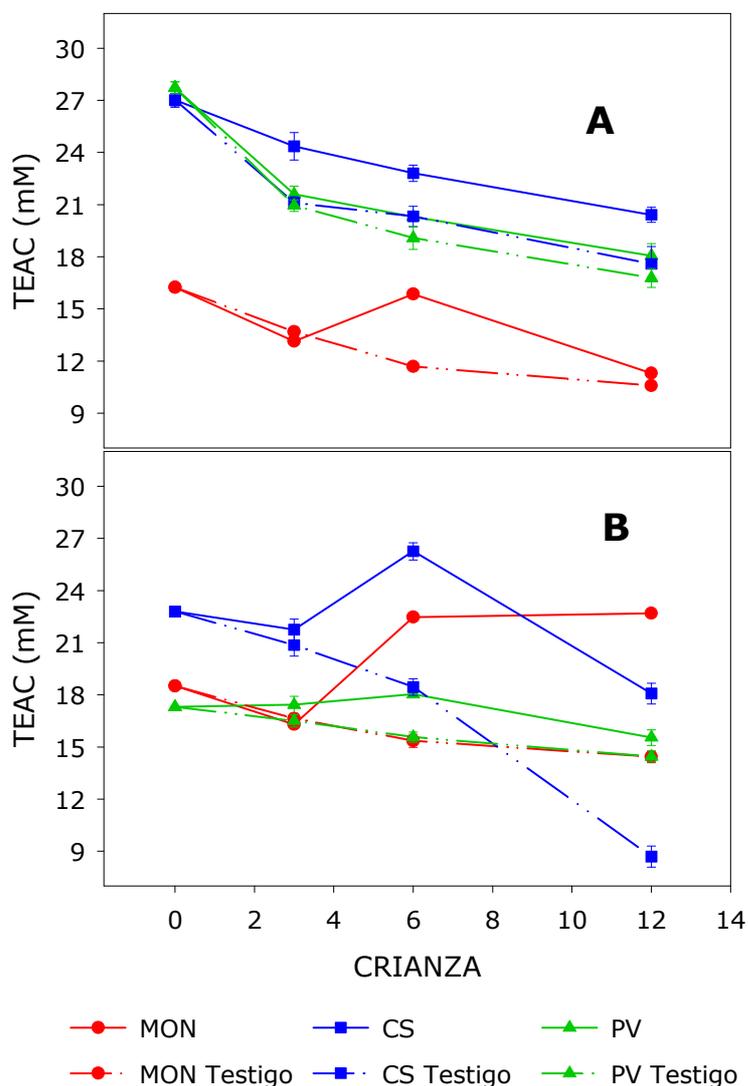
El radical de ABTS ha sido ampliamente usado para la determinación de la actividad antioxidante de los vinos y otros alimentos y bebidas (Benavente-García et al., 2000; Pellegrini et al., 2001; Scalfi et al., 2000; Berg van den et al., 1999).

Varios estudios han mostrado elevadas correlaciones entre los diferentes métodos para evaluar la capacidad antioxidante, especialmente el ensayo de la capacidad de absorción del radical de oxígeno (ORAC), ABTS, DPPH y la capacidad antioxidante a través de la reducción cúprica (CUPRAC). Cada uno permite obtener buenos resultados de la evaluación de la capacidad antioxidante (TEAC) de los vinos (Li et al., 2009).

Al igual que sucedió en apartados anteriores, antes de abordar el efecto de los factores tratados en este estudio, se trató de comprobar cual era el comportamiento de la capacidad antioxidante de los vinos de Monastrell, Cabernet Sauvignon y Petit Verdot durante 12 meses de envejecimiento en barrica de roble bajo las mismas condiciones y aunque en los capítulos anteriores de este trabajo no se ha utilizado, durante ambas añadas se almacenó un vino control de cada variedad en depósito de acero inoxidable. La principal causa por la que no se ha utilizado en los capítulos anteriores ha sido el enfoque de esta investigación, puesto que se centra en tratar de determinar que característica de las barricas de roble se adapta mejor a los vinos producidos en la D.O. Jumilla. Sin embargo, en este apartado se ha decidido hacer una comparación con el testigo debido a la controversia encontrada en la revisión bibliográfica, donde no se establece claramente que sistema de envejecimiento (barrica o depósito de acero inoxidable) es más adecuado para mejorar o conservar en mejor

estado las propiedades saludables para la salud de los vinos. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura V.1.

Figura V.1. Evolución de la capacidad antioxidante de los vinos de Monastrell, Cabernet Sauvignon y Petit Verdot envejecidos bajo las mismas condiciones vs sus respectivos testigos en acero inoxidable durante 2006 y 2007.



Las barras de error representan la desviación estándar de la media (n=3). A: vinos 2006; B: vinos 2007. Abreviaturas: MON: vinos de Monastrell; CS: vinos de Cabernet Sauvignon; PV: vinos de Petit Verdot.

La evolución de la capacidad antioxidante en los vinos mostró que, después de 12 meses, la capacidad antioxidante fue menor que en los vinos iniciales, salvo en el caso de los vinos de Monastrell 2007 donde se observó un aumento en dicha capacidad; aunque es importante señalar que en todos los casos estudiados la evolución de la capacidad antioxidante de los vinos que se habían envejecido en barrica de roble presentó un descenso menos acusado que sus respectivos testigos, incluso en algunos momentos del envejecimiento, los vinos que se envejecieron en barricas de roble presentaron una mayor capacidad antioxidante que antes de ser introducidos en barrica, a diferencia de lo que sucedió cuando el vino permaneció en acero inoxidable, donde se observó un descenso continuo de la capacidad antioxidante del vino. Esta diferencia en el comportamiento de los vinos envejecidos en barricas se pudo deber al aporte de compuestos fenólicos de la madera al vino, tales como elagitaninos, ácidos, aldehídos fenólicos y cetonas, compuestos alifáticos, entre otros (Cadahía et al., 2001a; Fernández de Simón et al., 2009; Prida y Puech, 2006; Pérez-Prieto et al., 2002; Pérez-Prieto et al., 2003b), los cuales podrían presentar una considerable capacidad antioxidante y evitar un descenso en la capacidad antioxidante del vino (De-Beer et al., 2006; Larrauri et al., 1999; Arnaous et al., 2001).

De acuerdo a los resultados obtenidos por otros autores (Li et al., 2009; Alén-Ruiz et al., 2009; Villaño et al., 2006; Rodríguez-Rodríguez et al., 2009b), la actividad antioxidante presenta una elevada correlación con el contenido total de compuestos fenólicos, de manera que conforme aumenta la concentración de estos compuestos se deberían obtener mayores valores en la capacidad antioxidante de los vinos.

Para comprobar esta afirmación se realizó un análisis multivariable de la varianza para determinar como afectaba el efecto del sistema de envejecimiento, la variedad empleada y el paso del tiempo sobre dicha capacidad y a los compuestos fenólicos. Los resultados se muestran en la Tabla V.1.

Tabla V.1. Parámetros que influyen en la capacidad antioxidante de los vinos de Monastrell, Cabernet Sauvignon y Petit Verdot.

FACTOR		TEAC	CFT	IPT	TT	AT	AP
<i>Variedad</i>	Petit Verdot	17,85b	8,51a	62,30b	541,35a	415,67c	77,76b
	Cabernet Sauvignon	20,05c	9,33b	61,60b	678,75b	336,56b	74,64b
	Monastrell	15,34a	8,07a	54,24a	669,10b	207,76a	65,41a
<i>Crianza</i>	3	18,69b	9,26b	63,04c	585,57a	413,81c	63,03a
	6	18,84b	9,01b	59,14b	691,38b	308,18b	70,12b
	12	15,71a	7,65a	55,96a	612,24a	237,99a	84,68c
<i>Sistema Crianza</i>	Barrica	19,24b	9,52b	61,56b	737,26b	333,82b	71,62
	Control	16,26a	7,76a	57,20a	527,20a	306,17a	73,59
<i>Añada</i>	2006	17,75	8,79	58,39a	548,82a	329,77b	68,22a
	2007	17,74	8,49	60,37b	710,64b	310,21a	76,99b

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$.

Como se puede observar en la tabla, la capacidad antioxidante del vino depende claramente del tipo de variedad con la que está elaborado, siendo los vinos de Cabernet Sauvignon los que presentan una mayor capacidad antioxidante. Este mayor valor en dicha capacidad se correspondió con un mayor valor de polifenoles totales, tanto aquellos determinados mediante el método de Folin-Ciocalteu, como los determinados mediante la medición de absorbancia a 280 nm (IPT), estando de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores (Li et al., 2009; Alén-Ruiz et al., 2009; Villaño et al., 2006; Rodríguez-Rodríguez et al., 2009b). El mayor contenido en polifenoles totales se correspondió con el mayor valor en el resto de compuestos que componen un vino y que pueden ser determinados espectrofotométricamente (antocianos totales, antocianos poliméricos y taninos totales).

El análisis de la varianza también mostró, tal y como se apreció en la evolución mostrada en la Figura V.1., que la capacidad antioxidante del vino disminuye con el paso del tiempo, siendo considerablemente menor dicha capacidad después de 12 meses de envejecimiento.

El tipo de sistema de envejecimiento utilizado mostró un claro resultado sobre la capacidad antioxidante del vino, presentando los vinos envejecidos en barrica de roble valores superiores, tanto en la capacidad antioxidante, como en el resto de parámetros relacionados con la misma, a los mostrados por los vinos que habían permanecido durante el mismo periodo de tiempo en depósitos de acero inoxidable.

Por último, se trató de comprobar si se podría generalizar este estudio independientemente de la añada, puesto que como otros autores han indicado, las características del vino podrían variar en función de la añada, ya que factores como la madurez de la uva, extractabilidad de los diferentes compuestos y la capacidad antioxidante se podría ver influenciada por las condiciones climáticas (Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2006; Gómez-Plaza et al., 2006; Ortega-Regules et al., 2006). Los resultados obtenidos indicaron que la capacidad antioxidante de los vinos de Monastrell, Cabernet Sauvignon y Petit Verdot elaborados en la D.O. Jumilla no se vio afectada por la añada en la que son elaborados los vinos, tal y como muestra la Tabla V.1.

V.3.2. Influencia de algunos parámetros cromáticos en la capacidad antioxidante de los vinos.

A pesar de la aparente elevada relación existente entre el contenido fenólico total de los vinos, determinado mediante el método descrito por Folin-Ciocalteu adaptado a las muestras tratadas en este estudio, y la capacidad antioxidante, también se han observado

algunos puntos donde existían diferencias significativas en la capacidad antioxidante de los vinos aunque no existieran diferencias en el contenido de polifenoles totales.

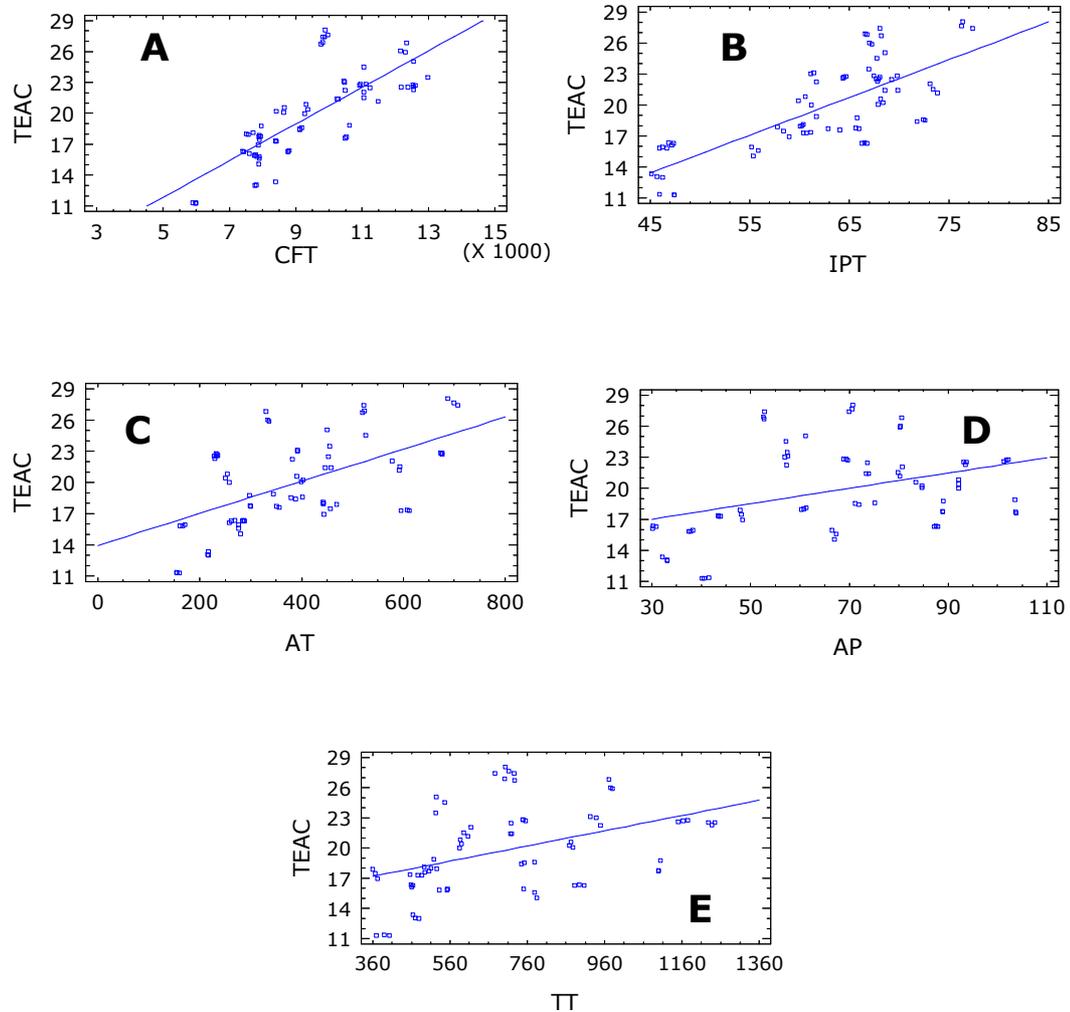
Por otro lado, otros estudios han mostrado resultados diversos en lo que se refiere a la relación entre el contenido polifenólico total del vino y su potencial antioxidante, encontrando casos en los que dicha capacidad antioxidante estaba fuertemente relacionada con el contenido polifenólico (Li et al., 2009; Villaño et al., 2006), otros donde se observó un mayor peso de otras fracciones del vino en dicha capacidad (Rivero-Pérez et al., 2008b; Ruiz et al., 2010; Rivero-Pérez et al., 2008c; De-Beer et al., 2006) y estudios dónde no se relacionaba directamente el contenido total de polifenoles con la capacidad antioxidante total del vino (Di Majo et al., 2008; Alén-Ruiz et al., 2009).

Con el fin de tratar de aclarar algunos de los resultados obtenidos en este trabajo se decidió comprobar si existía alguna relación clara entre algunos parámetros cromáticos de los vinos, además del contenido total de polifenoles, y la capacidad antioxidante de los mismos. Para ello se han utilizado los datos cromáticos de vinos envejecidos durante 12 meses bajo las mismas condiciones, desde que fueron introducidos en barrica hasta el final de su envejecimiento.

La Figura V.2 muestra las correlaciones que fueron obtenidas entre la capacidad antioxidante y algunos de los parámetros cromáticos estudiados en estos vinos.

Los resultados obtenidos mostraron una elevada correlación entre la actividad antioxidante total y los compuestos fenólicos totales determinados mediante Folin-Ciocalteu ($r= 0,77$; $p<0,001$) y con el IPT de los vinos ($r= 0,75$; $p<0,001$), correlaciones similares a las encontradas en otros estudios (Villaño et al., 2006; Simonetti et al., 1997; Fernández-Pachón et al., 2004; Arnaous et al., 2001; Burns et al., 2001).

Figura V.2. Análisis de regresión entre la capacidad antioxidante y los parámetros cromáticos de los vinos de Monastrell, Cabernet Sauvignon y Petit Verdot envejecidos bajo las mismas condiciones durante 2006 y 2007.



A: TEAC vs CFT; **B:** TEAC vs IPT; **C:** TEAC vs AT; **D:** TEAC vs AP; **E:** TEAC vs TT.

También se encontraron correlaciones entre la actividad antioxidante y el resto de parámetros cromáticos, aunque su nivel de correlación fue inferior a la encontrada con el contenido total de polifenoles, a pesar de esto, el nivel de significación de los valores fue bastante elevado. En el caso de antocianos totales se obtuvo un coeficiente de correlación de 0,56 ($p < 0,001$), el coeficiente de correlación para antocianos poliméricos fue de 0,38 ($p < 0,01$) y para

taninos totales se obtuvo un coeficiente de correlación de 0,44 ($p < 0,001$).

Tras este análisis se podría decir que la cantidad de antocianos totales libres y taninos totales presentes en el vino van a presentar un cierto grado de relación con la capacidad antioxidante del vino, sin embargo, el contenido de antocianos poliméricos determinados espectrofotométricamente no es tan influyente.

Después de comprobar la relación existente entre la capacidad antioxidante y el contenido antociánico determinado mediante espectrofotometría, se decidió estudiar la relación existente entre la capacidad antioxidante y las distintas fracciones de antocianos determinadas mediante HPLC y determinar que fracción antocianica estaba más relacionada con la capacidad antioxidante del vino.

Los resultados obtenidos se han representado en la Figura V.3., donde se recogen las correlaciones obtenidas entre la capacidad antioxidante y cada fracción antociánica.

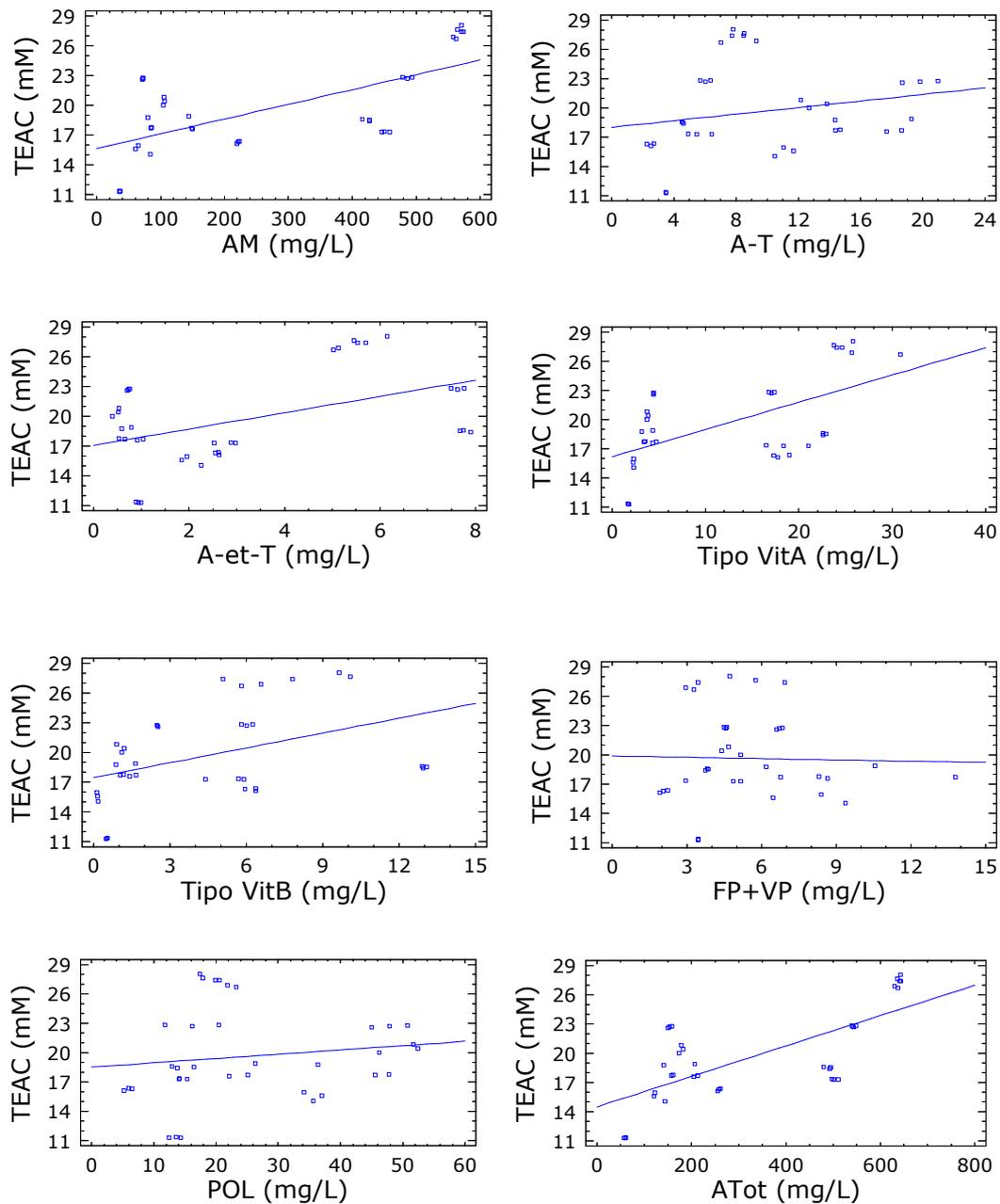
El análisis de correlaciones realizado permitió comprobar que los antocianos totales determinados mediante HPLC presentaron una elevada correlación con la actividad antioxidante ($r = 0,71$; $p < 0,001$), presentando una cierta similitud con los resultados que mostraron los antocianos totales determinados espectrofotométricamente, aunque en este caso el grado de correlación con la actividad antioxidante fue menor.

El análisis detallado de cada fracción mostró que la fracción de antocianos monoméricos presentes en el vino fue la que presentó una mayor correlación con la actividad antioxidante del vino ($r = 0,66$; $p < 0,001$), seguido de los compuestos tipo vitisina A ($r = 0,58$; $p < 0,001$), compuestos unidos mediante puente de etilo ($r = 0,48$; $p < 0,01$) y por compuestos tipo vitisina B ($r = 0,42$; $p < 0,05$).

El resto de fracciones no presentó correlaciones significativas con la actividad antioxidante de los vinos. Estos resultados parecen estar de acuerdo con los obtenidos por Rivero-Pérez et al. (2008c), Rivero-Pérez et al. (2008b), Ruiz et al. (2010) y Sánchez-Moreno et al. (2003), donde estos autores encontraron elevadas correlaciones con el

contenido total de antocianos y con la malvidina-3-glucósido y sus derivados.

Figura V.3. Análisis de regresión entre la capacidad antioxidante y las diferentes fracciones de antocianos determinadas por HPLC de los vinos de Monastrell, Cabernet Sauvignon y Petit Verdot envejecidos bajo las mismas condiciones durante 2006 y 2007.



Aunque las correlaciones obtenidas en las fracciones de antocianos con un mayor grado de polimerización determinados con HPLC no fue demasiado elevado, junto con los resultados que mostraron los antocianos poliméricos determinados espectrofotométricamente, también se debería tener en cuenta que se podrían producir efectos sinérgicos entre las distintas familias de polifenoles, lo que podría aumentar su peso relativo en la capacidad antioxidante total, tal y como otros estudios han sugerido (Rivero-Pérez et al., 2008c).

V.3.3. Influencia del volumen de la barrica de roble.

V.3.3.1. Vinos de Monastrell.

Este efecto se ha comprobado en las condiciones que se han descrito en capítulos anteriores, utilizando barricas de 300, 400 y 500 litros de capacidad.

Los resultados (Tabla V.2 y V.3) mostraron que la capacidad antioxidante estaba claramente relacionada con la concentración de polifenoles totales, presentando mayores valores de dicha capacidad aquellos vinos que presentaron un mayor valor de polifenoles. Sin embargo, la influencia del volumen en la capacidad antioxidante no mostró una tendencia claramente definida, ya que en 2006 los vinos envejecidos en barricas con menor volumen fueron los que mayor valor presentaron y en 2007 fueron los vinos envejecidos en barricas de mayor volumen. Estas diferencias encontradas en el comportamiento se pudieron deber al tipo de compuesto fenólico que predominó en cada vino.

Tabla V.2. Influencia del volumen de la barrica y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Monastrell elaborados en 2006.

FACTOR	TEAC	CFT
<i>VOLUMEN</i>		
300L	14,00b	7583,10c
400L	13,32a	6387,96a
500L	13,50a	7257,41b
<i>CRIANZA</i>		
3	12,42a	6982,64a
6	14,79c	7528,24b
12	13,61b	6717,59a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$.

Si se observan los resultados mostrados en el apartado III.3.2.1.1., se puede comprobar que los vinos de Monastrell envejecidos en barricas de menor volumen en 2006 presentaron más cantidad de taninos totales y un valor del IPT más elevado después de 12 meses de crianza, sin embargo, el contenido de antocianos totales libres fue uno de los más bajos. En el caso de los vinos elaborados en 2007, las diferencias en el valor del IPT de los vinos no estuvo tan marcada como sucedió la añada anterior, aunque se pudo observar que los vinos envejecidos en barricas de mayor volumen presentaron una mayor concentración de antocianos totales libres durante todo el proceso. Estas diferencias en la composición del vino durante ambas añadas podrían ser las responsables de las diferencias encontradas en el contenido de compuestos fenólicos determinados mediante el método de Folin-Ciocalteu, y a su vez, en la capacidad antioxidante de los vinos.

Tabla V.3. Influencia del volumen de la bodega y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Monastrell elaborados en 2007.

FACTOR	TEAC	CFT
<i>VOLUMEN</i>		
300L	17,85a	9256,94b
400L	18,06b	9071,76a
500L	18,37c	9434,72c
<i>CRianza</i>		
3	17,37b	9166,20b
6	20,73c	9775,46c
12	16,19a	8821,76a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$.

Aunque los resultados obtenidos en este estudio no han mostrados los niveles de correlación entre la capacidad antioxidante y el contenido en taninos totales como los encontrados por otros estudios (Larrauri et al., 1999; Arnaous et al., 2001; Vivas y Glories, 1996; Cerdá et al., 2005), no habría que olvidar que puede aparecer un efecto sinérgico entre todos los polifenoles del vino que podría aumentar la capacidad antioxidante de los vinos, tal y como otros autores han sugerido (Rivero-Pérez et al., 2008c).

El efecto del tiempo de contacto entre la madera y el vino mostró resultados similares en la capacidad antioxidante, presentando un mayor valor de dicha capacidad los vinos que habían sido envejecidos durante 6 meses en barricas de roble. Este mayor valor obtenido en la capacidad antioxidante a los 6 meses se pudo deber al elevado valor de compuestos fenólicos que fueron determinados en ese punto del envejecimiento, ya que tal y como se mostró en el apartado III.3.2.1.1., en ese punto se observó un máximo valor en la concentración de taninos totales y un máximo relativo en el valor del

IPT en los vinos, especialmente en 2007, dónde habría que considerar el aporte de elagitaninos de la madera, entre otros (Cadahía et al., 2001a; Cadahía et al., 2001b; Prida y Puech, 2006; Saucier et al., 2006).

Estos resultados indican que la capacidad antioxidante en los vinos de Monastrell parece estar más ligada a la evolución de los distintos compuestos fenólicos que están presentes en el vino que al volumen de la barrica, ya que los resultados obtenidos durante las dos añadas no muestran una dependencia clara con el volumen de la misma.

V.3.3.2. Vinos de Cabernet Sauvignon.

Como se ha comentado en capítulos anteriores, para comprobar el efecto del volumen en los vinos de Cabernet Sauvignon se utilizaron barricas de 300, 400 y 500 litros en 2006 y de 300 y 500 litros en 2007. La influencia de este factor sobre la capacidad antioxidante de estos vinos se resume en las Tablas V.4 y 5.

Tabla V.4. Influencia del volumen de la barrica y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Cabernet Sauvignon elaborados en 2006.

FACTOR	TEAC	PTFC
<i>VOLUMEN</i>		
300L	20,97	10090,30b
400L	21,52	9642,13a
500L	20,90	9934,26ab
<i>CRianza</i>		
3	22,12b	10428,70b
6	23,20c	10657,40b
12	18,07a	8580,56a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$.

Tabla V.5. Influencia del volumen de la bodega y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Cabernet Sauvignon elaborados en 2007.

FACTOR	TEAC	PTFC
<i>VOLUMEN</i>		
300L	21,72	10264,80b
500L	22,03	9904,17a
<i>CRianza</i>		
3	21,57b	10406,20b
6	25,60c	11682,60c
12	18,45a	8164,58a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$.

Se observó que el efecto del volumen no afectaba a la capacidad antioxidante de los vinos de Cabernet Sauvignon envejecidos durante 12 meses en barricas de roble.

Tanto en 2006 como en 2007 se observó una mayor concentración de compuestos fenólicos totales en los vinos que se habían envejecido en barricas de menor volumen, sin embargo, esta mayor concentración no se tradujo en una mayor capacidad antioxidante de los vinos.

La evolución con el tiempo mostró un comportamiento similar al encontrado en los vinos de Monastrell, presentando mayores valores de capacidad antioxidante y compuestos fenólicos totales a los 6 meses, lo que vuelve a indicar que el mayor aporte de compuestos de la madera en ese punto pudo contribuir a esos mayores valores.

V.3.3.3. Vinos de Petit Verdot.

En el caso de los vinos de Petit Verdot este factor sólo se estudió en 2006 en barricas de 300, 400 y 500 litros.

Tabla V.6. Influencia del volumen de la barrica y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Petit Verdot elaborados en 2006.

FACTOR	TEAC	PTFC
<i>VOLUMEN</i>		
300L	20,73	10170,80b
400L	21,17	10238,00b
500L	21,25	98808,33a
<i>CRianza</i>		
3	21,90b	11623,10c
6	21,69b	8989,81a
12	19,57a	9604,17b

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$.

Los resultados mostraron que el efecto del volumen tampoco introducía diferencias significativas en la capacidad antioxidante de los vinos de Petit Verdot, a pesar de que los vinos que fueron envejecidos en barricas de 400 y 300 litros presentaron la mayor concentración de compuestos fenólicos totales.

Si se pretende seleccionar un tipo de barrica en función de las propiedades beneficiosas para la salud, el efecto del volumen no es un factor claramente definitivo para este fin.

V.3.4. Influencia del origen de la madera de la barrica de roble.

V.3.4.1. Vinos de Cabernet Sauvignon.

La influencia del origen de la madera de roble se estudió las dos añadas utilizando barricas de la tonelería Seguin Moreau con un nivel de tostado medio, elaboradas con roble francés, americano y de Europa del Este.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla V.7 los vinos envejecidos en barricas con roble francés presentaron la mayor capacidad antioxidante. Esta mayor capacidad se correspondió con una mayor concentración de compuestos fenólicos, aunque en el caso de los vinos envejecidos en roble de Europa del Este, el contenido en compuestos fenólicos no presentó diferencias significativas con los vinos envejecidos en roble francés.

Tabla V.7. Influencia del origen de la madera y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Cabernet Sauvignon elaborados en 2006.

FACTOR	TEAC	PTFC
<i>ORIGEN</i>		
FR	22,52b	10663,40b
US	20,97a	10090,30a
EE	21,45a	10968,50b
<i>CRIANZA</i>		
3	23,44b	11960,60c
6	22,80b	10493,50b
12	18,70a	9268,06a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano; EE: roble de Europa del Este.

La mayor capacidad antioxidante de los vinos envejecidos en roble francés se pudo deber probablemente a un mayor aporte de elagitaninos, ya que como otros autores han mostrado (Cadahía et al., 2001b; Prida y Puech, 2006; Hernández et al., 2007), la madera de roble europeo presenta mayores contenidos que la madera de roble americano y dentro del europeo, es el roble francés el que mayor concentración de estos compuestos presenta (Prida y Puech, 2006).

Los resultados que mostraron los vinos envejecidos durante la campaña 2007 fueron similares a los obtenidos durante la añada anterior, es decir, los vinos envejecidos en roble europeo fueron de nuevo los que presentaron mejores características en sus propiedades beneficiosas para la salud, aunque no aparecieron diferencias entre la capacidad antioxidante de los vinos que procedían de roble francés y de Europa del Este, mientras que el contenido en polifenoles totales mostró una mayor concentración en los vinos procedentes barricas de roble francés.

Tabla V.8. Influencia del origen de la madera y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Cabernet Sauvignon elaborados en 2007.

FACTOR	TEAC	PTFC
<i>ORIGEN</i>		
FR	22,03b	10563,00c
US	21,03a	9299,54a
EE	22,22b	10264,80b
<i>CRianza</i>		
3	22,57b	10877,30b
6	24,62c	11385,60c
12	18,09a	7864,35a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano; EE: roble de Europa del Este.

V.3.4.2. Vinos de Petit Verdot.

El estudio del origen de la madera en los vinos de Petit Verdot se realizó utilizando barricas fabricadas con roble francés y americano las dos añadas.

Los resultados obtenidos durante la crianza de los vinos en 2006 mostraron que aquellos vinos que procedían de barricas fabricadas con roble francés presentaron una mayor concentración de compuestos fenólicos totales y una mayor capacidad antioxidante de los vinos (Tabla V.9). De nuevo, probablemente la mayor cantidad de elagitaninos que aporta este roble es la causa de las diferencias encontradas.

Tabla V.9. Influencia del origen de la madera y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Petit Verdot elaborados en 2006.

FACTOR	TEAC	PTFC
<i>ORIGEN</i>		
FR	20,96b	9540,74b
US	20,34a	8812,04a
<i>CRianza</i>		
3	21,92c	9947,22c
6	20,96b	8575,69a
12	19,05a	9006,25b

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano.

Los resultados obtenidos durante la campaña siguiente mostraron un comportamiento similar en el contenido en compuestos fenólicos totales, es decir, los vinos envejecidos en roble francés presentaron mayor contenido, sin embargo, este mayor contenido

fenólico no introdujo diferencias significativas en la capacidad antioxidante de los vinos.

Tabla V.10. Influencia del origen de la madera y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Petit Verdot elaborados en 2007.

FACTOR	TEAC	PTFC
<i>ORIGEN</i>		
FR	17,00	7781,94b
US	17,28	7585,19a
<i>CRianza</i>		
3	17,41b	8139,58c
6	18,04c	7390,28a
12	15,96a	7520,83b

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano.

Los resultados obtenidos para esta variedad, así como los obtenidos para Cabernet Sauvignon, indican que el envejecimiento de los vinos en barricas de roble francés, probablemente por su mayor aporte de compuestos fenólicos al vino, da vinos con un valor de capacidad antioxidante ligeramente superior.

V.3.5. Influencia de la tonelería seleccionada para el envejecimiento.

El estudio de la influencia de la tonelería se llevó a cabo utilizando barricas de la tonelería Seguin Moreau y Taransaud en los

vinos de Petit Verdot durante las dos añadas estudiadas y en Cabernet Sauvignon en 2006.

V.3.5.1. Vinos de Cabernet Sauvignon.

Si se observan los resultados obtenidos durante el envejecimiento de los vinos (Tabla V.11) se puede comprobar que la tonelería introdujo diferencias significativas en la capacidad antioxidante del vino durante la añada 2006, estando de acuerdo con el contenido fenólico de los vinos, ya que aquellos vinos envejecidos en barricas Seguin Moreau presentaron una mayor concentración de polifenoles y capacidad antioxidante.

Tabla V.11. Influencia de la tonelería y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Cabernet Sauvignon elaborados en 2006.

FACTOR	TEAC	PTFC
<i>TONELERÍA</i>		
SM	23,70b	11022,20b
TA	22,03a	10247,70a
<i>CRianza</i>		
3	24,48c	12536,80c
6	22,01b	10050,00b
12	20,11a	9318,06a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

V.3.5.2. Vinos de Petit Verdot.

Los resultados obtenidos en función de la tonelería utilizada ambas añadas mostraron que no aparecieron diferencias significativas en la capacidad antioxidante de los vinos, probablemente debido a la

ausencia de diferencias significativas en el contenido de polifenoles totales de estos vinos (Tabla V.12 y V.13).

Tabla V.12. Influencia de la tonelería y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Petit Verdot elaborados en 2006.

FACTOR	TEAC	PTFC
<i>TONELERÍA</i>		
SM	21,06	10129,60
TA	21,20	10342,60
<i>CRIANZA</i>		
3	23,99c	11749,10b
6	20,23b	8791,67a
12	19,34a	9250,46a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

Tabla V.13. Influencia de la tonelería y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Petit Verdot elaborados en 2007.

FACTOR	TEAC	PTFC
<i>TONELERÍA</i>		
SM	17,00	7781,94
TA	17,24	7642,59
<i>CRIANZA</i>		
3	16,90b	8213,89c
6	18,36c	7400,69b
12	16,09a	7227,08a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

Se podría decir que tanto el uso de barricas Seguin Moreau como Taransaud no va a producir diferencias significativas en la capacidad antioxidante, de acuerdo a los resultados obtenidos durante el envejecimiento de los vinos de Petit Verdot.

V.3.6. Influencia del tostado de la madera de la barrica de roble.

Los distintos niveles de tostado estudiados en este apartado ya se han comentado con anterioridad y se ha estudiado su efecto sobre la capacidad antioxidante total de los vinos.

V.3.6.1. Vinos de Monastrell.

En el caso de los vinos de Monastrell se realizó el estudio utilizando barricas de la tonelería Mercurey con tres niveles de tostado (M, M+ y SR; Tabla V.14) durante la añada 2006 y dos niveles durante la añada 2007 (M y SR; Tabla V.15).

Durante la añada 2006 se observó que los vinos envejecidos en barricas con tostado M y M+ fueron los que mayor capacidad antioxidante presentaron, mientras que el nivel de tostado SR fue el que menor capacidad antioxidante aportó a los vinos de Monastrell. Estos mayores valores en la capacidad antioxidante de los vinos envejecidos en barricas M y M+ no se correspondieron con el contenido de fenoles totales, ya que no aparecieron diferencias significativas en este valor.

La influencia del nivel de tostado de la madera durante la añada 2007, de nuevo, introdujo diferencias en la capacidad antioxidante de los vinos envejecidos en esas barricas, presentando una mayor capacidad antioxidante aquellos vinos que procedían de una crianza en barricas con tostado SR, lo que también se correspondió con un mayor valor en el contenido de fenoles totales, probablemente condicionado

por el mayor valor de taninos totales que mostraron esos vinos, aunque fue pequeña la diferencia.

Tabla V.14. Influencia del nivel de tostado de la madera y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Monastrell elaborados en 2006.

FACTOR	TEAC	PTFC
<i>TOSTADO</i>		
M	14,51b	6496,30
SR	13,32a	6387,96
M+	14,30b	6366,20
<i>CRianza</i>		
3	13,89b	5223,61a
6	15,46c	7571,30c
12	12,79a	6455,56b

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: M: tostado medio; SR: tostado especial para vino tinto; M+: tostado medio plus.

Tabla V.15. Influencia del nivel de tostado de la madera y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Monastrell elaborados en 2007.

FACTOR	TEAC	PTFC
<i>TOSTADO</i>		
M	17,31a	8812,04a
SR	18,06b	9071,76b
<i>CRianza</i>		
3	16,84b	8737,50b
6	20,78c	9668,75c
12	15,43a	8419,44a

Letras diferentes en la misma columna muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: M: tostado medio; SR: tostado especial para vino tinto.

Los valores obtenidos en la campaña 2007 fueron contrarios a los obtenidos la añada anterior, lo que parece indicar que el tostado no marca una tendencia clara en la capacidad antioxidante de los vinos de Monastrell.

V.3.6.2. Vinos de Cabernet Sauvignon.

La influencia del grado de tostado en la capacidad antioxidante de los vinos de Cabernet Sauvignon se comprobó usando barricas con tostado medio (M) y medio plus (M+) de la tonelería Seguin Moreau durante las dos añadas estudiadas (Tablas V.16 y 17).

Tabla V.16. Influencia del nivel de tostado de la madera y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Cabernet Sauvignon elaborados en 2006.

FACTOR	TEAC	PTFC
<i>TOSTADO</i>		
M	22,52a	10663,40a
M+	23,70b	11055,20b
<i>CRIANZA</i>		
3	25,53c	13161,80c
6	23,56b	10232,60b
12	20,24a	9134,03a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

De acuerdo a los resultados mostrados en las tablas, en 2006 los vinos envejecidos en barricas con un nivel M+ de tostado fueron los que presentaron una mayor capacidad antioxidante y en 2007, fueron los vinos procedentes de barricas con tostado M los más destacados.

Esa capacidad antioxidante se correspondió con un mayor contenido de compuestos fenólicos totales en ambos casos, aunque está claro que para estos vinos, el nivel de tostado de la madera no marcó ninguna tendencia clara con respecto a su capacidad antioxidante.

Tabla V.17. Influencia del nivel de tostado de la madera y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Cabernet Sauvignon elaborados en 2007.

FACTOR	TEAC	PTFC
<i>TOSTADO</i>		
M	22,03b	10264,80b
M+	20,99a	9669,91a
<i>CRIANZA</i>		
3	20,91a	10027,80b
6	24,36b	11375,70c
12	19,24a	8498,61a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

V.3.6.3. Vinos de Petit Verdot.

Los resultados obtenidos en los vinos de Petit Verdot 2006 después de 12 meses de crianza mostraron diferencias significativas en función del nivel de tostado de la madera (Tabla V.18).

Los vinos que fueron envejecidos en barricas con mayor nivel de tostado (M+) presentaron una mayor capacidad antioxidante, aunque este mayor valor no se correspondió con una mayor concentración de compuestos fenólicos totales, aunque podría estar relacionado con el mayor contenido en taninos totales en vinos envejecidos en barricas con tostado M+.

Tabla V.18. Influencia del nivel de tostado de la madera y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Petit Verdot elaborados en 2006.

FACTOR	TEAC	PTFC
<i>TOSTADO</i>		
M	19,98a	10105,60
M+	21,06b	10129,60
<i>CRIANZA</i>		
3	22,25c	11863,90c
6	20,47b	9900,00b
12	18,84a	8588,89a

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

Estos resultados no se repitieron en 2007, ya que no aparecieron diferencias significativas en función del nivel de tostado de la madera en ninguno de los parámetros considerados en este apartado (Tabla V.19).

Tras analizar los resultados obtenidos ambas añadas, se observa que la capacidad antioxidante no presenta una dependencia con el nivel del tostado de la madera y que la mayor o menor capacidad antioxidante de los vinos parece no estar relacionada sólo con el contenido total de polifenoles, sino que algún otro parámetro podría desempeñar un papel considerable.

Tabla V.19. Influencia del nivel de tostado de la madera y del tiempo que el vino permanece dentro de la misma en la capacidad antioxidante de los vinos de Petit Verdot elaborados en 2007.

FACTOR	TEAC	PTFC
<i>TOSTADO</i>		
M	17,00	7781,94
M+	16,50	7816,20
<i>CRIANZA</i>		
3	17,21b	7868,75b
6	17,27b	7703,47a
12	15,78a	7825,00b

Letras diferentes en la misma columna y para cada periodo estudiado muestran diferencias significativas según el test LSD ($p < 0,05$), $n=3$. Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

6. CARACTERIZACIÓN SENSORIAL DE LOS VINOS DE CRIANZA

VI.1. INTRODUCCIÓN.

A la hora de catar un vino, es necesario utilizar un lenguaje que permita describir una percepción sensorial (vista, olfato y gusto). Por ello hay que aclarar la diferencia entre los términos catar y beber.

- ✓ Catar: consiste en degustar con atención el vino, apreciando y expresando sus virtudes y defectos.
- ✓ Beber: es el acto reflejo, con el cual saciamos una necesidad fisiológica: la sed.

La cata del vino es relativamente fácil, todas las personas nacen con las aptitudes necesarias; pero un buen catador no nace, sino se hace. Por tanto, es necesario aprender a detectar e identificar las sensaciones percibidas, conocer las características del vino, la elaboración, la zona de donde procede, las variedades de uva, la bodega, etc. Memorizar estos datos permite, posteriormente, identificar y establecer paralelismos con vinos que se caten en un futuro.

VI.1.1. El análisis sensorial de los vinos. La cata.

El término de cata, análisis sensorial o análisis organoléptico, se define como el conjunto de métodos y técnicas que permiten apreciar, analizar e interpretar mediante los sentidos (vista, olfato y gusto) las cualidades y propiedades del vino.

Los principales objetivos de la cata son detectar e identificar las sensaciones y tener la capacidad de expresarlas.

VI.1.1.1. Reglas prácticas para la cata.

La parte más complicada de la cata es transmitir con un lenguaje claro y conciso las sensaciones percibidas. En la cata de un

vino, se deben tener en cuenta tres aspectos: el entorno, el catador y el servicio de los vinos.

A. Entorno.

El lugar donde se encuentra el catador es importante, porque influirá en la sentencia subjetiva ante el análisis organoléptico de un vino. El catador debe encontrarse cómodo, en un ambiente relajado y sin molestias. Cumpliendo las siguientes normas:

- El catador debe estar aislado, evitando ser condicionado por otra persona.
- La temperatura de la sala debe estar entre 18-19 °C.
- Aire limpio (sin humos ni olores intensos).
- Luz natural o en su defecto utilizar luz blanca.
- No debe haber ruido en la sala.
- Al lado del catador se dispondrán los elementos necesarios para realizar dicha actividad, como escupidera, papel de notas y, en caso de los vinos tintos, es necesario agua y pan, elementos utilizados para eliminar los compuestos del vino que reaccionan con las papilas gustativas de la lengua tras la cata.
- El fondo debe ser blanco, para una mejor percepción en la fase visual.
- La copa para vinos tranquilos (blancos, rosados y tintos) debe ser homologada. De esta forma, en la fase olfativa, todas las personas percibirán con la misma intensidad y calidad los aromas de un vino; debido a su forma de tulipán, facilita la evaporación de los aromas y su concentración en el interior de la copa (Figura VI.1).



Figura VI.1. Catavinos homologado.

B. Catador.

El estado físico y mental de la persona influye sobre los resultados subjetivos, por ello se deberían seguir las siguientes normas:

- Catar cuando se sienta hambre, ya que la persona está más sensible, sobre todo en la fase olfativa y gustativa.
- No tener preocupaciones o estrés.
- Máxima concentración.
- Rellenar siempre una ficha de cata, de esta manera se tiene constancia de las percepciones obtenidas y, posteriormente se podrán comparar con las percibidas por los otros catadores.

C. Servicio de los vinos.

La organización de una cata debe ser meticulosa para obtener buenos resultados. Se deberían tener en cuenta los siguientes puntos:

- El catador debe disponer de un tiempo adecuado entre dos vinos.
- Se debe evitar la cata de vinos muy diferentes.

- La sucesión de los vinos a catar debería ser la siguiente, aunque dependería del tipo de vinificación en particular: 1º blancos, 2º rosados, 3º tintos jóvenes, después crianzas y reservas y por último generosos y dulces.
- El número de vinos a catar debe ser moderado, dependiendo del tipo de catadores (noveles no más de 4-6 vinos o catadores con experiencia no más de 10-12 vinos).
- La temperatura de servicio dependerá del tipo de vino (Tabla VI.1).

Tabla VI.1. Temperatura recomendada para el servicio de los vinos.

Tipo de Vino	Temperatura (°C)
Blancos jóvenes y ligeros	6-8
Espumosos (naturales, de aguja o gasificados)	
Licorosos	
Rosados	8-10
Vinos de licor seco (Oporto, Fondillón, vino de Jerez)	
Blancos con cuerpo	14-16
Dulces naturales	
Tinto joven y ligero	16-18
Tinto crianza y reserva	

VI.1.1.3. Técnica de cata.

La ejecución de la cata se divide en tres fases consecutivas: fase visual, fase olfativa y fase gustativa.

En cada una de las tres fases se deberá ir realizando un análisis sistemático, que luego en forma conjunta, otorgará el juicio definitivo del vino contenido en la copa.

A. Fase visual.

La vista constituye el primer contacto con el vino. Con la simple acción de mirar el vino, se obtiene una idea de cómo serán las fases siguientes. Esta fase no tiene valor absoluto, aunque generalmente dará poco margen a sorpresas futuras.

El examen visual se realiza tomando la copa por la base, para no calentar el vino ni ensuciar el cuerpo de la copa. Se mira sobre un fondo blanco para poder percibir mejor el color, inclinando la copa para poder apreciarlo mejor (Figura VI.2).



Figura VI.2. Apreciación del color del vino tinto.

Las sensaciones visuales evaluadas suelen ser transparencia, brillantez, color y fluidez o viscosidad.

Transparencia

Mide la presencia de partículas en suspensión en un vino. No hay que confundir la turbidez, que puede ser una consecuencia de una

mala elaboración, con los depósitos sedimentados en la botella que son fruto natural de su largo envejecimiento.

Para evaluar este parámetro, se eleva la copa y se mira al trasluz, el vino ha de mostrarse transparente, cristalino y sin partículas en suspensión (Figura VI.3).

Brillo

Es la capacidad que presenta el vino para reflejar la luz. Se observa dicha cualidad en vinos blancos y rosados especialmente, aunque también se puede considerar en tintos.

Color

La apreciación del color puede proporcionar alguna información acerca de la cantidad de extracto, la edad y el estado del vino, destacando dos aspectos fundamentalmente:

- **Intensidad del color:** podría dar información de la cantidad de compuestos extraídos. Esta apreciación suele realizarse en vinos tintos, inclinando la copa y observando su parte central. Si al colocar un objeto debajo de la copa, el vino no nos permite apreciarlo se puede decir que tiene una fuerte extracción de compuestos polifenólicos y en términos de cata se diría que tiene una "capa alta". Conforme permita ver el objeto, podría indicar una menor extracción de compuestos.

- **Matiz o tonalidad:** podría indicar el grado de evolución de un vino, es decir, ayudar a deducir su edad, ya que conforme envejece un vino cambia la tonalidad del mismo. Se pasan de tonalidades azuladas-violáceas cuando un vino es joven a tonalidades anaranjadas o marrones cuando un vino es muy viejo, pasando por las distintas tonalidades rojas conforme envejece.

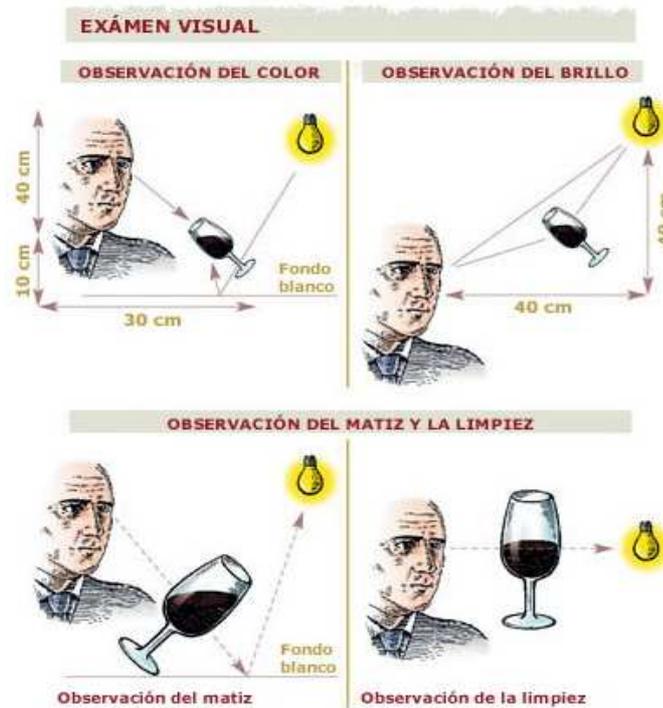


Figura VI.3. Fase visual del vino.

Fluidez o viscosidad

La fluidez hace referencia a la viscosidad que posee un vino. No es una propiedad óptica propiamente dicha, aunque puede ayudar al catador a interpretar los resultados que posteriormente obtendrá en la fase gustativa. Para ello, se tiene que observar el tiempo que tardan en caer al fondo de la copa las gotas de glicerina que posee dicho vino, las cuales se fijan sobre las paredes de la copa.

B. Fase olfativa.

El olfato es quizás el más elemental y primitivo de los sentidos; más que ningún otro, apela a la memoria, por ello la importancia de memorizar aromas cotidianos (frutas, especias, flores, etc.) y ser capaz de reconocerlos; de esta forma, la persona podrá posteriormente encontrarlos en los vinos.

Se debe destacar una particularidad importante del sentido del olfato, la cual es que tras una exposición demasiado prolongada a un

olor se puede reducir su percepción. El sentido del olfato se fatiga pronto y se acostumbra rápidamente, por lo que el número de vinos a catar no debe ser muy alto.

Esta fase es fundamental en la cata, ya que se pueden apreciar las cualidades y defectos del vino, estando ésta muy relacionada con la fase gustativa, porque los aromas se perciben a través de dos caminos: vía nasal directa (u olfacción) y la vía retronasal.

La descripción aromática del vino es la etapa más importante y, a su vez, la más compleja, ya que el vino contiene una multitud de sustancias odorantes. Para que esta etapa sea más fácil, los distintos aromas del vino se clasifican en 3 familias o series: aromas primarios, aromas secundarios y aromas terciarios. Los aromas primarios son aquellos aromas propios de la variedad de uva con la que se ha elaborado el vino, los secundarios son aquellos derivados o producidos durante el proceso fermentativo, y por último, los aromas terciarios son el resultado del envejecimiento en bodega de roble y su posterior paso por botella.

C. Fase gustativa.

En esta fase, se introduce el vino en la boca para identificar los distintos tipos de sabores presentes en el vino. Esta función la realizan las papilas gustativas de la lengua.

Existen cuatro sabores: dulce, ácido, salado y amargo, los cuales se perciben en distintas zonas de la lengua (Figura VI.4). A grandes rasgos se podría decir que el sabor dulce se percibe en la punta de la lengua, el sabor ácido en los laterales, el salado en los bordes y el amargo en la parte posterior de la lengua.

El examen gustativo es resultante de las sensaciones gustativas, la sensación retronasal y de las sensaciones de contacto entre el vino y la boca.

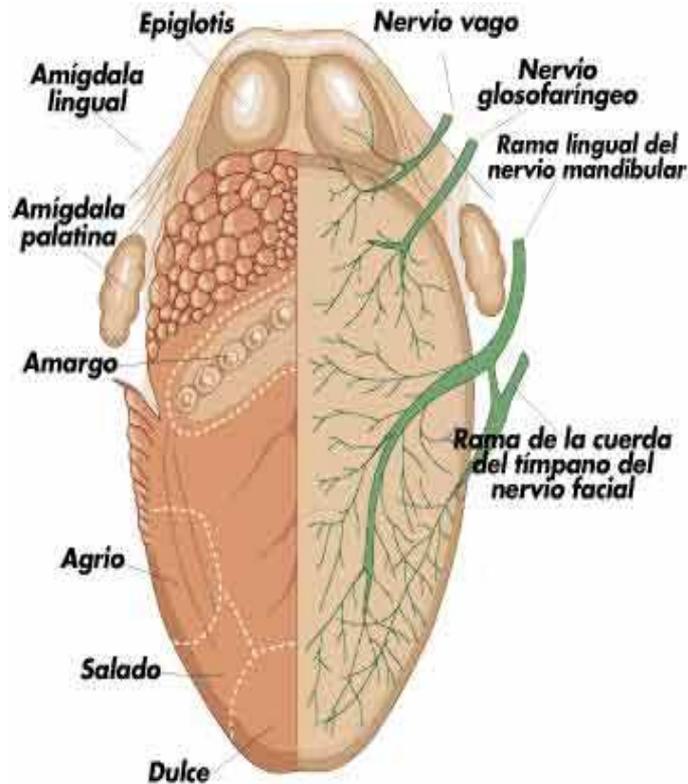


Figura VI.4. Localización de los diferentes sabores.

VI.1.2. Tipos de pruebas sensoriales.

El análisis sensorial abarca a un conjunto de técnicas que, aplicadas de una manera científica, permiten obtener unos resultados fiables sobre las respuestas que nos dan nuestros sentidos a los alimentos. Para ello, se acude a la experiencia de catadores o panelistas entrenados, quienes trabajan como si se tratara de instrumentos, al ser capaces de establecer diferencias objetivamente.

Tradicionalmente, la industria del vino ha utilizado y sigue utilizando enólogos como sus expertos. Por definición, el catador experto es la persona que actúa como juez de las características sensoriales del producto en cuestión, sobre la calidad final del

producto, y basa sus decisiones en su experiencia, entrenamiento y una serie de datos de tipo analítico como la composición química y las propiedades físicas de los vinos. También se suelen usar paneles de catadores que son consumidores habituales de vino, los cuales son elegidos al azar y a los que habitualmente se someten a pruebas de preferencia. La evaluación sensorial puede proporcionar gran información, convirtiéndose en una herramienta muy útil tanto para los enólogos como para otros departamentos como marketing, producción, viticultura, control de calidad, I+D y desarrollo de nuevos productos.

A la hora de elegir un grupo de panelistas adecuados, se realiza una preselección considerando unas condiciones básicas como son: interés, disponibilidad, salud, normalidad de percepción fisiológica y habilidad discriminadora de cada una de las personas que quieran formar parte del panel de catadores. También se considera su capacidad para desarrollar e interpretar un vocabulario específico, la consistencia o reproducibilidad de su juicio, así como una cierta concordancia en la interpretación de los descriptores y en la evaluación de la magnitud de los atributos.

El tipo de método de evaluación sensorial que se debe seguir dependerá, principalmente, del objetivo o finalidad que se persiga al analizar los vinos. Las pruebas que se llevan a cabo en un departamento de análisis sensorial se dividen en dos grandes grupos; las pruebas sensoriales de *tipo analítico* y las pruebas *afectivas*.

VI.1.2.1. Pruebas analíticas: discriminatorias y descriptivas.

Las pruebas de análisis sensorial analíticas son, en términos generales, de dos tipos: pruebas *discriminatorias* (o de diferenciación) y las pruebas *descriptivas*.

Las pruebas discriminatorias se llevan a cabo con la finalidad de establecer si existen diferencias entre los vinos. Las pruebas más comunes son las llamadas *dúo-trío*, la *A-no A* y *prueba triangular*.

La prueba triangular es la más utilizada. Esta prueba consiste en ofrecerle al panelista tres copas, en dos de estas copas se coloca el mismo vino y en la tercera se coloca un vino diferente. Los resultados obtenidos se pueden interpretar haciendo uso de tablas donde se especifica si las diferencias obtenidas son significativas en función del número de panelistas o catadores (Roessler et al., 1948).

Por su parte, las pruebas descriptivas constituyen una de las metodologías más importantes y sofisticadas de análisis sensorial. En general, el objetivo primordial de dicho análisis es encontrar un mínimo número de descriptores que contengan un máximo de información sobre las características sensoriales del producto. Este análisis se basa en la detección y la descripción de los aspectos sensoriales cualitativos y cuantitativos del vino, por grupos de catadores que han sido entrenados previamente. Se utiliza una terminología estandarizada para describir el aroma del vino (Noble et al., 1987). Los catadores deben dar valores cuantitativos proporcionales a la intensidad que perciban de cada uno de los atributos evaluados durante el análisis descriptivo.

VI.2. MATERIALES Y MÉTODOS.

VI.2.1. El panel de cata.

El catador entrenado actúa de manera contraria al consumidor. En efecto, este último integra generalmente todos los atributos del alimento para traducir su satisfacción, mientras que el experto evalúa el alimento descomponiéndolo en sus elementos esenciales o básicos. La variedad y el número de conceptos que un sujeto entrenado habrá integrado, y su reproducibilidad, constituirán un instrumento de medida de los más exactos.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, para el desarrollo de este estudio se formaron dos paneles de catadores en función del tipo de prueba sensorial que iban a realizar.

Un primer panel de catadores fue formado por consumidores habituales de vino sin experiencia. Los criterios utilizados para la selección del panel fueron los siguientes: mayor de 25 años, no fumadores, ausencia de enfermedades que afecten a los sentidos, disponibilidad para realizar catas de vino dos veces por semana. Este panel fue formado por un grupo que osciló entre 10 y 20 catadores en función de su disponibilidad durante el periodo de estudio. Una vez formado este panel de catadores, fueron diseñadas una serie de catas iniciales para conseguir que los catadores se habituaran al tipo de elaboraciones que realizaba la bodega en la cual se iba a desarrollar esta investigación. Para lograr este fin, se realizaron 15 sesiones en las cuales fueron catados vinos de la variedad Monastrell envejecidos durante 3 meses en barrica correspondientes a las añadas 2004 y 2005, vinos de Monastrell envejecidos durante 6 meses en barrica correspondientes a las añadas 2003, 2004 y 2005, vinos de Cabernet Sauvignon envejecidos durante 6 meses correspondientes a las añadas 2003, 2004, 2005 y vinos de Petit Verdot envejecidos durante 6 meses de la añada 2005. Este panel de catadores fue utilizado para la realización de catas triangulares de los vinos objeto de este estudio.

Un segundo panel fue formado con el personal del grupo de enología del departamento de Tecnología de los Alimentos, Nutrición y Bromatología de la Universidad de Murcia, y personal del mismo departamento habituado a la realización de catas sensoriales de alimentos. El panel de catadores fue formado por 10 personas con completa disponibilidad para realizar el estudio y fue utilizado para realizar catas descriptivas de los distintos vinos. Previamente a los análisis sensoriales del estudio, se realizaron 16 sesiones de entrenamiento para conseguir homogeneizar y fijar los parámetros que se iban a estudiar/analizar en los vinos durante el ensayo. Para lograr este objetivo se realizaron sesiones con vinos de distintas características, pasando por los propios vinos elaborados por la bodega objeto de este trabajo, a vinos jóvenes, crianzas y reservas elaborados por otras bodegas. Una vez realizadas estas sesiones previas, se decidió elegir uno de los vinos con los que se había estado entrenando

como patrón de los parámetros evaluados, con el fin de controlar las desviaciones a la hora de catar los vinos problema.

VI.2.2. Pruebas sensoriales realizadas.

Se realizaron dos tipos de catas: triangulares y descriptivas.

VI.2.2.1. Catas triangulares.

Como se ha comentado anteriormente, este tipo de análisis sensorial determina si existen diferencias en la fase visual, olfativa y gustativa entre dos vinos, evaluando el grado de diferenciación en las distintas fases (con valor 1 si es nula, débil con 2, media con 3, 4 con fuerte y 5 con muy fuerte). Para analizar los resultados se utiliza la técnica del "juicio forzado" en la que se suman sólo las respuestas correctas y se comprueba mediante tablas estadísticas si la diferencia es significativa. La ficha que se presentó a los catadores es similar a la mostrada en la Figura VI.5.

FICHA CATA TRIANGULAR

FECHA:..... SERIE:..

CATA Nº: PROFESIÓN:.....

NOMBRE, APELLIDOS:.....

EDAD:.....

Ante usted hay tres muestras. Dos de ellas son iguales entre sí. Dígase que muestra es diferente, cual prefiere y las diferencia percibidas. Es obligatorio elegir una muestra preferida, aunque no se encuentren diferencias.

MUESTRAS IGUALES MUESTRA DISTINTA

MUESTRA PREFERIDA

Razón de preferencia:.....
.....

ATRIBUTOS	Diferencia percibida entre las muestras				
	NULA	DEBIL	MEDIA	FUERTE	MUY FUERTE
FASE VISUAL					
FASE OLFATIVA					
FASE GUSTATIVA					

Figura VI.5. Ficha cata triangular.

VI.2.2.2. Cata descriptiva.

La cata descriptiva consiste en cuantificar los diferentes atributos en la fase visual, olfativa y gustativa. Para ello se utilizó una escala graduada comprendida entre 0, para la ausencia del parámetro evaluado, y 5, para la máxima expresión del mismo. A continuación se muestran los parámetros evaluados en el análisis descriptivo (Figura VI.6).

CATA DESCRIPTIVA

FECHA:..... SERIE: C2006 6MB CATA N°:

NOMBRE, APELLIDOS:.....

EDAD:.....

PROFESIÓN:.....

Posicionar en la escala de 0 a 5 los vinos presentados simultáneamente según su intensidad y los descriptores (0 ninguno/ 5 más intenso)

	Parámetros	Vino	0(-)	1	2	3	4	5(+)
VISTA	Intensidad colorante	326	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		651	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		203	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		P	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	Evolución tonalidad	326	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		651	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		203	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		P	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

	Parámetros	Vino	0(-)	1	2	3	4	5 (+)
NARIZ	Nitidez	326	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		651	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		203	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		P	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	Intensidad	326	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		651	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		203	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		P	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	Tostado	326	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		651	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		203	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		P	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	Afrutado	326	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		651	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		203	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		P	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	Armonía/Calidad	326	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		651	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		203	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		P	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

	Parámetros	Vino	0(-)	1	2	3	4	5(+)	
BOCA	Intensidad aromática	326	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
		651	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
		203	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
		P	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
	Acidez	326	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		651	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		203	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		P	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	Taninos	326	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		651	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		203	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		P	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	Persistencia aromática	326	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		651	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		203	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		P	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	Volumen	326	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		651	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		203	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		P	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	Armonía/Calidad	326	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		651	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		203	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
		P	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Figura VI.6. Ficha cata descriptiva.

VI.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El análisis sensorial es una prueba que tiene una gran importancia en productos alimentarios, tal y como se ha comentado en apartados anteriores, que puede determinar la puesta o no puesta en el mercado de un alimento en función de los resultados obtenidos en el análisis sensorial. Tiene gran importancia porque la herramienta utilizada para la determinación de los diferentes parámetros son personas y no hay que olvidar que son consumidores potenciales del producto.

En este apartado se trató de comprobar si la influencia de los distintos parámetros objetos de este estudio repercutía de forma directa en el vino y si se generaban diferencias apreciables por una persona.

VI.3.1. Influencia del volumen de la barrica de roble.

VI.3.1.1. Vinos de Monastrell.

En este apartado se analizaron sensorialmente los resultados obtenidos del envejecimiento de los vinos de Monastrell durante 12 meses en barricas de distinto volumen, tal y como se ha descrito en apartados anteriores.

Los datos representados en las Tablas VI.2 y 3 muestran los resultados que fueron obtenidos mediante cata triangular de los vinos. Tal y como se puede apreciar en ambas tablas, el efecto del volumen de la barrica utilizada para envejecer los vinos de Monastrell solo presentó diferencias significativas cuando se enfrentaron los vinos envejecidos en volúmenes extremos durante las dos añadas, es decir, cuando se compararon los vinos envejecidos en barricas de 500 litros frente a los envejecidos en barricas de 300 litros. Estas diferencias encontradas en los vinos pudieron deberse a la fase olfativa y

gustativa, especialmente durante la añada 2006, tal y como muestran los valores promedio de las fases sensoriales analizadas. Sin embargo, a pesar de que aparecieron diferencias significativas, los valores promedio que presentaron la fase olfativa y gustativa no fueron muy elevados, mostrando diferencias débiles (un valor promedio alrededor a 2).

Tabla VI.2. Catas triangulares de los vinos de Monastrell envejecidos durante la campaña 2006. Efecto del volumen.

Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
500L 300L	12	8*	500L(5) 300L(3)	1,75	2,00	2,00
300L 400L	12	4	300L(2) 400L(2)	1,50	2,00	2,00
400L 500L	12	5	400L(1) 500L(3)	1,40	2,00	2,00

* indica un número de aciertos estadísticamente significativo ($p < 0,05$).

Tabla VI.3. Catas triangulares de los vinos de Monastrell envejecidos durante la campaña 2007. Efecto del volumen.

Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
500L 300L	20	12*	500L(8) 300L(4)	1,42	2,42	1,67
300L 400L	20	8	300L(3) 400L(5)	1,38	2,25	1,63
400L 500L	20	7	400L(3) 500L(4)	1,29	2,14	1,57

* indica un número de aciertos estadísticamente significativo ($p < 0,05$).

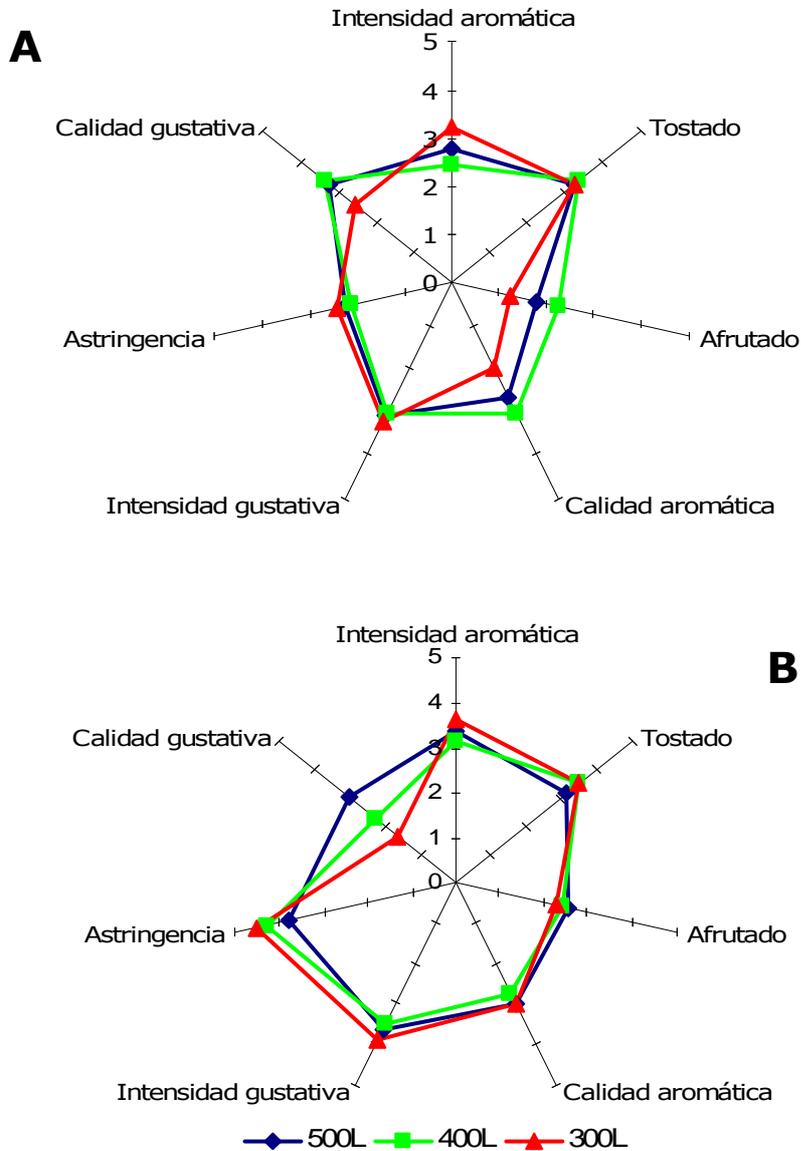
De acuerdo a los resultados que mostraron las preferencias de los catadores, el mayor aporte de compuestos de la madera a los vinos de Monastrell en barricas de menor volumen no parecen integrarse muy bien en estos vinos, ya que en la práctica totalidad de los casos mostrados en las Tabla VI.2 y 3, los vinos que fueron envejecidos en barricas de mayor volumen siempre fueron preferidos en todos los enfrentamientos.

El análisis descriptivo de estos vinos también mostró algunas diferencias en los diferentes parámetros evaluados. La Figura VI.7 muestra los resultados obtenidos en este análisis.

El análisis de los vinos elaborados en 2006 mostró que los aquellos vinos que fueron envejecidos en barricas de menor volumen presentaron un valor ligeramente superior en la intensidad aromática del vino, lo que pudo deberse a la mayor cantidad total de compuestos aromáticos que presentaron estos vinos (ver IV.3.2.1.). También se observó que estos vinos fueron peor evaluados en el parámetro "afrutado" del vino, lo que a su vez pudo condicionar el menor valor en calidad aromática de estos vinos, ya que un exceso de aromas a madera en los vinos de Monastrell no parece estar muy bien valorado. El resto de parámetros no mostró grandes diferencias, salvo la calidad gustativa de los vinos, donde de nuevo, los vinos envejecidos en barricas de menor volumen fueron peor evaluados. Probablemente, al igual que se comentó anteriormente, estos vinos pudieron estar excesivamente maderizados.

Los resultados obtenidos en el análisis descriptivo de los vinos elaborados durante la campaña 2007 no mostraron grandes diferencias en la fase olfativa, sin embargo la fase gustativa si mostró unas diferencias claras, ya que aquellos vinos envejecidos en barricas de menor volumen presentaron una mayor astringencia, lo que pudo condicionar el menor valor de calidad gustativa que presentaron los vinos envejecidos en barricas de menor volumen.

Figura VI.7. Cata descriptiva de vinos de Monastrell envejecidos durante la campaña 2006 y 2007. Efecto del volumen de la barrica.



A: vinos envejecidos durante la campaña 2006. B: vinos envejecidos durante la campaña 2007.

Estos resultados indican que el efecto del volumen de la barrica en los vinos de Monastrell es un factor a tener en cuenta, puesto que el resultado final de un envejecimiento en barrica de roble durante 12 meses puede producir diferencias claramente apreciadas por los consumidores, especialmente si se tienen en cuenta los resultados

obtenidos entre volúmenes extremos de barrica (300 y 500 litros). Los resultados presentan además, una mayor preferencia por aquellos vinos envejecidos en barricas de mayor volumen.

VI.3.1.2. Vinos de Cabernet Sauvignon.

Los resultados de los análisis sensoriales se muestran en las Tablas VI.4 y 5, donde se resumen los resultados de las catas triangulares de los vinos. Del mismo modo, la Figura VI.8 muestra el análisis descriptivo de los mismos.

Tabla VI.3. Catas triangulares de los vinos de Cabernet Sauvignon envejecidos durante la campaña 2006. Efecto del volumen.

Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
500L 300L	12	8*	500L(2) 300L(6)	1,38	2,25	2,29
300L 400L	12	7	300L(4) 400L(3)	1,29	2,29	2,29
400L 500L	12	5	400L(3) 500L(2)	1,40	2,80	2,60

* indica un número de aciertos estadísticamente significativo ($p < 0,05$).

Tabla VI.4. Catas triangulares de los vinos de Cabernet Sauvignon envejecidos durante la campaña 2007. Efecto del volumen.

Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
500L 300L	13	12***	500L(4) 300L(8)	3,46	2,75	3,17

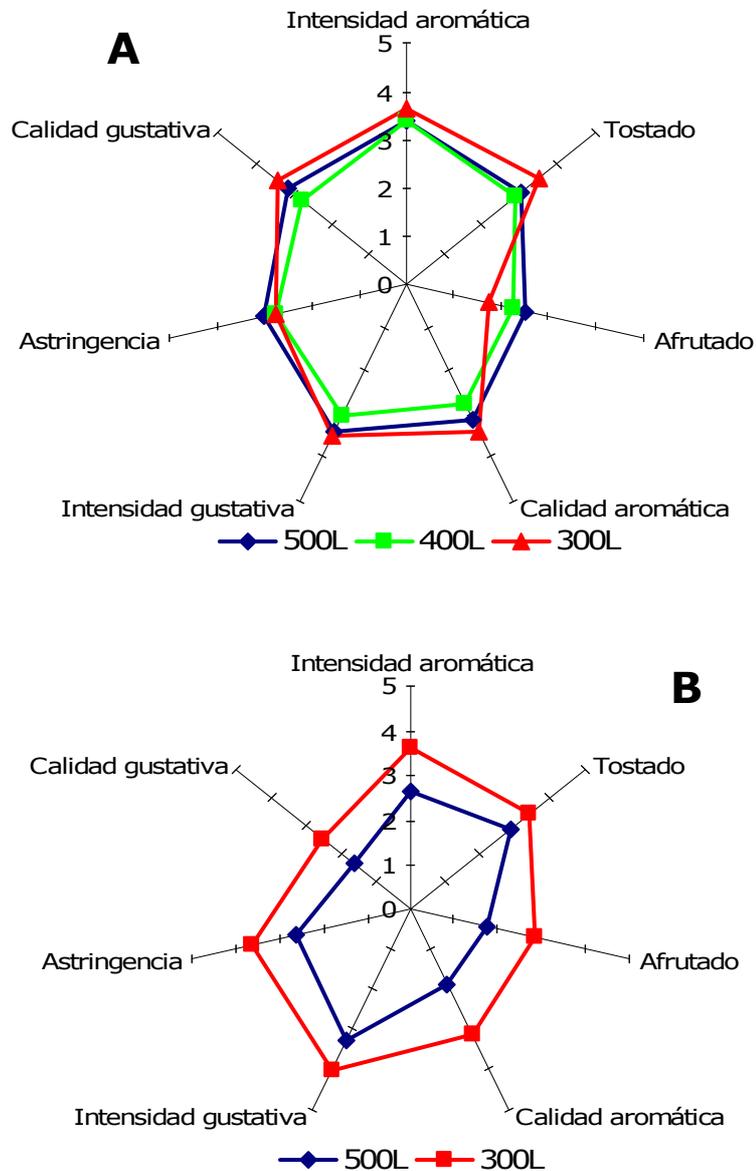
*** indica un número de aciertos estadísticamente significativo ($p < 0,001$).

Los resultados de las catas triangulares mostraron que el efecto del volumen de la bodega origina diferencias significativas en los vinos de Cabernet Sauvignon, aunque dicha significancia sólo se alcanzó en las comparaciones de volúmenes más extremos en el caso de los vinos elaborados en 2006, donde las fases olfativa y gustativa presentaron un valor medio de 2,29 en el nivel de diferencia que presentaban los vinos. Estos resultados se volvieron a dar en los vinos elaborados en 2007, mostrando un nivel de significación muy elevado. Este elevado nivel de significación se debió principalmente a la fase visual y gustativa, donde se obtuvieron unos valores de 3,46 y 3,17 en el grado de diferencia entre los vinos, lo que se corresponde con diferencias comprendidas entre medias y fuertes.

El análisis de la preferencias de aquellos catadores que habían distinguido correctamente los vinos indicó que aquellos vinos que habían sido envejecidos en barricas de menor volumen eran preferidos frente a los que se envejecían en barricas de mayor volumen, tal y como muestran ambas tablas. Esto parece indicar que los vinos de Cabernet Sauvignon admiten un elevado contenido de compuestos propios de la madera, consiguiendo una buena integración de éstos en el vino, lo que parece mejorarlos y apreciarlos en mayor medida, al contrario que sucedió con los vinos de Monastrell.

Las catas descriptivas de estos vinos también mostraron diferencias en los vinos en función del volumen de la bodega. Aquellos vinos envejecidos en barricas menores presentaron una mayor puntuación en el parámetro "tostado" que el resto, sin embargo, el carácter afrutado de estos vinos fue el menor de todos. A pesar de esto, la calidad aromática de los vinos envejecidos en barricas de menor volumen fue algo mejor evaluada, lo que parece indicar que los aromas propios de la madera son más aceptados para los vinos de Cabernet Sauvignon. En cuanto a la fase gustativa, se encontró que todos los vinos fueron evaluados de una manera muy similar.

Figura VI.8. Cata descriptiva de vinos de Cabernet Sauvignon envejecidos durante la campaña 2006 y 2007. Efecto del volumen de la bodega.



A: vinos envejecidos durante la campaña 2006. B: vinos envejecidos durante la campaña 2007.

En el caso de los vinos elaborados en 2007, al igual que sucedió con las catas triangulares, las diferencias encontradas entre los vinos envejecidos en barricas de 300 y 500 litros fueron muy marcadas,

estando mucho mejor evaluados los vinos que se habían envejecido en barricas de menor volumen.

Los resultados indican, por tanto, que los vinos envejecidos en barricas de menor volumen van a presentar unas mejores propiedades organolépticas que aquellos que se guarden en barricas mayores, además, también se ajustan bastante bien los resultados obtenidos sensorialmente con los que se obtuvieron en apartados anteriores mediante otros procedimientos.

VI.3.1.3. Vinos de Petit Verdot.

La influencia del volumen en los parámetros sensoriales de los vinos de Petit Verdot también fue evaluada. Los resultados obtenidos indicaron que cuando se compararon vinos envejecidos en barricas con volúmenes más extremos (300 vs 500 litros) aparecían diferencias con un elevado nivel de significancia ($p < 0,001$), mientras que el resto de enfrentamientos no produjo diferencias significativas (Tabla VI.5). Los valores alcanzados en las fases sensoriales presentaron un grado de diferencia comprendido entre débil y medio (2,58 para fase olfativa y 2,25 para gustativa), lo que parece ajustarse a los resultados obtenidos mediante otros métodos. El análisis de la preferencia de los catadores también mostró una clara tendencia, ya que en todos los casos los vinos que fueron envejecidos en barricas menores fueron preferidos frente a los envejecidos en barricas de mayor tamaño.

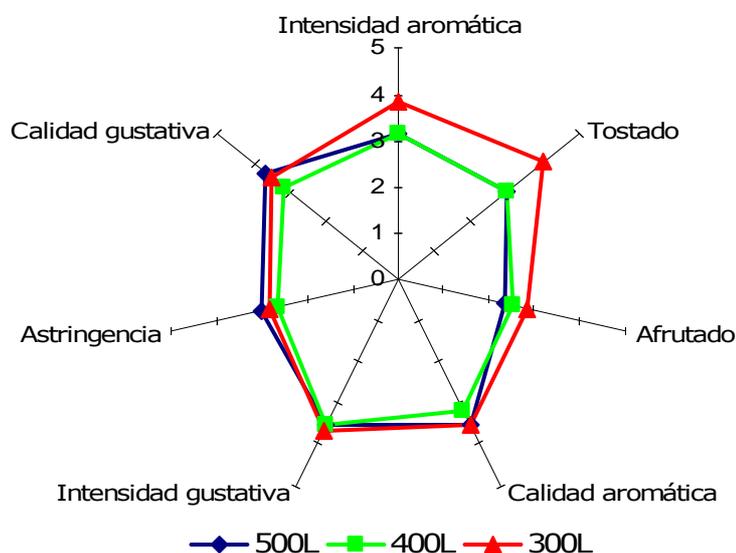
Los resultados obtenidos mediante análisis descriptivo de estos vinos mostró diferencias en la fase olfativa de los vinos, presentando una mayor valor de intensidad aromática, tostado y afrutado aquellos vinos procedentes de barricas de menor volumen (Figura VI.9). Estos resultados parecen ajustarse a los resultados obtenidos mediante espectrometría de masas, donde los vinos envejecidos en barricas de menor volumen presentaron una mayor concentración de la mayoría de compuestos aromáticos, especialmente furfurales, lactonas y vanillina.

Tabla VI.5. Catas triangulares de los vinos de Petit Verdot envejecidos durante la campaña 2006. Efecto del volumen.

Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
500L 300L	16	12***	500L(4) 300L(8)	1,25	2,58	2,25
300L 400L	16	6	300L(5) 400L(1)	1,33	2,17	2,00
400L 500L	16	5	400L(1) 500L(4)	1,20	2,20	2,20

***indica un número de aciertos estadísticamente significativo ($p < 0,001$).

Figura VI.9. Cata descriptiva de vinos de Petit Verdot envejecidos durante la campaña 2006. Efecto del volumen de la bodega.



El efecto del volumen produce diferencias sensoriales claramente apreciables en los vinos de Petit Verdot, especialmente cuando los vinos son envejecidos en barricas de menor volumen, siendo a su vez estos los preferidos por los consumidores.

VI.3.2. Influencia del origen de la madera de la barrica de roble.

VI.3.2.1. Vinos de Cabernet Sauvignon.

Los resultados de las catas triangulares de los vinos en función del origen de la madera se han resumido en las Tablas VI.6 y VI.7.

Tabla VI.6. Catas triangulares de los vinos de Cabernet Sauvignon envejecidos durante la campaña 2006. Efecto del origen de la madera.

Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
FR US	16	9*	FR(3) US(6)	1,75	2,00	2,00
FR EE	16	7	FR(5) EE(2)	1,29	2,29	1,86
US EE	16	9*	US(6) EE(3)	1,44	2,75	2,11

* indica un número de aciertos estadísticamente significativo ($p < 0,05$). Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano; EE: roble de Europa del Este.

Tabla VI.7. Catas triangulares de los vinos de Cabernet Sauvignon envejecidos durante la campaña 2007. Efecto del origen de la madera.

Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
FR US	13	9**	FR(3) US(6)	1,56	3,11	2,63
FR EE	13	2	FR(2) EE(0)	2	3	2,5
US EE	13	8*	US(5) EE(3)	1,50	2,38	2,43

* indica un número de aciertos estadísticamente significativo ($p < 0,05$); ** indica un número de aciertos estadísticamente significativo ($p < 0,01$). Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano; EE: roble de Europa del Este.

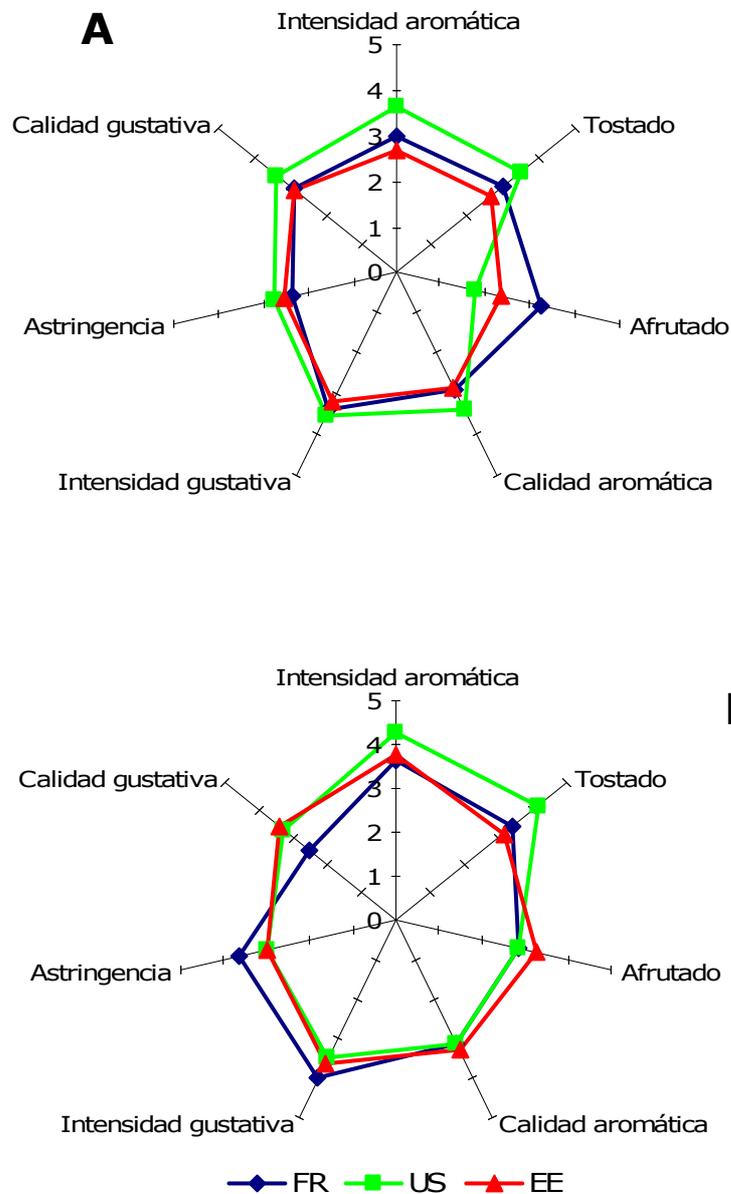
El análisis de las catas triangulares mostró que cuando se comparan vinos de Cabernet Sauvignon envejecidos en barricas con roble americano frente a vinos envejecidos en roble europeo (francés y de Europa del Este) aparecen diferencias significativas apreciables por los catadores ($p < 0,05$ en 2006 y $p < 0,05$ y $p < 0,01$ en 2007). Estas diferencias se debieron principalmente a la fase olfativa y gustativa, donde los valores promedios oscilaron entre un valor de diferencia débil y medio, e incluso en 2007 se encontraron diferencias comprendidas entre medias y fuertes en la fase olfativa cuando se enfrentaron vinos envejecidos en barricas de roble americano y roble francés (Tabla VI.7). Estas mayores diferencias en la fase olfativa en 2007 se correlacionan bien con los resultados obtenidos mediante cromatografía de gases asociada a espectrometría de masas, donde se observaron grandes diferencias en el contenido de lactonas, probablemente los compuestos que mayor impacto aromático producen en los vinos. Cuando se compararon los vinos envejecidos en barricas con roble europeo no aparecieron diferencias significativas, lo que indica que un consumidor corriente no va a apreciar diferencias cuando se envejecen los vinos en este tipo de roble, independientemente del lugar de procedencia del *Quercus petraea*.

Si se atiende a la preferencia de los catadores se observó que la mayoría de los catadores prefería los vinos que habían sido envejecidos en roble americano frente a los envejecidos en roble europeo.

El análisis descriptivo de estos vinos generó algunas diferencias (Figura VI.10), especialmente en la fase olfativa, donde se encontró que los vinos envejecidos en barricas de roble americano mostraron una mayor intensidad aromática, mayor recuerdo a tostados de la madera y estos vinos presentaron un menor recuerdo a fruta, lo que se pudo deber a una mayor presencia de aromas propios de la madera, por lo que los aromas frutales se pudieron enmascarar en mayor medida. En estos vinos también se observó un valor ligeramente superior en la calidad gustativa, lo que parece indicar que el roble

americano consigue integrarse de una manera más equilibrada con los vinos de Cabernet Sauvignon.

Figura VI.10. Cata descriptiva de vinos de Cabernet Sauvignon envejecidos durante la campaña 2006 y 2007. Efecto del origen de la madera de la barrica.



A: vinos envejecidos durante la campaña 2006. B: vinos envejecidos durante la campaña 2007. Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano; EE: roble de Europa del Este.

En el caso de los vinos elaborados en la campaña 2007, la fase olfativa de los vinos presentó un comportamiento similar a la que presentaron los vinos en 2006, es decir, la intensidad aromática y recuerdo a tostado fue mayor en los vinos envejecidos en barricas de roble americano. También se observó que los vinos envejecidos en barricas francesas presentaron un mayor valor en la astringencia, lo que se ajusta al contenido de taninos totales que presentaron estos vinos (ver apartado III.3.2.2.1.), siendo esta una de las posibles razones por la que estos vinos fueron peor evaluados en su calidad gustativa.

El efecto del origen de la madera parece caracterizar de una manera bastante notable los vinos de Cabernet Sauvignon, presentando además una mayor aceptación aquellos vinos envejecidos en roble americano.

VI.3.2.2. Vinos de Petit Verdot.

Los resultados obtenidos con las catas triangulares se han presentado en las Tablas VI.8 y 9, donde se resumen los enfrentamientos realizados en los vinos 2006 y 2007.

Tabla VI.8. Catas triangulares de los vinos de Petit Verdot envejecidos durante la campaña 2006. Efecto del origen de la madera.

Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
FR US	18	11*	FR(5) US(6)	1,64	2,64	2,18

* indica un número de aciertos estadísticamente significativo ($p < 0,05$). Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano.

Tabla VI.9. Catas triangulares de los vinos de Petit Verdot envejecidos durante la campaña 2007. Efecto del origen de la madera.

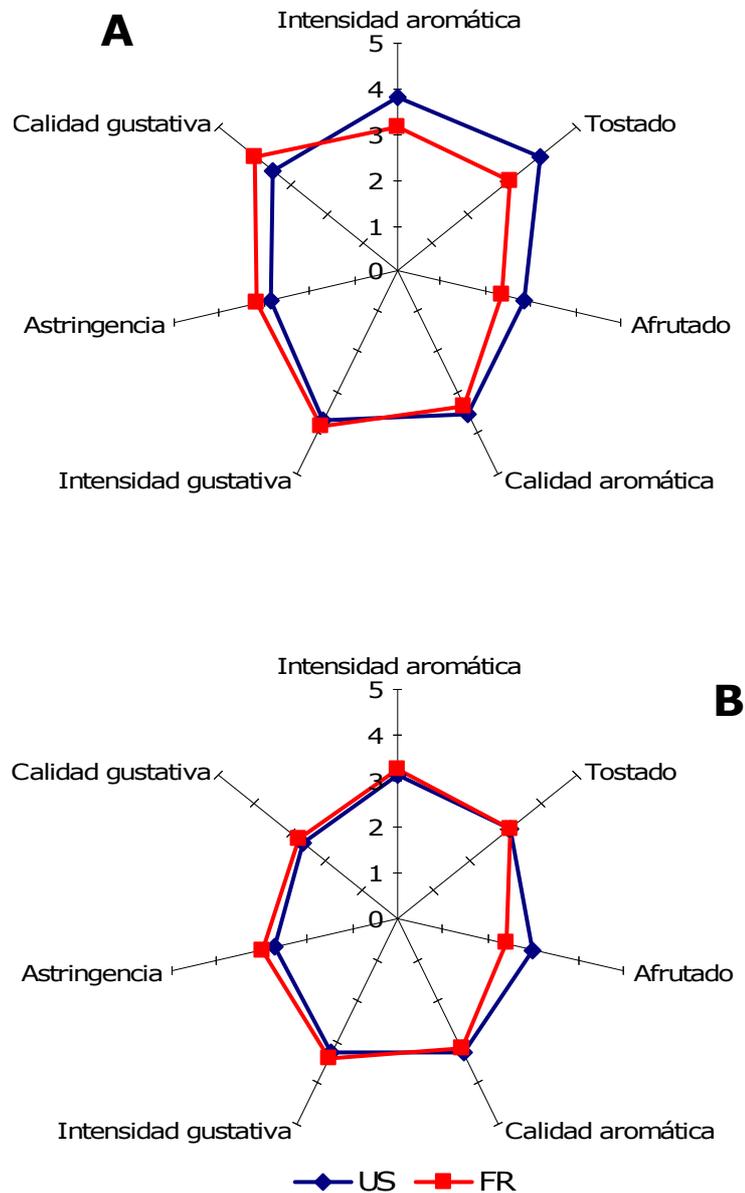
Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
FR US	15	7	FR(3) US(4)	1,57	2,57	2,43

Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano.

Tal y como se puede apreciar en las tablas, solo aparecieron diferencias significativas en los enfrentamientos realizados en los vinos de Petit Verdot envejecidos en la campaña 2006. Estas diferencias presentaron un nivel de significación del 5% y se debieron principalmente a la fase olfativa y gustativa, donde el valor promedio obtenido estuvo comprendido entre un nivel débil y medio en la magnitud de las diferencias de los vinos enfrentados entre sí. La mayor diferencia encontrada en la fase olfativa pudo deberse al mayor contenido de cis-lactona que presentaron los vinos envejecidos en roble americano, lo que pudo marcar de manera considerable los vinos de Petit Verdot con notas a madera, coco y vainilla (Boidron et al., 1988; Brown et al., 2006). Si se observan los datos de preferencia de los catadores, se puede comprobar como aquellos vinos envejecidos en roble americano fueron preferidos en mayor medida que los envejecidos en roble francés, aunque en el caso de los vinos de Petit Verdot la preferencia de un roble en particular no estuvo tan marcada como sucedió en el caso de los vinos de Cabernet Sauvignon, donde claramente predominó la elección del roble americano.

Si se atiende a los resultados que presentaron las catas descriptivas (Figura VI.11), también se puede comprobar como los vinos envejecidos en roble americano presentaron una fase olfativa más marcada, mostrando mayores valores de intensidad aromática, tostado y afrutado en los vinos.

Figura VI.11. Cata descriptiva de vinos de Petit Verdot envejecidos durante la campaña 2006 y 2007. Efecto del origen de la madera de la barrica.



A: vinos envejecidos durante la campaña 2006. B: vinos envejecidos durante la campaña 2007. Abreviaturas: FR: roble francés; US: roble americano.

Tal y como se ha comentado anteriormente, la mayor concentración de cis-lactona, vanillina y furfurales pudieron contribuir a estas diferencias, ya que aunque furfural y 5-metilfurfural no alcanzaron sus límites de detección y el contenido en guayacoles de

estos vinos pudieron ayudar a la apreciación de notas a vainilla y caramelo, descriptores asociados a la vanillina (Cutzach et al., 1997), lo que pudo contribuir a una mayor apreciación de tostado en los vinos. El resto de parámetros apenas mostró diferencia alguna, salvo la calidad gustativa de los vinos, donde se observó un ligero mayor valor de la calidad de los vinos envejecidos en roble francés.

En el caso de los vinos envejecidos durante la campaña 2007, tan solo se observó una ligera mayor puntuación en el parámetro "afrutado" de aquellos vinos que fueron envejecidos en roble americano. Esta ausencia de diferencias también se vio reflejada en las catas triangulares, tal y como se ha mostrado anteriormente. Si se observan los perfiles aromáticos obtenidos en el apartado IV.3.3.2., se puede comprobar que las diferencias en la concentración de los diferentes compuestos fue menos marcada en el caso de los vinos envejecidos durante la campaña 2007, lo que unido a las bajas diferencias encontradas en los parámetros cromáticos de los vinos (ver apartado III.3.2.2.2.), pudo contribuir a las bajas diferencias que se encontraron sensorialmente.

VI.3.3. Influencia de la tonelería seleccionada para el envejecimiento.

VI.3.3.1. Vinos de Cabernet Sauvignon.

En el caso de los vinos de Cabernet Sauvignon se comparó el efecto que producían barricas de la tonelería Seguin Moreau frente a barricas de la tonelería Taransaud en 2006.

Los resultados obtenidos en la campaña 2006 mostraron que el efecto de la tonelería no produjo diferencias significativas cuando se analizaron los resultados de las catas triangulares (Tabla VI.10). Sin embargo, aquellos catadores que fueron capaces de distinguir los vinos que se cataban eligieron en todos los casos los vinos procedentes de barricas de la tonelería Seguin Moreau.

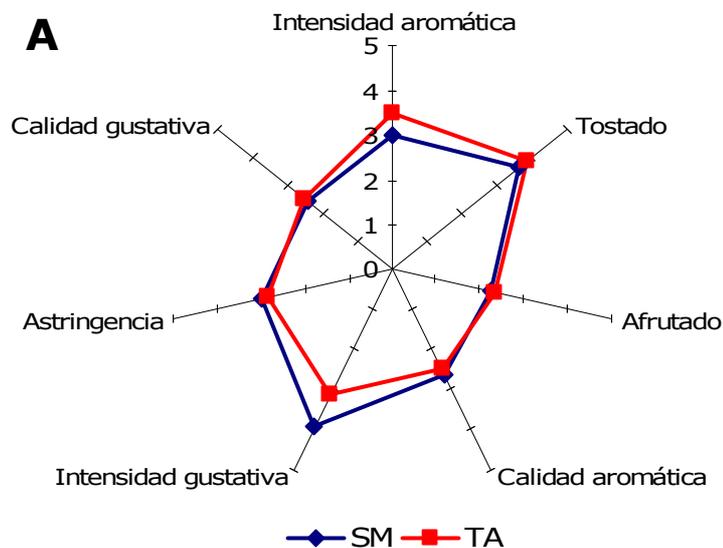
Esta carencia de significancia en las catas triangulares también se reflejó en el resultado de las catas descriptivas de esos vinos (Figura VI.12), donde tan solo aparecieron algunas diferencias en el parámetro intensidad aromática, siendo mejor evaluados los vinos envejecidos en barricas Taransaud, y en el parámetro intensidad gustativa, donde destacaron ligeramente los vinos envejecidos en barricas Seguin Moreau.

Tabla VI.10. Catas triangulares de los vinos de Cabernet Sauvignon envejecidos durante la campaña 2006. Efecto de la tonelería utilizada.

Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
SM TA	15	6	SM(6) TA(0)	1,50	2,33	2,50

Abreviaturas: SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

Figura VI.12. Cata descriptiva de vinos de Cabernet Sauvignon envejecidos durante la campaña 2006. Efecto de la tonelería.



Abreviaturas: SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

Aunque las diferencias encontradas en función de la tonelería no fueron muy grandes, se observó que en general, cuando se envejecen los vinos de Cabernet Sauvignon en barricas de la tonelería Seguin Moreau, los vinos resultantes del envejecimiento van a tener una mayor aceptación por el consumidor.

VI.3.3.2. Vinos de Petit Verdot.

Los resultados que mostraron las catas triangulares en la campaña 2006 indicaron que cuando se compararon vinos de Petit Verdot envejecidos en barricas de la tonelería Taransaud frente a los envejecidos en Seguin Moreau aparecieron diferencias significativas (con una $p < 0,01$; Tabla VI.11). Las mayores diferencias se debieron a la fase olfativa, donde se observaron diferencias comprendidas entre valores débiles y medios.

Tabla VI.11. Catas triangulares de los vinos de Petit Verdot envejecidos durante la campaña 2006. Efecto de la tonelería utilizada.

Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
SM TA	15	11**	SM(6) TA(5)	1,64	2,73	2,45

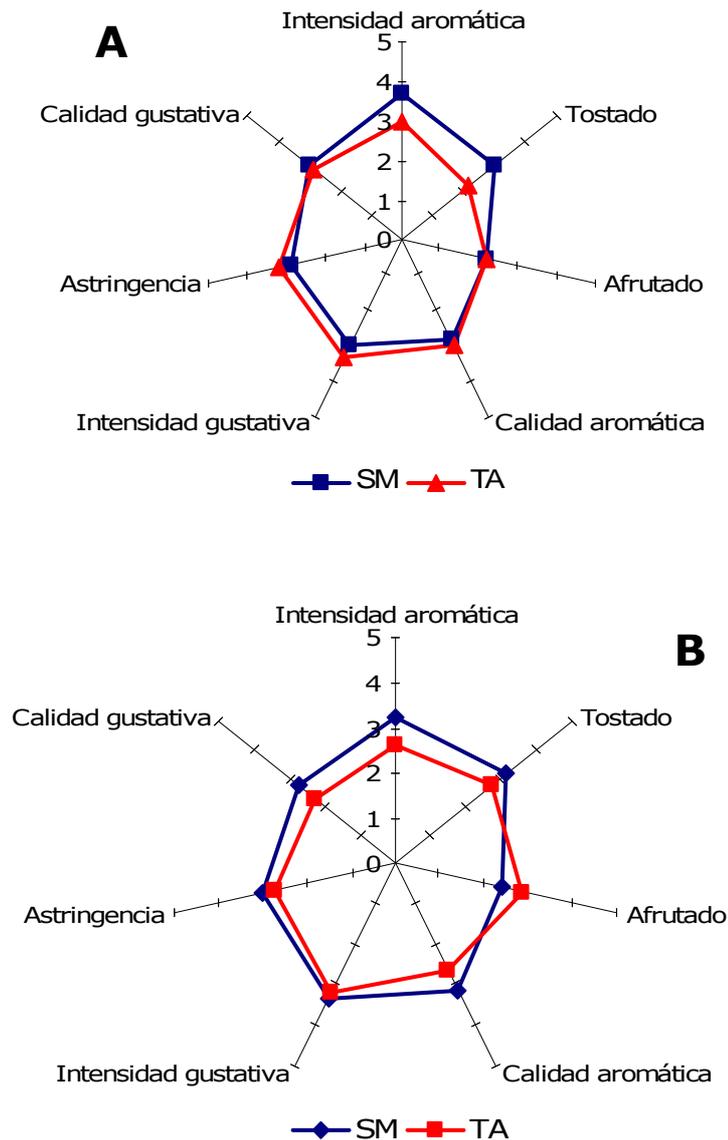
** indica un número de aciertos estadísticamente significativo ($p < 0,01$). Abreviaturas: SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

Por otro lado, los catadores que habían acertado mostraron que los vinos envejecidos en barricas Taransaud presentaron una menor aceptación.

Las catas descriptivas de estos vinos no mostraron grandes diferencias entre si, aunque se pudo comprobar que los vinos envejecidos en barricas de la tonelería Taransaud fueron ligeramente

peor evaluados en algunos parámetros, como es el caso del nivel de tostado (Figura VI.13).

Figura VI.13. Cata descriptiva de vinos de Petit Verdot envejecidos durante la campaña 2006 y 2007. Efecto de la tonelería.



A: vinos envejecidos durante la campaña 2006. B: vinos envejecidos durante la campaña 2007. Abreviaturas: SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

Esta menor evaluación en algunos parámetros aromáticos parece estar de acuerdo con el perfil aromático que presentaron estos vinos, siendo los vinos envejecidos en barricas Taransaud los que presentaron menor concentración de la mayoría de compuestos aromáticos que se determinaron mediante espectrometría de masas (ver apartado IV.3.4.3.). Los resultados de las catas triangulares en la campaña 2007 mostraron que no aparecieron diferencias en función de la tonelería usada, tal y como se puede observar en la Tabla VI.12. Aunque las diferencias encontradas no alcanzaron un buen nivel de significación, aquellos catadores que si distinguieron los vinos que estaban degustando, mostraron un comportamiento similar a la añada anterior cuando eligieron un vino, siendo los vinos envejecidos en barricas Seguin Moreau preferidos frente a los procedentes de barricas Taransaud.

Tabla VI.12. Catas triangulares de los vinos de Petit Verdot envejecidos durante la campaña 2007. Efecto de la tonelería utilizada.

Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
SM TA	15	4	SM(3) TA(1)	1,75	2,00	2,50

Abreviaturas: SM: barricas tonelería Seguin Moreau; TA: barricas tonelería Taransaud.

El análisis descriptivo de estos vinos en 2007 mostró leves diferencias en la evaluación de los diferentes parámetros, siendo algo mejor evaluados los vinos procedentes de barricas Seguin Moreau, concretamente, los parámetros intensidad aromática, calidad aromática, tostado y calidad gustativa, aunque en el carácter afrutado los vinos procedentes de barricas Taransaud fueron ligeramente mejor evaluados. Esta mayor evaluación en los parámetros aromáticos también se correlacionó bastante bien con el contenido en compuestos

aromáticos que presentaron estos vinos, donde se observó que los vinos envejecidos en barricas Seguin Moreau presentaron un mayor contenido de casi todos los compuestos determinados (ver apartado IV.3.4.3.).

Las pruebas sensoriales indican que las barricas suministradas por la tonelería Taransaud no son las más apropiadas para el envejecimiento de los vinos de Petit Verdot.

VI.3.4. Influencia del tostado de la madera de la barrica de roble.

VI.3.4.1. Vinos de Monastrell.

Los resultados que se obtuvieron mediante cata triangular se resumen en las Tablas VI.13 y 14, donde se muestran los resultados obtenidos en los vinos 2006 y 2007, respectivamente.

Tabla VI.13. Catas triangulares de los vinos de Monastrell envejecidos durante la campaña 2006. Efecto del nivel de tostado de la madera.

Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
M SR	12	4	M(1) SR(3)	1,75	2,00	2,25
M M+	12	2	M(0) M+(2)	2,50	2,00	2,50
M+ SR	12	4	M+(2) SR(2)	2,00	2,00	2,50

Abreviaturas: M: tostado medio; SR: tostado especial para vino tinto; M+: tostado medio plus.

Tabla VI.14. Catas triangulares de los vinos de Monastrell envejecidos durante la campaña 2007. Efecto del nivel de tostado de la madera.

Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
M SR	12	5	M(3) SR(2)	1,20	2,00	2,40

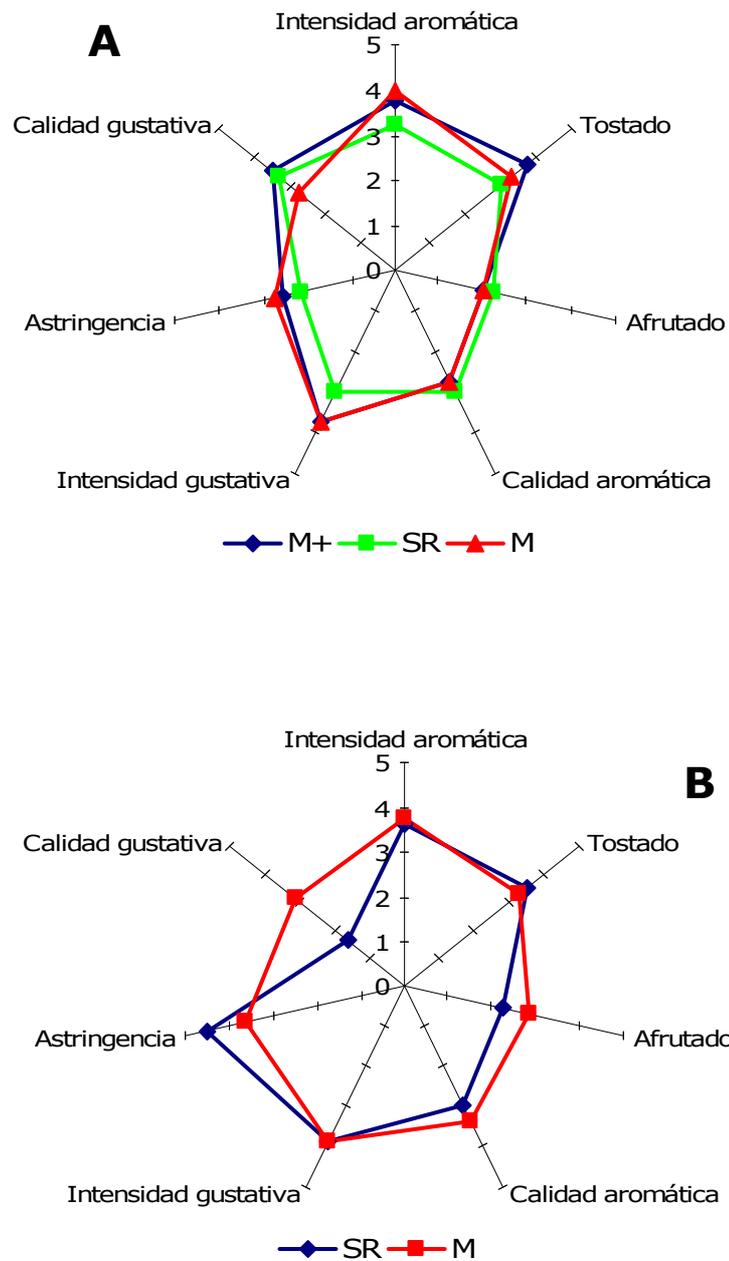
Abreviaturas: M: tostado medio; SR: tostado especial para vino tinto.

Los resultados que se obtuvieron ambas añadas mediante el uso de cata triangular fueron muy similares y ninguno de los enfrentamientos que se realizaron produjo diferencias significativas. En cuanto a la preferencia de los vinos de aquellas personas que fueron capaces de distinguir los vinos tampoco se pudo obtener una tendencia clara, puesto que en 2006 se observó que los resultados que producían las barricas con tostado M fueron los menos valorados, sin embargo, en 2007 los vinos procedentes de barricas con tostado M fueron preferidas frente a los procedentes de tostado SR.

El análisis descriptivo de estos vinos realizado por catadores expertos tampoco permitió determinar una tendencia clara en función del nivel de tostado de la madera de roble, tal y como se puede apreciar en la Figura VI.14. Los resultados obtenidos en 2006 indicaron que los vinos envejecidos en barricas con tostado M y M+ presentaron una mayor intensidad aromática y aquellos vinos envejecidos en barricas con tostado M+ un mayor valor del parámetro tostado. Estos resultados parecen correlacionarse de una manera bastante ajustada a los resultados mostrados por los análisis aromáticos de los vinos, donde se observó que las mayores concentraciones de furfural y guayacoles se obtuvieron en vinos envejecidos en barricas con tostado M+. La mayor concentración de lactonas y vanillina se encontró en vinos envejecidos en barricas con tostado M, de ahí la mayor intensidad aromática de los vinos. Sin embargo, el resto de parámetros olfativos no presentaron diferencias. A su vez, la fase gustativa tampoco marcó una clara tendencia en función del tostado,

ya que aunque los vinos envejecidos en barricas de tostado M y M+ presentaron una mayor intensidad gustativa, la calidad gustativa final no dependió del efecto del tostado.

Figura VI.14. Cata descriptiva de vinos de Monastrell envejecidos durante la campaña 2006 y 2007. Efecto del nivel de tostado de la madera.



A: vinos envejecidos durante la campaña 2006. B: vinos envejecidos durante la campaña 2007. Abreviaturas: M: tostado medio; SR: tostado especial para vino tinto.

En el caso de los vinos catados durante la campaña 2007 aparecieron algunas diferencias, estando mejor evaluados los vinos que habían sido envejecidos en barricas con tostado M. Especialmente destacó una mayor astringencia y menor calidad gustativa de los vinos procedentes de barricas con tostado SR, lo que se pudo deber al mayor contenido de taninos totales que presentaron estos vinos al finalizar la crianza en barrica (ver apartado III.3.2.4.1.). Este hecho de nuevo parece indicar que un exceso de compuestos aportados por la madera puede ir en detrimento de las propiedades organolépticas de los vinos de Monastrell.

Estos resultados indican que el nivel de tostado no es un factor que condicione la elección de una barrica si se atienden a los resultados sensoriales obtenidos, puesto que sería necesario recurrir a catadores expertos para poder distinguir alguna diferencia entre los vinos, y aun así no estaría demasiada clara una tendencia en función del tostado de la madera. Una mayoría de los consumidores van a ser incapaces de distinguir los vinos en función del nivel de tostado de la madera donde han sido envejecidos.

VI.3.4.2. Vinos de Cabernet Sauvignon.

Si se observan los valores presentados en la Tabla VI.15 se puede comprobar como el nivel de tostado produjo diferencias significativas ($p < 0,01$) en los vinos envejecidos en la campaña 2006. Estas diferencias se debieron principalmente a la fase olfativa y gustativa de los vinos, obteniéndose unos promedios de 2,78 y 2,71, respectivamente, lo que indica que las diferencias encontradas por los catadores se aproximaron bastante a un nivel medio (valor de 3 en la escala suministrada). También se observó que los vinos envejecidos en barricas con tostado M+ fueron preferidos frente a los envejecidos en barricas con menor nivel de tostado.

Tabla VI.15. Catas triangulares de los vinos de Cabernet Sauvignon envejecidos durante la campaña 2006. Efecto del nivel de tostado de la madera.

Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
M M+	15	10**	M(4) M+(6)	1,50	2,78	2,71

** indica un número de aciertos estadísticamente significativo ($p < 0,01$). Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

Tabla VI.16. Catas triangulares de los vinos de Cabernet Sauvignon envejecidos durante la campaña 2007. Efecto del nivel de tostado de la madera.

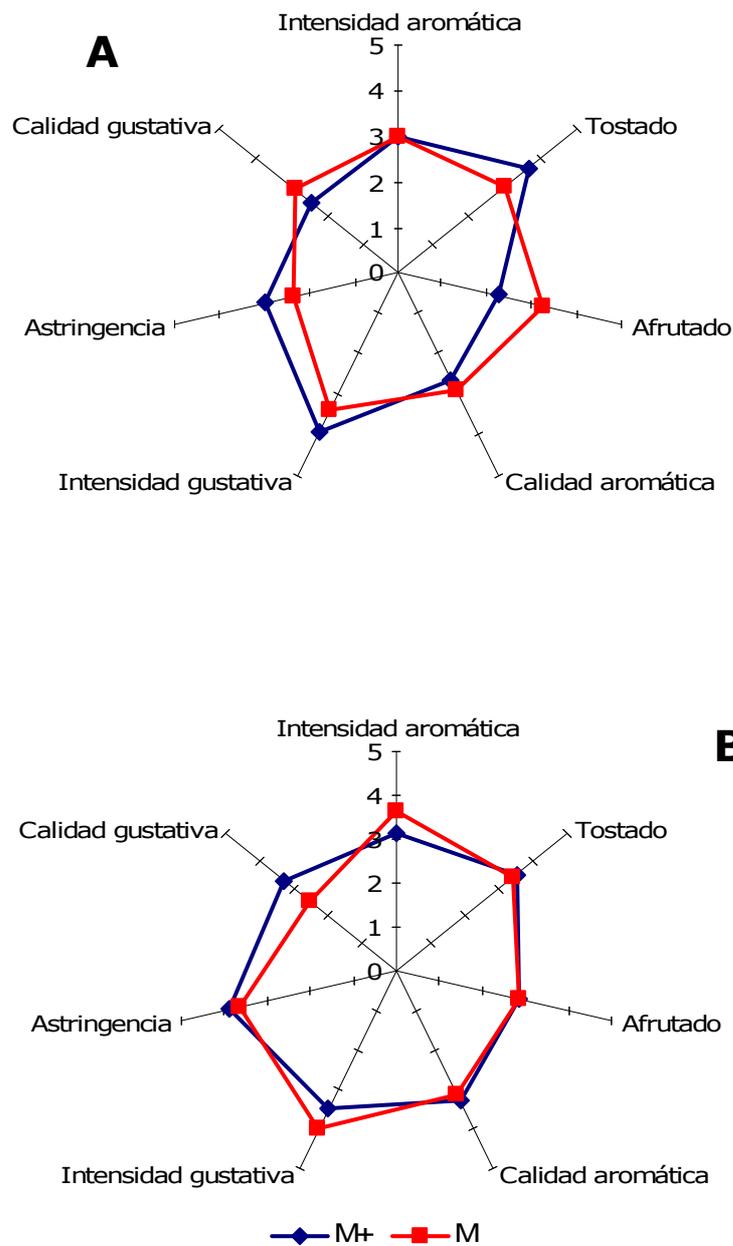
Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
M M+	12	6	M(3) M+(3)	1,50	2,67	2,50

Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

Estas diferencias también fueron obtenidas en las catas descriptivas de esos vinos (Figura VI.15A), donde la fase olfativa mostró que aquellos vinos envejecidos en barricas con tostado M+ presentaron un valor mayor en el parámetro tostado y menor en el parámetro afrutado, con casi una unidad de diferencia en la escala utilizada. También se observó que estos vinos presentaron una mayor intensidad gustativa. Las diferencias encontradas en la fase olfativa se correspondió en gran medida con el perfil aromático que presentaron los vinos envejecidos en barricas con tostado M+, puesto que estos vinos mostraron una mayor cantidad de furfurales, guayacoles, cis-lactona y vanilina (ver apartado IV.3.5.2.), lo que pudo incrementar la

sensación de aromas a tostado de los vinos y en consecuencia, un menor recuerdo a fruta en los mismos.

Figura VI.15. Cata descriptiva de vinos de Cabernet Sauvignon envejecidos durante la campaña 2006 y 2007. Efecto del nivel de tostado de la madera.



A: vinos envejecidos durante la campaña 2006. B: vinos envejecidos durante la campaña 2007. Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

En el caso de los vinos de la campaña 2007 no se encontraron diferencias significativas en función del nivel de tostado de la madera y la preferencia de los vinos, de aquellas personas que consiguieron identificar los vinos, no mostró una tendencia tan definida como la añada anterior.

Los resultados obtenidos a través de las catas descriptivas de los vinos tampoco mostraron grandes diferencias, tan solo se observó que los vinos envejecidos en barricas con tostado M presentaron una mejor evaluación en la intensidad gustativa del vino, aunque muy leve, mientras que estos vinos fueron peor evaluados en la calidad gustativa.

Estos resultados indican que, para los vinos de Cabernet Sauvignon, el efecto del tostado de la madera no parece ser un factor determinante si se atiende al análisis sensorial de los vinos, porque a pesar de que aparecieron diferencias significativas en la campaña 2006 estos resultados no se volvieron a dar en la siguiente añada.

VI.3.4.3. Vinos de Petit Verdot.

El efecto del tostado en los vinos de Petit Verdot no mostró diferencias significativas si se tienen en cuenta los resultados que presentaron las catas triangulares ambas añadas.

Tabla VI.17. Catas triangulares de los vinos de Petit Verdot envejecidos durante la campaña 2006. Efecto del nivel de tostado de la madera.

Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
M M+	15	8	M(3) M+(5)	1,22	2,22	2,00

Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

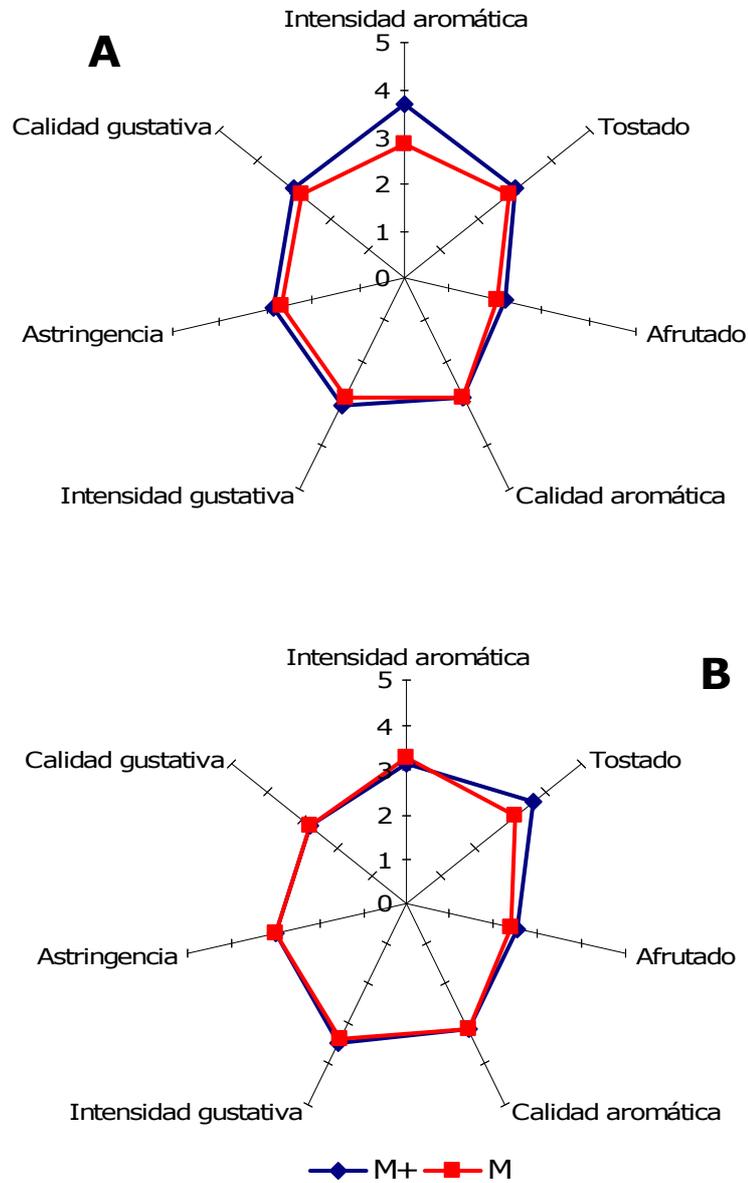
Tabla VI.18. Catas triangulares de los vinos de Petit Verdot envejecidos durante la campaña 2007. Efecto del nivel de tostado de la madera.

Muestras	Número Repetición	Número Aciertos	Muestra Preferida	Promedio Visual	Promedio Olfativa	Promedio Gustativa
M M+	15	1	M(0) M+(1)	1,00	2,00	3,00

Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

Asimismo, el resultado de las catas descriptivas (Figura VI.17) no mostró grandes diferencias, ya que sólo presentaron un ligero mayor valor de intensidad aromática los vinos envejecidos en barricas con tostado M+ en la añada 2006 y en el nivel de tostado en los vinos envejecidos en barricas de tostado M+ en 2007, lo que parece indicar que el tostado no afecta a las propiedades organolépticas de los vinos de Petit Verdot, ya que no se han apreciado diferencias claramente definidas por los consumidores.

Figura VI.17. Cata descriptiva de vinos de Petit Verdot envejecidos durante la campaña 2006 y 2007. Efecto del nivel de tostado de la madera.



A: vinos envejecidos durante la campaña 2006. B: vinos envejecidos durante la campaña 2007. Abreviaturas: M: tostado medio; M+: tostado medio plus.

7. CONCLUSIONES

1. Los compuestos polifenólicos de los vinos evolucionan durante la crianza, apareciendo fundamentalmente formas más polimerizadas que estabilizan el color. Éste no se ve significativamente afectado por las distintas variables de las barricas de roble estudiadas en este trabajo.
2. La extracción de compuestos de la madera va a modificar el aroma de los vinos de crianza. Los compuestos más significativos son las lactonas del roble y la vanillina, que normalmente se encuentran por encima de su umbral de percepción. Las variables de las barricas si afectan a estos compuestos, encontrándose, en general, niveles más altos en vinos envejecidos en barricas de roble americano, volúmenes pequeños y grado de tostado M+, siendo la variabilidad entre tonelerías muy grande.
3. La evolución del perfil aromático de vinos sometidos a crianza en barricas de idénticas características va a ser similar para todos los vinos, aunque la concentración final de los diferentes compuestos aromáticos que aporta la madera va a depender de las propiedades físico-químicas del vino, salvo en el caso de los derivados furánicos, cuya concentración final va a depender en mayor medida de determinadas actividades enzimáticas presentes en el vino.
4. Un elevado contenido alcohólico, elevada acidez y bajo pH de un vino va a contribuir a una mayor presencia de vanillina y de derivados guayacólicos en el vino. Sin embargo, bajo estas condiciones el contenido en lactonas (cis- y trans-lactona) serán menor. Por otro lado, un elevado contenido de SO₂ libre también va a actuar de una forma negativa en el contenido de vanillina en el vino.
5. La capacidad antioxidante de los vinos de crianza está muy relacionada con los compuestos fenólicos del vino y al igual que éstos, no se ve claramente afectada por las distintas variables

estudiadas, aunque los resultados si han puesto de manifiesto que la crianza del vino en barricas de roble incrementa la capacidad antioxidante de estos, comparados con un vino control.

6. Los estudios físico-químicos y sensoriales han mostrado que el color de los vinos de Monastrell se ve muy poco afectado por el volumen de la barrica o el grado de tostado, mientras que las mayores concentraciones de compuestos aromáticos se encuentran en vinos envejecidos en barricas más pequeñas y tostados más fuertes. Aún así, la preferencia de los consumidores es hacia vinos envejecidos en barricas de volúmenes grandes, por una mejor integración de los aromas de la madera en el vino.
7. Para la crianza de los vinos de Cabernet Sauvignon, la preferencia sensorial se ha correspondido con vinos envejecidos en barricas de volúmenes pequeños, de roble americano y tostado M+, no aportando la tonelería diferencias muy grandes. Estas preferencias se han originado principalmente por el mayor aporte de sustancias aromáticas de estas barricas, ya que el color no se ha visto muy afectado.
8. Las apreciaciones observadas en los vinos de Petit Verdot no han sido tan claras como en los vinos anteriores. En general, las barricas de menor tamaño y tostado M+ han dado lugar a vinos más aromáticos y preferidos por los consumidores, que también se decantan por aquellos vinos envejecidos en roble americano.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Abbott, N., Puech, J. L., Bayonove, C. y Baumes, R. (1995). Determination of the aroma threshold of the *cis* and *trans* racemic forms of β -methyl- γ -octalactone by gas-chromatography-sniffing analysis. *American Journal of Enology and Viticulture*, 46, 292-294.
- Abu-Amsha, R., Croft, K. D., Puddey, I. B., Proudfoot, J. M. y Beilin, L. J. (1996). Phenolic content of various beverages determines the extent of inhibition of serum and low-density lipoprotein oxidation *in vitro*: identification and mechanism of action of some cinnamic acid derivatives from red wine. *Clinical Science*, 91, 449-458.
- Aiken, J. W. y Noble, A. C. (1984). Comparison of the aromas of oak and glass-aged wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 35, 196-199.
- Alcalde-Eon, C., Escribano-Bailón, M. T., Santos-Buelga, C. y Rivas-Gonzalo, J. C. (2004). Separation of pyranoanthocyanins from red wine by column chromatography. *Analityca Chimica Acta*, 513, 305-318.
- Alcalde-Eon, C., Escribano-Bailón, T., Santos-Buelga, C. y Rivas-Gonzalo, J. C. (2006a). Changes in the detailed pigment composition of red wine during maturity and ageing. *Analytica Chimica Acta*, 563, 238-254.
- Alcalde-Eon, C., Boido, E., Carrau, F., Dellacassa, E. y Rivas-Gonzalo, J. C. (2006b). Pigment profiles in monovarietal wines produced in Uruguay. *American Journal of Enology and Viticulture*, 57, 449-459.
- Alén-Ruiz, F., García-Falcón, M. S., Pérez-Lamela, M. C., Martínez-Carballo, E. y Simal-Gándara, J. (2009). Influence of major polyphenols on antioxidant activity in Mencía and Brancellao red wines. *Food Chemistry*, 113, 53-60.

- Almeida, J. R. M., Röder, A., Modig, T., Laandan, B., Lidén, G., Gorwa y M.F. (2008). NADH- vs NADPH-coupled reduction of 5-hydroxymethyl furfural (HMF) and its implications on product distribution in *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 78, 939-945.
- Ancín-Azpilicueta, C., Garde-Cerdán, T., Torrea, D. y Jiménez, N. (2004). Extraction of volatile compounds in model wine from different oak woods: effect of SO₂. *Food Research International*, 37, 375-383.
- Arnaous, A., Makris, D. P. y Kefalas, P. (2001). Effect of principal polyphenolic components in relation to antioxidant characteristics of aged red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 5736-5742.
- Arts, M. J. T. J., Sebastian-Dallinga, J., Voss, H. P., Haenen, G. R. M. M. y Bast, A. (2003). A critical appraisal of the use of the antioxidant capacity (TEAC) assay in defining optimal antioxidant structures. *Food Chemistry*, 80, 409-414.
- Atanasova, V., Fulcrand, H., Cheynier, V. y Moutounet, M. (2002). Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making. *Analytica Chimica Acta*, 458, 15-27.
- Aznar, M., López, R., Cacho, J. y Ferreira, V. (2003). Prediction of aged wine aroma properties from aroma chemical composition. Partial least squares regression models. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 2700-2707.
- Barrera-García, D., Gougeon, R. D., Debeaufort, F., Voilley, A. y Chassagne, D. (2006). Transfer of volatile phenols at oak wood/wine interface in a model system. *Developments in Food Science*, 43, 449-452.
- Bautista-Ortín, A. B., Fernández-Fernández, J. I., López-Roca, J. M. y Gómez-Plaza, E. (2007). The effects of enological practices in

- anthocyanins, phenolic compounds and wine colour and their dependence on grape characteristics. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 546-552.
- Benavente-García, O., Castillo, J., Lorente, J. y Ortuño, A. (2000). Antioxidant activity of phenolics extracted from *Olea europaea* L. leaves. *Food Chemistry*, 68, 457-462.
- Berg van den, R., Haenen, G. R. M. M., Berg van den, H. y Bast, A. (1999). Applicability of an improved Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC) assay for evaluation of antioxidant capacity measurements of mixtures. *Food Chemistry*, 66, 511-517.
- Blank, I., Sen, A. y Grosch, W. (1992). Potent odorants of the roasted powder and brew of Arabica coffee. *Zeitschrift für Lebensmitteluntersuchung und -Forschung A*, 195, 239-245.
- Bloem, A., Lonvaud-Funel, A. y de-Revel, G. (2008). Hydrolysis of glycosidically bound flavour compounds from oak wood by *Oenococcus oeni*. *Food Microbiology*, 25, 99-104.
- Blouin, J. (1992). *Tecnicas d'analyses des moûtes et des vins*. Dujardin-Salleron. París.
- Boido, E., Alcalde-Eon, C., Carrau, F., Dellacassa, E. y Rivas-Gonzalo, J. C. (2006). Ageing effect of the pigment composition and color of *Vitis vinifera* L. c.v. Tannat wines. Contribution of the main pigment families to wine color. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 6692-6704.
- Boidron, J. N., Chatonnet, P. y Pons, M. (1988). Influence du bois sur certains substances odorantes des vins. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 22, 275-294.

- Brenna, O. y Pagliarini, E. (2001). Multivariate analysis of antioxidant power and polyphenolic composition in red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 4841-4844.
- Brown, R. C., Sefton, M. A., Taylor, D. K. y Elsey, G. M. (2006). An odour detection threshold determination of all four possible stereoisomers of oak lactone in a white and a red wine. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 12, 115-118.
- Burns, J., Gardner, P. T., O'Neil, J., Crawford, S., Morecroft, I., McPhail, D. B., Lister, C., Matthews, D., MacLean, M. R., Lean, M. E., Duthie, G. G. y Crozier, A. (2000). Relationship among antioxidant activity, vasodilation capacity, and phenolic content of red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 220-230.
- Burns, J., Gardner, P. T., Matthews, D., Duthie, G. G., Lean, M. E. y Crozier, A. (2001). Extraction of phenolics and changes in antioxidant activity of red wines during vinification. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 5797-5808.
- Cacho, J., Fernández, P., Ferreira, V. y Castells, J. E. (1992). Evolutions of five anthocyanidin-3-glucosides in the skin of the Tepranillo, Moristel and Garnacha grapes varieties and influence of climatological variables. *American Journal of Enology and Viticulture*, 43, 244-248.
- Cadahía, E., Muñoz, L., Fernández de Simón, B. y García-Vallejo, M. C. (2001a). Changes in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French, and American oak woods during natural seasoning and toasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 1790-1798.
- Cadahía, E., Varea, S., Muñoz, L., Fernández de Simón, B. y García-Vallejo, M. C. (2001b). Evolution of ellagitannins in spanish, french and american oak wood during natural seasoning and

- toasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 3677-3684.
- Cadahía, E., Fernández de Simón, B. y Jalocha, J. (2003). Volatile compounds in Spanish, French and American oak woods after natural seasoning and toasting. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 5923-5932.
- Cadahía, E., Fernández de Simón, B., Sanz, M., Poveda, P. y Colio, J. (2009). Chemical and chromatic characteristics of Tempranillo, Cabernet Sauvignon and Merlot wines from DO navarra aged in Spanish and French oak barrels. *Food Chemistry*, 115, 639-649.
- Campbell, J., Sykes, M., Sefton, M. y Pollnitz, A. (2005). The effects of size, temperature and air contact on the outcome of heating oak fragments. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 11, 348-354.
- Cano-López, M., Pardo, F., López-Roca, J. M. y Gómez-Plaza, E. (2006). Effect of micro-oxygenation of anthocyanin and derived pigment content and chromatic characteristics of red wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 57, 325-331.
- Cano-López, M., Pardo-Minguez, F., López-Roca, J. M. y Gómez-Plaza, E. (2007). Chromatic characteristics and anthocyanin profile of a micro-oxygenated red wine after oak or bottle maturation. *European Food Research and Technology*, 225, 127-132.
- Cano-López, M., López-Roca, J. M., Pardo-Minguez, F. y Gómez-Plaza, E. (2010). Oak barrel maturation vs. micro-oxygenation: Effect on the formation of anthocyanin-derived pigments and wine colour. *Food Chemistry*, 119, 191-195.
- Cerdá, B., Tomás-Barberán, F. A. y Espín, J. C. (2005). Metabolism of antioxidant and chemopreventive ellagitannins from strawberries, raspberries, walnuts, and oak-aged wine in

- humans: identification of biomarkers and individual variability. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 227-235.
- Chatonnet, P. y Boidron, J. N. (1989). Influence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique 1e Partie: Définition des paramètres thermiques de la chauffe des fûts en tonnellerie. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 23, 1-11.
- Chatonnet, P., Boidron, J. N. y Pons, M. (1990). Élebages des vins rouges en fûts de chêne: évolution de certains composés volatils et de leur impact aromatique. *Sciences des Aliments*, 10, 565-587.
- Chatonnet, P., Dubourdieu, D. y Boidron, J. N. (1992). Incidence des conditions de fermentation et d'élevage des vins blancs secs en barriques sur leur composition en substances cédées par le bois de chêne. *Science des Aliments*, 12, 665-685.
- Chatonnet, P., Dubourdieu, D. y Boidron, J. N. (1995). The influence of *Brettanomyces/Dekkera* sp. Yeast and lactic acid bacteria on the ethylphenol content in red wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 46, 463-467.
- Chatonnet, P., Rodríguez-Ricardo da Silva, J. M. y Dubourdieu, D. (1997a). Influence de l'utilisation de barriques en chêne sessile européen (*Quercus petraea*) ou en chêne blanc américain (*Quercus alba*) sur la composition et la qualité des vins rouges. *Revue Française d'Œnologie*, 165, 44-48.
- Chatonnet, P., Sarishivilli, N. G. y Oganessyants, L. A. (1997b). Caractéristiques et intérêts du bois de chêne de Russie pour l'élevage des vins fins. *Revue Française d'Œnologie*, 167, 46-51.
- Chatonnet, P. y Dubourdieu, D. (1998). Comparative study of the characteristics of american white oak (*Quercus alba*) and

- European oak *Quercus petraea* and *Quercus robur*) for production of barrels used in barrel ageing of wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 49, 79-85.
- Chatonnet, P., Cutzach, I., Pons, M. y Dubourdieu, D. (1999). Monitoring toasting intensity of barrels by chromatographic analysis of volatile compounds from toasted oak wood. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 4310-4318.
- Cheyrier, V. y Ricardo da Silva, J. M. (1991). Oxidation of grape procyanidins in model solution containing trans-caffeoyl tartaric acid and polyphenoloxidase. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 39, 1047-1049.
- Cheyrier, V., Hidalgo Arellano, I., Souquet, J. M. y Moutounet, M. (1997). Estimation of the oxidative changes in phenolic compounds of Carignane during winemaking. *American Journal of Enology and Viticulture*, 48, 225-228.
- Cheyrier, V., Remy, S. y Fulcrand, H. (2000). Mechanisms of anthocyanin and tannin changes during winemaking and ageing. En: *The ASEV 50th Anniversary Annual Meeting* (editado por J. Rautz). Pp. 337-344. Davis, CA: ASEV.
- Cheyrier, V. (2001). Grape polyphenols and their reactions in wine. *Polyphénols Actualités*, 21, 3-10.
- Chinnici, F., Sonni, F., Natali, N., Galassi, S. y Riponi, C. (2009). Colour features and pigment composition of Italian carbonic macerated red wines. *Food Chemistry*, 113, 651-657.
- Cimino, F., Sulfaro, V., Trombetta, D., Saija, A. y Tomaino, A. (2007). Radical-scavenging capacity of several Italian red wines. *Food Chemistry*, 103, 75-81.
- Clark, G. S. (1990). Vanillin. *Perfumer and Flavorist*, 15, 45-54.

- Criqui, M. H. y Ringel, B. L. (1994). Does diet or alcohol explain the French paradox?. *Lancet*, 344, 1719-1723.
- Cutzach, I., Chatonnet, P., Henry, R. y Dubourdieu, D. (1997). Identification of volatile compounds with a "toasty" aroma in heated oak used in barrelmaking. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 2217-2224.
- Cutzach, I., Chatonnet, P., Henry, R., Pons, M. y Dubourdieu, D. (1998). Study in aroma of sweet natural non Muscat wines. II. Quantitative analysis of volatile compounds taking part in aroma of sweet natural wines during ageing. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 32, 211-221.
- De-Beer, D., Joubert, E., Gelderblom, C. A. W. y Manley, M. (2003). Antioxidant activity of south African red and white cultivar wines: free radical scavenging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 902-909.
- De-Beer, D., Joubert, E., Marais, J. y Manley, M. (2006). Unravelling the total antioxidant capacity of pinotage wines: contribution of phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 2897-2905.
- De-Freitas, V. y Mateus, N. (2004). Structural changes of anthocyanins during red wine ageing: portisins, a new class of blue anthocyanin-derived pigment. En: *Red wine color. Revealing the mysteries. ACS Symposium Series 886* (editado por A. Waterhouse y J. A. Kennedy). Pp.160-178. Washington: American Chemical Society.
- Delmas, D., Jannin, B. y Latruffe, N. (2005). Resveratrol: Preventing properties against vascular alterations and ageing. *Molecular Nutrition y Food Research*, 49, 377-395.
- Di Majo, D., La Guardia, M., Giammanco, S., La Neve, L. y Giammanco, M. (2008). The antioxidant capacity of red wine in

- relationship with its polyphenolic constituents. *Food Chemistry*, 111, 45-49.
- Díaz-Plaza, E. V., Reyero, J. R., Pardo, F., Alonso, G. L. y Salinas, M. R. (2002). Influence of oak wood on the aromatic composition and quality of wines with different tannin contents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 2622-2626.
- Dousot, F., De Jeso, B., Quideau, S. y Pardon, P. (2002). Extractives content in cooperage oak wood during natural seasoning and toasting, influence of tree species, geographic location and single-tree effects. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 5965-5971.
- Echeverry, C., Ferreira, M., Reyes-Parada, M., Abin-Carriquiry, J. A., Blasina, F., González-Neves, G. y Dajas, F. (2005). Changes in antioxidant capacity of tannat red wines during early maturation. *Journal of Food Engineering*, 69, 147-154.
- Es-Safi, N., Fulcrand, H., Cheynier, V. y Moutounet, M. (1999). Competition between (+)-catechin and (-)-epicatechin in acetaldehyde-induced polymerization of flavanols. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 2088-2095.
- Es-Safi, N., Cheynier, F. V. y Moutounet, M. (2000). Study of the reactions between (+) catechin and furfural derivatives in the presence or absence of anthocyanins and their implication in food color change. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48, 5946-5954.
- Es-Safi, N. y Cheynier, V. (2004). Flavanols and anthocyanins as potent compounds in the formation of new pigments during storage and ageing of red wine. En: *Red wine color. Revealing the mysteries. ACS Symposium Series 886* (editado por A. Waterhouse y J. A. Kennedy). Pp.143-159. Washington: American Chemical Society.

- Fehér, J., Lengyel, G. y Lugasi, A. (2007). The cultural history of wine-theoretical background to wine therapy. *Central European Journal of Medicine*, 2, 379-391.
- Fernández de Simón, B., Cadahía, E., Conde, E. y García-Vallejo, M. C. (1996). Low molecular weight phenolic compounds in Spanish oak woods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 1507-1511.
- Fernández de Simón, B., Cadahía, E., Conde, E. y García-Vallejo, M. C. (1999). Evolution of phenolic compounds of Spanish oak wood during natural seasoning. First results. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1687-1694.
- Fernández de Simón, B., Cadahía, E. y Jalocho, J. (2003). Volatile compounds in a Spanish red wine aged in barrels made of Spanish, French and American oak wood. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 7671-7678.
- Fernández de Simón, B., Cadahia, E., Hernández, T. y Estrella, I. (2006). Evolution of oak-related volatile compounds in a Spanish red wine during 2 years bottled, after ageing in barrels made of Spanish, French and American oak wood. *Analytica Chimica Acta*, 563, 198-203.
- Fernández de Simón, B., Cadahia, E., del Alamo, M. y Nevares, I. (2010). Effect of size, seasoning and toasting in the volatile compounds in toasted oak wood and in a red wine treated with them. *Analytica Chimica Acta*, 660, 211-220.
- Fernández-Pachón, M. S., Villaño, D., García-Parrilla, M. C. y Troncoso, A. M. (2004). Antioxidant activity of wines and relation with their polyphenolic composition. *Analytica Chimica Acta*, 513, 113-118.

- Feuillat, F., Moio, L., Guichard, E., Marinov, M., Fournier, N. y Puech, J. L. (1997). Variation in the concentration of ellagitannins and *cis*- and *trans*- β -methyl- γ -octalactone extracted from oak wood (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* Libl.) under model wine cask conditions. *American Journal of Enology and Viticulture*, 48, 509-515.
- Feuillat, F., Keller, R., Masson, G. y Puech, J. L. (1998). Œnologie: Fondements scientifiques et technologiques. En: *Bois de chêne*. (editado por L.Claude Flancy). Pp.1002-1027. París.
- Feuillat, F., Naudin, R. y Peyron, D. (2000). La crianza de los vinos en madera: experimentaciones en Bourgogne. *Fundamentos de Enología*, 626-640.
- Fontoin, H., Saucier, C., Teissedre, P. L. y Glories, Y. (2008). Effect of pH, ethanol and acidity on astringency and bitterness of grape seed tannin oligomers in model wine solution. *Food Quality and Preference*, 19, 286-291.
- Francia-Aricha, E. M., Guerra, M. T., Rivas-Gonzalo, J. C. y Santos-Buelga, C. (1997). New anthocyanin pigments formed after condensation with flavonols. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 45, 2262-2266.
- Frangipane, M. T., Santis, D. D. y Ceccarelli, A. (2007). Influence of oak woods of different geographical origins on quality of wines aged in barriques and using oak chips. *Food Chemistry*, 103, 46-54.
- Fulcrand, H., Doco, T., Es-Safi, N., Cheynier, V. y Moutounet, M. (1996). Study of the acetaldehyde induced polymerisation of flavan-3-ols by liquid chromatography-ion spray mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, 752, 85-91.

- Fulcrand, H., Dueñas, M., Salas, E. y Cheynier, V. (2006). Phenolic reactions during winemaking and ageing. *American Journal of Enology and Viticulture*, 57, 289-297.
- Gambutì, A., Rinaldi, A., Pessina, R. y Moio, L. (2006). Evaluation of aglianico grape skin and seed polyphenol astringency by SDS-PAGE electrophoresis of salivary proteins after the binding reaction. *Food Chemistry*, 97, 614-620.
- Gao, L., Girard, B., Mazza, G. y Reynolds, A. G. (1997). Changes in anthocyanins and color characteristics of Pinot Noir wines during vinification processes. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 45, 2003-2008.
- García-Barceló, J. (1990). Técnicas analíticas para vinos (editado por GAB). Pp. 120. Barcelona.
- García-Puente Rivas, E., Alcalde-Eon, C., Santos-Buelga, C., Rivas-Gonzalo, J. C. y Escribano-Bailon, M. T. (2006). Behaviour and characterization of the colour during red wine making and maturation. *Analytica Chimica Acta*, 563, 215-222.
- Garde-Cerdán, T., Rodríguez-Mozaz, S. y Ancín-Azpilicueta, C. (2002a). Volatile composition of aged wine in used barrels of French oak and of American oak. *Food Research International*, 35, 603-610.
- Garde-Cerdán, T., Torrea-Goñi, D. y Ancín-Azpilicueta, C. (2002b). Changes in the concentration of volatile oak compounds and esters in red wines stored for 18 months in re-used French oak barrels. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 8, 140-145.
- Garde-Cerdán, T., Torrea-Goñi, D. y Ancín-Azpilicueta, C. (2004). Accumulation of volatile compounds during ageing of two red wines with different composition. *Journal of Food Engineering*, 65, 349-356.

- Glabasnia, A. y Hofmann, T. (2006). Sensory-directed identification of taste-active ellagitannins in American (*Quercus alba* L.) and European oak wood (*Quercus robur* L.) and quantitative analysis in bourbon whiskey and oak-matured red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 3380-3390.
- Gómez-Cordobés, C., del Álamo-Sanza, M. y Bernal-Yagüe, J.L. (2001). Envejecimiento de un vino tinto de Ribera del Duero: variaciones de los monosacáridos, familias fenólicas y color debidas al tipo de roble y tonelería de procedencia. *Viticultura y Enología Profesional*; 72, 36-43.
- Gómez-Plaza, E., Pérez-Prieto, L. J., Fernández-Fernández, J. I. y López-Roca, J. M. (2004). The effect of successive uses of oak barrels on the extraction of oak-related volatile compounds from wine. *International Journal of Food Science and Technology*, 39, 1069-1078.
- Gómez-Plaza, E., Miñano, A. y López-Roca, J. M. (2006). Comparison of chromatic properties, stability and antioxidant capacity of anthocyanin-based aqueous extracts from grape pomace obtained from different vinification methods. *Food Chemistry*, 97, 87-94.
- Grimaldi, A., Bartwsky, E. y Jiranek, V. (2009). A survey of glycosidase activities of commercial wine strains of *Oenococcus oeni*. *International Journal of Food Microbiology*, 105, 233-244.
- Guichard, E., Fournier, N., Masson, G. y Puech, J. L. (1995). Stereoisomers of β -methyl- γ -octalactone. I. Quantification in brandies as a function of wood origin and treatment of the barrels. *American Journal of Enology and Viticulture*, 46, 419-423.
- Gutierrez, T., Ingram, L. O. y Preston, J. F. (2006). Purification and characterization of a furfural reductase (FFR) from *Escherichia*

- coli* strain LYO1—An enzyme important in the detoxification of furfural during ethanol production. *Journal of Biotechnology*, 121, 154-164.
- Hagymasi, K., Blazovics, A., Feher, J., Lugasi, A., Kristo, S. T. y Dery, A. (2000). The in vitro effect of dandelions antioxidants on microsomal lipid peroxidation. *Phytotherapy Research*, 2000, 43-44.
- Hale, M. D., McCafferty, K., Larmie, E., Newton, J. y Swan, J. S. (1999). The influence of oak seasoning and toasting parameters on the composition and quality of wine. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 495-502.
- Harbertson, J. F., Kennedy, J. A. y Adams, D. O. (2002). Tannin in skins and seeds of Cabernet sauvignon, Syrah and Pinot noir berries during ripening. *American Journal of Enology and Viticulture*, 53, 54-59.
- Hernández, T., Cadahía, I., Dueñas, M., Fernández de Simón, B. y Cadahía, E. (2007). Influence of wood origin in the polyphenolic composition of a Spanish red wine ageing in bottle, after storage in barrels of Spanish, French and American oak wood. *European Food Research and Technology*, 224, 695-705.
- Holscher, W., Vitzhum, O. G. y Steinhart, H. (1990). Identification and sensorial evaluation of aroma-impact compounds in roasted Columbia Coffee. *Café, Cacao Thé*, 34, 205-212.
- Jiménez-Moreno, N. y Ancín-Azpilicueta, C. (2007). Binding of oak volatile compounds by wine lees during simulation of wine ageing. *LWT-Food Science and Technology*, 40, 619-624.
- Jordao, A. M., Ricadrdo da Silva, J. M., Laureano, O., Adams, A., Demyttenaere, J., Verhé, R. y De-Kimpe, N. (2006). Volatile composition analysis by solid-phase microextraction applied to oak wood used in cooperrage (*Quercus pyrenaica* and *Quercus*

- petraea*):effect of botanical species and toasting process. *Journal of Wood Science*, 52, 514-521.
- Jurd, L. (1967). Anthocyanidins and related compounds-XI. Catechin-Flavaliium salt condensation reactions. *Tetrahedron*, 23, 1057-1064.
- Landrault, N., Poucheret, P., Ravel, P., Gasc, F., Cros, G. y Teissedre, P. L. (2001). Antioxidant capacities and phenolics levels of French wines from different varieties and vintages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 3341-3348.
- Larrauri, J. A., Sánchez-Moreno, C., Rupérez, P. y Saura-Calixto, F. (1999). Free radical scavenging capacity in the ageing of selected red Spanish wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 1603-1606.
- Larroy, C., Fernández, M. R., González, E., Parés, X. y Biosca, J. A. (2002). Characteriztion of the *Saccharomyces cerevisiae* YMR318C (ADH6) gene product as a broad specificity NADPH-dependent alcohol dehydrogenase: relevance in aldehyde reduction. *Biochemical Journal*, 361, 163-172.
- Le-Corre, L., Chalabi, N., Delort, L., Bignon, Y. J. y Bernard-Gallo, D. J. (2005). Resveratrol and breast cancer chemoprevention: Molecular mecanism. *Molecular Nutrition y Food Research*, 49, 462-471.
- Lee, J., Kennedy, J. A., Devlin, C., Redhead, M. y Rennaker, C. (2008). Effect of early seed removal during fermentation on proanthocyanidin extraction in red wine: A commercial production example. *Food Chemistry*, 107, 1270-1273.
- Levengood, J. y Boulton, R. (2004). The variation in the color due to copigmentation in young Cabernet Sauvignon wines. En: *Red wine color. Revealing the mysteries*. Pp, 35-52. Washington DC: American Chemical Society.

- Li, H., Wang, X., Li, Y., Li, P. y Wang, H. (2009). Polyphenolic compounds and antioxidant properties of selected China wines. *Food Chemistry*, 112, 454-460.
- Liao, H., Cal, Y. y Haslam, E. (1992). Polyphenols interactions. Anthocyanins: copigmentation and colour changes in young red wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 59, 299-305.
- Liu, S. Q. y Pilone, G. J. (2000). An overview of formation and roles of acetaldehyde in winemaking with emphasis on microbiological implications. *International Journal of Food Science and Technology*, 35, 49-61.
- Liu, Z. L. y Moon, J. (2009). A novel NADPH-dependent aldehyde reductase gene from *Saccharomyces cerevisiae* NRRL Y-12632 involved in the detoxification of aldehyde inhibitors derived from lignocellulosic biomass conversion. *Gene*, 446, 1-10.
- Maga, J. A. (1989). Formation and extraction of *cis* and *trans* β -methyl- γ -octalactone from *Quercus alba*. En: *Distilled beverages flavour: Recent Developments* (editado por J.R.Piggott y A. Paterson). Pp.171-176. Horwood: Chichester, UK.
- Marco, J., Artajona, J., Larrechi, M. S. y Rius, F. X. (1994). Relationship between geographical origin and chemical composition of wood for oak barrels. *American Journal of Enology and Viticulture*, 45, 192-200.
- Marsal, F. y Sarre, Ch. (1987). Étude par chromatographie en phase gazeuse de substances volatiles issues du bois de chêne. (Gas chromatography study of volatile compounds from oak wood.). *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 21, 71-80.
- Masson, G., Guichard, E., Fournier, N. y Puech, J. L. (1995a). Stereoisomers of β -methyl- γ -octalactone. II. Contents in the wood of French (*Quercus robur* and *Quercus petraea*) and

- American (*Quercus alba*) oaks. *American Journal of Enology and Viticulture*, 46, 424-428.
- Masson, G., Moutounet, M. y Puech, J. L. (1995b). Ellagitannin content of oak wood as a function of species and of sampling position in the tree. *American Journal of Enology and Viticulture*, 46, 262-268.
- Masson, G., Puech, J. L. y Moutounet, M. (1996). Composition chimique du bois de chêne de tonnellerie. *Bulletin de L'O.I.V.*, 635-657.
- Masson, E., Baumes, R., Moutounet, M. y Puech, J. L. (2000). The effect of kiln-drying on the levels of ellagitannins and volatile compounds of European oak (*Quercus petraea* Liebl.) stave wood. *American Journal of Enology and Viticulture*, 51, 201-214.
- Mateus, N., De Pascual-Teresa, S., Rivas-Gonzalo, J. C., Santos-Buelga, C. y De-Freitas, V. (2002a). Structural diversity of anthocyanin-derived pigments in port wines. *Food Chemistry*, 76, 335-342.
- Mateus, N., Silva, A., Santos-Buelga, C., Rivas-Gonzalo, J. C. y De-Freitas, V. (2002b). Identification of anthocyanin-flavanol pigments in red wines by NMR and mass spectrometry. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50, 2110-2116.
- Miller, D. P., Howell, G. S., Michaelis, C. S. y Dickmann, D. I. (1992). The content of phenolic acid and aldehyde flavor components of white oak as affected by site and species. *American Journal of Enology and Viticulture*, 43, 333-338.
- Morata, A., Gómez-Cordobés, C., Colomo, B. y Suárez, J. A. (2003). Pyruvic acid and acetaldehyde by different strains of *Saccharomyces cerevisiae*: relationship with vitisin A and B formation in red wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 7402-7409.

- Moreno, J. A., Zea, L., Moyano, L. y Medina, M. (2005). Aroma compounds as markers of the changes in sherry wines subjected to biological ageing. *Food Control*, 16, 333-338.
- Moreno-Arribas, M., Gómez-Cordoves, C. y Martín-Álvarez, P. (2008). Evolution of red wine anthocyanins during malolactic fermentation, postfermentative treatments and ageing with lees. *Food Chemistry*, 109, 149-158.
- Mosedale, J. R. y Ford, A. (1996). Variation of the flavour and extractives of European oak wood from two French forests. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 70, 273-287.
- Mosedale, J. R., Puech, J. L. y Feuillat, F. (1999). The influence on wine flavor of the oak species and natural variation of heartwood components. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 503-512.
- Noble, A. C., Arnold, R. A., Buechsenstein, J., Leach, E. J., Schmidt, J. O. y Stern, P. M. (1987). Modification of a standardized system of wine aroma terminology. *American Journal of Enology and Viticulture*, 38, 143-146.
- Official Methods of Analysis (AOAC, 1990) 15th Ed. Association of Official Analytical Chemists. Washington D.C.
- Olsen, E. B. (1994). Brettanomyces: Occurrence, flavor effects, and control. En: Twenty-third annual New York wine industry workshop. (editado por T. Henick-Kling). Pp. 96-101. Geneva, New York.
- Ortega-Heras, M., González-Sanjosé, M. L. y González-Huerta, C. (2007). Consideration of the influence of ageing process, type of wine and oenological classic parameters on the levels of wood volatile compounds present in red wines. *Food Chemistry*, 103, 1434-1448.

- Ortega-Heras, M., Rivero-Pérez, M. D., Pérez-Magariño, S., González-Huerta, C. y González-Sanjosé, M. L. (2008). Changes in the volatile composition of red wines during ageing in oak barrels due to microoxygenation treatment applied before malolactic fermentation. *European Food Research and Technology*, 226, 1485-1493.
- Ortega-Regules, A.; Romero-Cascales, I.; Ros-García, J.M.; López-Roca, J.M. y Gómez-Plaza, E. (2006). A first approach towards the relationship between grape skin cell wall composition and anthocyanin extractability. *Analytica Chimica Acta*, 563, 26-32.
- Pellegrini, N., Simonetti, P., Gardana, C., Brenna, O., Brighenti, F. y Pietta, P. (2000). Polyphenol content and total antioxidant activity of Vini Novelli (young red wines). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 732-735.
- Pellegrini, N., Visioli, F., Buratti, S. y Brighenti, F. (2001). Direct analysis of total antioxidant activity of olive oil and studies on the influence of heating. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 2532-2538.
- Pérez-Coello, M. S., Sanz, J. y Cabezudo, M. D. (1999). Determination of volatile compounds in hydroalcoholic extracts of French and American oak wood. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 162-165.
- Pérez-Magariño, S. y González-Sanjosé, M. L. (2006). Polyphenols and colour variability of red wines made from grapes harvested at different ripeness grade. *Food Chemistry*, 96, 197-208.
- Pérez-Prieto, L. J., López-Roca, J. M., Martínez-Cutillas, A., Pardo-Minguez, F. y Gómez-Plaza, E. (2002). Maturing wine in oak barrels. Effects of origin, volume, and age of the barrel on the wine volatile composition. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 3272-3276.

- Pérez-Prieto, L. J., López-Roca, J. M., Martínez-Cutillas, A., Pardo-Minguez, F. y Gómez-Plaza, E. (2003a). Extraction and formation dynamic of oak-related volatile compounds from different volume barrels to wine and their behavior during bottle storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 5444-5449.
- Pérez-Prieto, L. J., López-Roca, J. M. y Gómez-Plaza, E. (2003b). Multivariate statistical analysis for the classification of oak-aged wines based on their chromatic characteristics. *European Food Research and Technology*, 217, 512-516.
- Pérez-Prieto, L. J., de la Hera-Orts, M. L., López-Roca, J. M., Fernández-Fernández, J. I. y Gómez-Plaza, E. (2003c). Oak-matured wines: influence of the characteristics of the barrel on wine colour and sensory characteristics. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 83, 1445-1450.
- Pollnitz, A. P. (2000). The analysis of volatile wine components derived from oak products during winemaking and storage. *Ph. D. Thesis*. The University of Adelaide, Australia.
- Prida, A. y Puech, J. L. (2006). Influence of geographical origin and botanical species on the content of extractives in American, French, and East European oak woods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 8115-8126.
- Puech, J. L. (1981). Extraction and evolution of lignin products in armagnac matured in oak. *American Journal of Enology and Viticulture*, 32, 111-114.
- Puech, J. L. (1984). Characteristics of oak wood and biochemical aspects of Armagnac ageing. *American Journal of Enology and Viticulture*, 35, 77-81.
- Puech, J. L. (1987). Extraction of phenolic compounds from oak wood in model solutions and evolution of aromatic aldehydes in wine

- aged in oak barrels. *American Journal of Enology and Viticulture*, 38, 236-238.
- Ramírez-Ramírez, G., Lubbers, S., Charpentier, C., Feuillat, M., Voilley, A. y Chassagne, D. (2001). Aroma compound sorption by oak wood in a model wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 3893-3897.
- Rapp, A. y Versini, G. (1996). Guenchtige phenolische Verbindungen in wein. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 92, 42-48.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. y Rice-Evans, C. A. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26, 1231-1237.
- Reazin, G. H. (1981). Chemical mechanisms of whiskey maturation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 32, 283-289.
- Remy, S., Fulcrand, H., Labarde, B., Cheynier, V. y Moutounet, M. (2000). First confirmation in red wine of products resulting from direct anhocyanin-tanin reactions. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 745-751.
- Ren, W., Qiao, Z., Wang, H., Zhu, L. y Zhang, L. (2003). Flavonoids: Promising anticancer agents. *Medicinal Research Reviews*, 4, 519-534.
- Renaud, S. y Ruf, J. C. (1994). The French paradox: vegetables or wine. *Circulation*, 90, 3118-3119.
- Rentzsch, M., Schwarz, M., Winterhalter, P. y Hermosín-Gutierrez, I. (2007). Formation of hydroxyphenyl-pyranoanthocyanins in Grenache wines: precursor levels and evolution during ageing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 4883-4888.
- Revilla, I., González-Sanjosé, M. L. y Gómez-Cordobés, C. (1999). Chromatic modifications of aged red wines depending on ageing

- barrel type. *Food Science and Technology International*, 5, 177-181.
- Revilla, I. y González-Sanjosé, M. L. (2003). Compositional changes during the storage of red wines treated with pectolytic enzymes: low molecular-weight phenols and flavan-3-ol derivate levels. *Food Chemistry*, 80, 205-214.
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. y Dubourdieu, D. (1998). *Traité d'Oenologie.2. Chimie du vin. Stabilisation et traitements*. Dunod. Paris.
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. y Dubourdieu, D. (1999). Ageing red wines in vat and barrel: Phenomena occurring during ageing: vol 2. Handbook of enology. Pp, 129-186. Chichester: J. Wiley y Sons Ltd..
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. y Dubourdieu, D. (2001). Alcohols and other volatile compounds. En: *The chemistry of wine stabilization and treatments: vol. 2. Handbook of enology*. Pp, 41-54. Chichester: Wiley.
- Rivero-Pérez, M. D., González-Sanjosé, M. L., Ortega-Heras, M. y Muñiz, P. (2008a). Antioxidant potential of single-variety red wines aged in the barrel and in the bottle. *Food Chemistry*, 111, 957-964.
- Rivero-Pérez, M. D., González-Sanjosé, M. L., Muñiz, P. y Pérez-Magariño, S. (2008b). Antioxidant profile of red-single variety wines microoxygenated before malolactic fermentation. *Food Chemistry*, 111, 1004-1011.
- Rivero-Pérez, M. D., Muñiz, P. y González-Sanjosé, M. L. (2008c). Contribution of anthocyanin fraction to the antioxidant properties of wine. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 2815-2822.

- Rodríguez-Bencomo, J. J., Ortega-Heras, M., Pérez-Magariño, S., González-Huerta, C. y González-Sanjosé, M. L. (2008). Importance of chip selection and elaboration process on the aromatic composition of finished wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 5102-5111.
- Rodríguez-Rodríguez, P., López-Roca, J. M. y Gómez-Plaza, E. (2009a). Características físico-químicas que influyen en el perfil aromático de vinos con crianza D.O. Jumilla. X Congreso Nacional de Investigación Enológica. Ourense del 3 al 5 de junio de 2009. ISBN:978-84-8158-438-7. Pp: 519-522.
- Rodríguez-Rodríguez, P., Rabion, P., Ros-Berruezo, G. y Gómez-Plaza, E. (2009b). Does oak ageing improve the antioxidant activity of red wines? En: *Red wine and health* (editado por P.O'Byrne). Pp.323-338. NovaScience Publishers Inc., New York..
- Roessler, E. B., Warren, J. y Guymon, J. F. (1948). Significance in triangular taste tests. *Food Research*, 13, 503-505.
- Roginsky, V., De-Beer, D., Harbertson, J. F., Kilmartin, T. B. y Adams, D. O. (2006). The antioxidant activity of Californian red wines does not correlate with wine age. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 834-840.
- Rosseto, M., Vanzani, P., Mattivi, F., Lunelli, M., Scarpa, M. y Rigo, A. (2002). Synergistic antioxidant effect of catechin and malvidin-3-glucoside on free radical-initiated peroxidation of linoleic acid in micelles. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 408, 239-245.
- Ruiz, A., Hermosín-Gutiérrez, I., Mardones, C., Vergara, C., Herlitz, E., Vega, M., Dorau, C., Winterhalter, P. y Von Baer, D. (2010). Polyphenols and antioxidant activity of calafate (*Berberis microphylla*) fruits and other native berries from Southern Chile. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 6081-6089.

- Salas, E., Fulcrand, H., Meudec, E. y Cheynier, V. (2003). Reactions of anthocyanins and tannins in model solutions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 51, 7951-7961.
- Sánchez-Moreno, C., Cao, G., Ou, B. y Prior, R. L. (2003). Anthocyanin and proanthocyanin content in selected white and red wines. Oxygen radical absorbance capacity comparison with non-traditional wines obtained from high bush blueberry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 4889-4896.
- Santos-Buelga, C., Bravo-Haro, S. y Rivas-Gonzalo, J. C. (1995). Detection of compounds formed in the reaction between malvidin-3-monoglucoside and catechin in the presence of acetaldehyde. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, 1444-1449.
- Sarni, F., Moutounet, M., Puech, J. L. y Rabier, P. (1990). Effect of heat treatment of oak wood extractable compounds. *Holzforschung*, 44, 461-467.
- Sarni-Manchado, P., Cheynier, V. y Moutounet, M. (1997). Reaction of polyphenoloxidase generated caffeic o-quinones with malvidin-3-glucoside. *Phytochemistry*, 45, 1365-1369.
- Saucier, C., Bourgeois, G., Vitry, C., Didier, R. y Glories, Y. (1997a). Characterization of (+) catechin-acetaldehyde polymers: a model for colloidal state of wine polyphenols. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 45, 1045-1049.
- Saucier, C., Guerra, C., Pianet, I., Laguerre, M. y Glories, Y. (1997b). (+)Catechin-acetaldehyde condensation products in relation to wine-ageing. *Phytochemistry*, 46, 239-234.
- Saucier, C., Jourdes, M., Glories, Y. y Quideau, A. (2006). Extraction, detection, and quantification of flavano-ellagitannins and ethylvescalagin in a Bordeaux red wine aged in oak barrels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 7349-7354.

- Sauvageot, F. y Feuillat, F. (1999). The influence of oak wood (*Quercus robur* L., *Q. petraea* Liebl.) on the flavor of Burgundy Pinot noir. An examination of variation among individual trees. *American Journal of Enology and Viticulture*, 50, 447-455.
- Scalfi, L., Fogliano, V., Pentangelo, A., Graziani, G., Giordano, I. y Ritieni, A. (2000). Antioxidant activity and general fruit characteristics in different ecotypes of *Corbarini* small tomatoes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 1363-1366.
- Sefton, M. A., Francis, I. L., Pocock, K. F. y Williams, P. J. (1993a). The influence of natural seasoning on the concentrations of eugenol, vanillin, and *cis*- and *trans*- β -methyl- γ -octalactone extracted from French and American oak wood. *Sciences des Aliments*, 13, 629-643.
- Sefton, M. A., Spillman, P. J., Pocock, K. F., Francis, I. L. y Williams, P. J. (1993b). The influence of oak origin, seasoning, and other industry practices on the sensory characteristics and composition of oak extracts and barrel-aged white wines. *The Australian Grapegrower y Winemaker*, 355, 17-25.
- Simonetti, P., Pietta, P. y Testolin, G. (1997). Polyphenol content and total antioxidant potential of selected Italian wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 1152-1155.
- Simpson, R. F., Amon, J. M. y Daw, A. J. (1986). Off-flavour in wine caused by guaiacol. *Food Tecnology Australia*, 38, 31-33.
- Singleton, V. L. (1995). Maturation of wines and spirits: comparisons, facts and hypotheses. *American Journal of Enology and Viticulture*, 46, 98-115.
- Somers, T. C. y Evans, M. E. (1977). Spectral evolution of young red wines: anthocyanin equilibria, total phenolics, free and molecular SO₂, chemical age. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 28, 279-287.

- Spillman, P. J., Pocock, K. F., Gawel, R., y Sefton, M. A. (1995). The influences of oak, coopering heat and microbial activity on oak-derived wine aroma. En: 9th Australian Wine Industry Technical Conference. Pp. 66-77.
- Spillman, P. J., Pollnitz, A. P., Liacopoulos, D., Skouroumounis, G. K. y Sefton, M. A. (1997). Accumulation of vanillin during barrel-ageing of white, red and model wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 2584-2589.
- Spillman, P. J., Iland, P. G. y Sefton, M. A. (1998a). Accumulation of volatile oak compounds in a model wine stored in American and Limousin oak barrels. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 4, 67-73.
- Spillman, P. J., Pollnitz, A. P., Liacopoulos, D., Pardon, K. H. y Sefton, M. A. (1998b). Formation and degradation of furfuryl alcohol, 5-methylfurfuryl alcohol, vanillyl alcohol and their ethyl ethers in barrel-aged wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 657-663.
- Steinke, R. D. y Pulson, M. C. (1964). The production of steam-volatile phenols during the cooking and alcoholic fermentation of grain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 12, 381-387.
- Suárez, R., Suárez-Lepe, J. A., Morata, A. y Calderón, F. (2007). The production of ethylphenols in wine by yeasts of the genera *Brettanomyces* and *Dekkera*: A review. *Food Chemistry*, 102, 10-21.
- Taherzadeh, M. J., Gustafsson, L., Niklason, C. y Lidén, G. (1999). Conversion of furfural in aerobic and anaerobic batch fermentation of glucose by *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 87, 174-199.
- Timberlake, C. F. y Bridle, P. (1996). Interactions between anthocyanins, phenolic compounds, and acetaldehyde and their

- significance in red wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 27, 97-105.
- Towey, J. P. y Waterhouse, A. L. (1996a). Barrel-to-barrel variation of volatile oak extractives in barrel-fermented Chardonnay. *American Journal of Enology and Viticulture*, 47, 17-20.
- Towey, J. P. y Waterhouse, A. L. (1996b). The extraction of volatile compounds from french and american oak barrels in Chardonnay during three successive vintages. *American Journal of Enology and Viticulture*, 47, 163-172.
- Tressl, R. (1989). Formation of flavour compounds in roasted coffee. En: *Thermal generation of aromas. ACS Symposium Series* (editado por T.H.Parliament, R. J. Mc-Gorin y C. T. Ho). Pp. 285-301.
- Tunstall-Pedoe, H., Kuulasmaa, K., Amouyel, P., Arveiler, D., Rajakangas, A. M. y Pajak, A. (1994). Myocardial infarction and coronary deaths in the World Health Organization MONICA Project. Registration procedures, event rates, and case-fatality rates in 38 populations from 21 countries in four continents. *Circulation*, 90, 583-612.
- Villaño, D., Fernández-Pachón, M. S., Troncoso, A. M. y García-Parrilla, M. C. (2004). The antioxidant activity of wines determined by the ABTS^{•+} method: influence of sample dilution and time. *Talanta*, 64, 501-509.
- Villaño, D., Fernández-Pachón, M. S., Troncoso, A. M. y García-Parrilla, M. C. (2006). Influence of enological practices on the antioxidant activity of wines. *Food Chemistry*, 95, 394-404.
- Villiers, A., Vanhoenacker, G., Majek, P. y Sandra, P. (2004). Determination of anthocyanins in wine by direct injection liquid chromatography-diode array detection-mass spectrometry and

- classification of wines using discriminant analysis. *Journal of Chromatography*, 1054, 195-204.
- Vivar-Quintana, A., Santos-Buelga, C. y Rivas-Gonzalo, J. C. (2002). Anthocyanin derived pigments and colour of red wines. *Analytica Chimica Acta*, 458, 147-155.
- Vivas, N. (1991). Le sechage naturel du bois de chêne destiné a la fabrication de barriques. Compté rendu d'activité de recherche. *Thèse*. Université de Bordeaux II. Bordeaux.
- Vivas, N., Glories, Y., Lagune, L., Saulier, C. y Augustin, M. (1994). Estimation du degre de polimerisation des procyanidines du raisin et du vin par les methodes au p-dimethylaminocinnamaldehyde. *Journal International des Sciences de Vigne et Vin*, 28, 319-336.
- Vivas, N. y Glories, Y. (1996). Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during ageing. *American Journal of Enology and Viticulture*, 47, 103-107.
- Vivas, N. (1998a). Le point sur la qualité et la classification des chênes américains. *IV Colloque des Sciences et Techniques de la Tonellerie*, 4, 17-27.
- Vivas, N. (1998b). Physical and chemical aspects of oak wood air drying. *Wine Industry Journal*, 13, 53-60.
- Vivas, N. (1999). Influencia de la duración de utilización de las barricas sobre sus aportaciones a los vinos. En: *Tecnología de la elaboración de vinos tintos e innovaciones en la estabilización de los vinos*. Pp. 6-24. Firavi.
- Ward, A., Hale, M. D. y Cardias-Williams, F. C. (1998). The isolation of fungi from air and kiln drying oak wood used for the maturation of alcoholic beverages. *Holzforschung*, 52, 359-364.

- Waterhouse, A. L. y Towey, J. P. (1994). Oak lactone isomer ration distinguishes between wine fermented in american and french oak barrels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 1971-1974.
- Weeks, S. y Sefton, M. A. (1999). Analysis of oak-derived wine flavours. *Wine Industry Journal*, 14, 42-43.
- Wilkinson, K. L., Elsey, G. M., Prager, R. H., TanaKac, T. y Sefton, M. A. (2004). Precursors to oak lactone. Part 2: Synthesis, separation and cleavage of several α -glucopyranosides of 3-methyl-4-hydroxyoctanoic acid. *Tetrahedron*, 60, 6091-6100.
- Yamaguchi, F., Yoshimura, Y., Nakazawa, H. y Ariga, T. (1999). Free radical scavenging activity of grape seed extract and antioxidants by electron spin resonance spectrometry in an $H_2O_2/NaOH/DMSO$ system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 2544-2548.
- Zamora, F. (1999). La madera de roble y su incidencia sobre las características organolépticas de los vinos de crianza. En: *La estabilidad del color en los vinos tintos nuevos*. Pp. 9-36. Ed. Ayuntamiento de Haro, Haro.
- Zamora, F. (2003a). El concepto de grano en tonelería; un criterio para clasificar el roble. *Enólogos*, 24, 24-28.
- Zamora, F. (2003b). *Elaboración y crianza del vino tinto: Aspectos científicos y prácticos*. Pp. 67-68. Madrid: AMV.
- Zimman, A. y Waterhouse, A. L. (2004). Incorporation of malvidine-3-glucoside into high molecular weight polyphenols during fermentation and wine ageing. *American Journal of Enology and Viticulture*, 55, 139-146.

