



**Departamento de Ingeniería Química y T.F.
Universidad de la Laguna**

***A Envejecimiento de vino tinto de la D.O. Tacoronte-Acentejo:
influencia de la madera de roble y de las condiciones de vinificación
en la evolución de parámetros físico-químicos de interés enológico y
su impacto sensorial.***

Memoria

que para optar al grado de Doctora
en Ciencias Químicas presenta
Dña. Marta Pomar García

Diciembre, 1997

D. Luis Antonio González Mendoza, Profesor Titular de Universidad y D. Federico Díaz Rodríguez, Catedrático de Universidad, ambos del Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica de la Universidad de la Laguna,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria titulada:

AENVEJECIMIENTO DE VINO TINTO DE LA D.O. TACORONTE-ACENTEJO: INFLUENCIA DE LA MADERA DE ROBLE Y DE LAS CONDICIONES DE VINIFICACIÓN EN LA EVOLUCIÓN DE PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DE INTERÉS ENOLÓGICO Y SU IMPACTO ORGANOLÉPTICO.@

ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica de la Universidad de la Laguna por Dña. Marta Pomar García, autorizando su presentación.

Y para que así conste, firmamos este certificado en la Laguna a 31 de Octubre de 1997.

Fdo. Prof. Luis Antonio González Mendoza

Fdo. Prof. Federico Díaz Rodríguez

Quiero expresar mi gratitud en primer lugar a D. Luis Antonio González Mendoza por sus consejos y dedicación, así como a todos los compañeros del Departamento de Ingeniería Química y T.F. por su apoyo y paciencia.

Gracias también a Bodegas Insulares S.A., a su director técnico D. Felipe Blanco Pinilla y, en general, a todo el personal que en ella ha contribuido en la elaboración y envejecimiento de los vinos del presente estudio; al Instituto Canario de Investigaciones Agrarias (ICIA) y a su director D. Manuel Fernández Galván por permitirme la realización de algunos parámetros analíticos en sus dependencias y, en particular, a los compañeros de la sección de vinos del Laboratorio Agrario por su amistad y ayuda desinteresada.

Mi más sincero agradecimiento a la Estación de Viticultura y Enología de Navarra (EVENA) y, en particular, a D. Julián Suberviola Ripa por la contribución al sensorial de los vinos durante tres años sin apenas conocernos, así como a D. Óscar Santos de la Vinoteca de la Laguna, que de forma totalmente desinteresada y gratuita, ha hecho posible que las muestras llegaran a Navarra en perfecto estado.

Por último, quiero agradecer a las entidades financiadoras de este trabajo, el Cabildo Insular de Tenerife y la Consejería de Educación, Cultura y Deportes del Gobierno de Canarias y además a D. José Luis Savoie y D. José Miguel Porcell, que desde el Cabildo siempre han depositado su confianza en este estudio de envejecimiento.

A mi madre

A Fernando

INDICE**CAPÍTULO I****1. INTRODUCCIÓN***1.1. El roble*

1.1.1. La materia prima

1.1.2. Factores que influyen sobre su calidad

1.1.3. Composición bruta y compuestos extraíbles

1.2. La barrica

1.2.1. Proceso de fabricación

1.2.1.1. El cortado

1.2.1.2. El secado

1.2.1.3. El tostado

1.2.2. Modificaciones físico-químicas en el vino durante el contacto con la madera

1.2.2.1. Relación de tamaño y edad de la barrica

1.2.2.2. Extracción de componentes de la madera

1.2.2.3. Evaporación

1.2.2.4. Oxidación

1.2.2.4.1. Formación de etanal

1.2.2.4.2. Evolución de ésteres

1.2.2.4.3. Evolución de polifenoles

1.2.3. Efecto sensorial en el vino durante el contacto con la madera

1.3. El tapón

1.3.1. Estructura y propiedades del corcho

1.3.2. Proceso de fabricación

1.3.3. Factores que influyen en la calidad

1.4. La botella

- 1.4.1. El vidrio: naturaleza y composición.
- 1.4.2. Proceso de fabricación
- 1.4.3. Factores que influyen en el vino
- 1.4.4. Modificaciones físico-químicas en el vino durante su estancia en botella
- 1.4.5. Efecto sensorial en el vino durante su estancia en botella
- 1.5. Envejecimiento del vino*
 - 1.5.1. Legislación
 - 1.5.2. Elaboración de vinos de crianza
 - 1.5.3. Principales parámetros físico-químicos
 - 1.5.4. Análisis organoléptico
- 1.6. La comarca Tacoronte-Acentejo*
 - 1.6.1. Ecosistema de la viña
 - 1.6.2. Las variedades de vid
 - 1.6.3. Los vinos

CAPÍTULO II

2. OBJETIVOS

CAPÍTULO III

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Material

3.1.1. Bodegas Insulares S.A.

3.1.2. Vinos

3.2. Métodos

3.2.1. Análisis físico-químicos

3.2.2. Análisis organoléptico

3.2.3. Tratamiento de datos

CAPÍTULO IV**4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

4.1. Viabilidad y optimización del proceso de envejecimiento de los vinos tintos de la comarca Tacoronte-Acentejo

4.2. Estudio e interpretación del proceso de envejecimiento de los vinos tintos de la comarca Tacoronte-Acentejo

4.2.1. Comparación de añadas

4.2.2. Estudio estadístico de las añadas

4.2.3. Evolución de parámetros físico-químicos

4.2.4. Estudio estadístico de los parámetros físico-químicos

4.2.5. Evolución de los atributos sensoriales

4.2.6. Análisis estadístico de las características sensoriales

4.2.7. Interrelaciones estadísticas entre los atributos sensoriales y los parámetros físico-químicos

CAPÍTULO V**5. CONCLUSIONES****CAPÍTULO VI****6. BIBLIOGRAFÍA****ANEXO**

1. Introducción

- 1.1. El roble
 - 1.1.1. La materia prima
 - 1.1.2. Factores que influyen sobre su calidad
 - 1.1.3. Composición bruta y compuestos extraíbles
 - 1.2. La barrica
 - 1.2.1. Proceso de fabricación
 - 1.2.1.1. El cortado
 - 1.2.1.2. El secado
 - 1.2.1.3. El tostado
 - 1.2.2. Modificaciones físico-químicas en el vino durante el contacto con la madera
 - 1.2.2.1. Relación de tamaño y edad de la barrica
 - 1.2.2.2. Extracción de componentes de la madera
 - 1.2.2.3. Evaporación
 - 1.2.2.4. Oxidación
 - 1.2.2.4.1. Formación de etanal
 - 1.2.2.4.2. Evolución de ésteres
 - 1.2.2.4.3. Evolución de polifenoles
 - 1.2.3. Efecto sensorial en el vino durante el contacto con la madera
 - 1.3. El tapón
 - 1.3.1. Estructura y propiedades del corcho
 - 1.3.2. Proceso de fabricación
 - 1.3.3. Factores que influyen en la calidad
 - 1.4. La botella
 - 1.4.1. El vidrio: naturaleza y composición.
 - 1.4.2. Proceso de fabricación
 - 1.4.3. Factores que influyen en el vino
 - 1.4.4. Modificaciones físico-químicas en el vino durante su estancia en botella
 - 1.4.5. Efecto sensorial en el vino durante su estancia en botella
 - 1.5. Envejecimiento del vino
 - 1.5.1. Legislación
 - 1.5.2. Elaboración de vinos de crianza
 - 1.5.3. Principales parámetros físico-químicos
 - 1.5.4. Análisis organoléptico
 - 1.6. La comarca Tacoronte-Acentejo
 - 1.6.1. Ecosistema de la viña
 - 1.6.2. Las variedades de vid
 - 1.6.3. Los vinos
-

1. INTRODUCCIÓN

Después de las tinajas, la madera ha sido el material más utilizado para la conservación del vino. No se trata de un material inerte sino que modifica hasta tal punto las características del vino, que se puede hablar de una verdadera crianza y no tan solo de una simple conservación.

Crianza, envejecimiento, reserva, añejamiento, etc., son conceptos muchas veces imprecisos que varían de significado según las regiones y los mercados.

La tonelería ha hecho uso a lo largo de su historia de muchos tipos de madera. Actualmente, sin embargo, se coincide en señalar al roble como la madera más noble para la construcción de toneles.

El roble aporta sus características gustativas, olfativas y de color, que se armonizan perfectamente con el afrutado del vino joven. Pero la crianza en barricas tiene más aspectos positivos:

- Estabilización físico-química mediante la eliminación de coloides y de

Introducción

compuestos cristalinos (bitartratos, tartratos de calcio).

- Estabilización microbiana mediante la eliminación o inhibición de levaduras y bacterias que ya son inútiles.
- Mejora de caracteres organolépticos

La elección del vino que se tiene que destinar a la crianza debe realizarse desde la elaboración, con selección de uvas, variedades, etc. En líneas generales, un vino es más propicio a la crianza cuanto más alto es su contenido inicial en antocianos y taninos. Mayor resistencia a oxidaciones desde el punto de vista organoléptico. También la concentración de polifenoles y acidez elevados son, en general, un factor de longevidad del vino.

En el transcurso del proceso de envejecimiento, la barrica somete al vino a tres efectos principalmente:

- 1) Una oxidación prolongada durante todo el añejamiento, en la que el oxígeno difunde desde el exterior a través de los poros de la madera hacia el vino. Algunos autores sostienen que esta difusión es mínima y que el mayor aporte de oxígeno se produce al abrir la barrica para el relleno. Este fenómeno dependerá principalmente de la clase de roble utilizado en la barrica y del tipo de cortado de la madera.
- 2) La evaporación de etanol y agua del vino hacia el exterior, en contrarriorrente a la difusión de oxígeno. La proporción etanol/agua evaporada depende de la temperatura y humedad relativa exterior, de manera que una mayor temperatura ambiental favorece la evaporación de agua, mientras que una humedad relativa alta favorece la del etanol. Esta difusión hacia el exterior

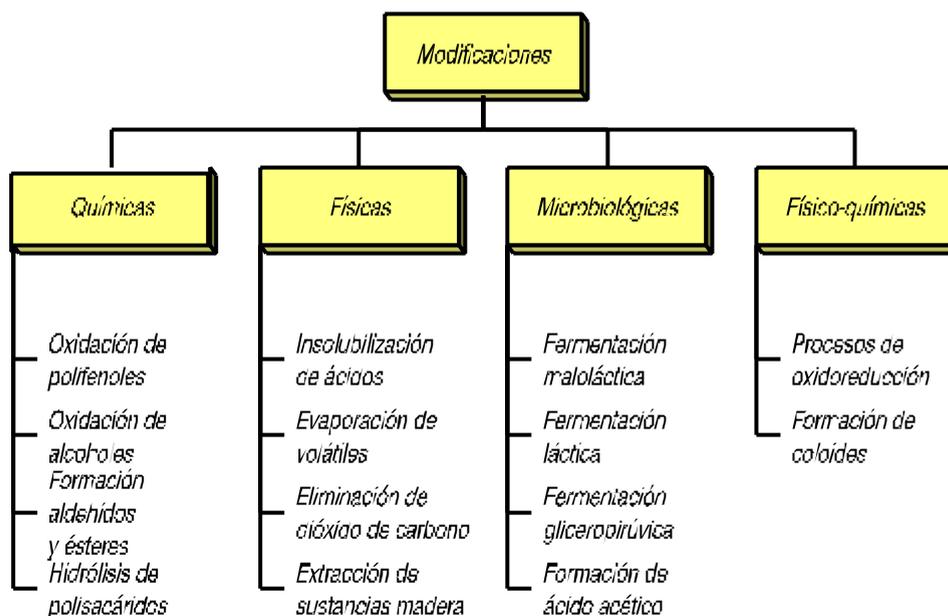
dependerá, una vez más, del tipo de roble y además del modo de aserrado de las piezas de roble.

3) La cesión al vino de sustancias contenidas en la madera de roble. La clase de sustancias que se extraigan dependerá del tipo de secado y quemado al que se haya sometido a la madera; mientras que la cantidad de sustancias extraídas dependerá del pH y la graduación alcohólica del vino contenido en la barrica. Muchas son las sustancias extraídas por el vino, provenientes del roble, pero gran cantidad de ellas no se extraen en cantidades suficientes para ser percibidas por el olfato humano. En todo caso, el análisis sensorial por interrelaciones estadísticas indica que los atributos a vainilla, roble, madera, coco, medicinal, tostado, ahumado y especiado, son factores del sabor relacionados con la maduración de las bebidas en barricas de roble.

La edad de la barrica influirá decisivamente en estos tres factores, ya que, por extinción de la madera en sustancias extraíbles, se producirá una menor cesión al vino a medida que aumenta el número de llenados. Además, se reducirá tanto la acción del oxígeno como la evaporación, por obstrucción de los poros de la madera, no solo en el interior de la barrica, sino exteriormente, por incrustación de polvo y suciedad.

La acción de estos tres fenómenos (oxidación, evaporación y cesión) sobre el vino causarán una serie de transformaciones en él (Figura 1.1), que aportarán el bouquet definitivo durante el envejecimiento en barrica.

Por un lado, se producen modificaciones de tipo químico como la oxidación de polifenoles, dando lugar a moléculas mayores por polimerización, que aportan suavidad al vino y una estabilización del color. La oxidación también de alcoholes a



aldehídos y de estos a ácidos, como por ejemplo de etanol a etanal y de éste a ácido acético. La formación de aldehídos y de ésteres; en el caso de los primeros puede producirse una contribución organoléptica, como, por ejemplo, la vainillina formada a partir del ácido vainílico, mientras que los ésteres no parecen tener gran influencia sensorial salvo el acetato de etilo. Tiene lugar, también, la hidrólisis de polisacáridos que provocará un aumento en la proporción de azúcares reductores en el vino, aunque de forma poco acusada.

Entre las transformaciones de tipo físico que se producen durante la crianza de vino cabe destacar la insolubilización de ácidos, como el bitartrato potásico, hasta precipitación. La evaporación de sustancias volátiles, como los aromas primarios que se van perdiendo a lo largo del envejecimiento, en favor del bouquet aportado por el roble. También evaporación, como ya se dijo, de etanol y agua que producirá una

disminución o un aumento de la graduación alcohólica, según sea el componente que difunda en mayor medida hacia el exterior, así como una concentración de otros componentes del vino. Además, habrá eliminación de CO₂ formado en la fermentación, que se va perdiendo a lo largo del tiempo. Por otro lado, se producirá la extracción de sustancias contenidas en la madera de roble, que darán las propiedades sensoriales finales al vino.

La fermentación maloláctica, en la que el ácido málico pierde anhídrido carbónico para dar ácido láctico, es una de las modificaciones biológicas positivas, aportando menor dureza en boca al vino tinto. La fermentación láctica o picado láctico, la formación de ácido acético a partir de Acetobácter y otras alteraciones bacterianas, pueden ser ocasionadas por malas prácticas bodegueras.

Finalmente, las variaciones físico-químicas que se producen en el vino añejado se deben, principalmente a procesos redox en los que participan especialmente los metales hierro y cobre como catalizadores y a la formación de coloides, sobre todo de materia colorante por mediación del etanal, que ocasionarán turbidez en el vino y posterior precipitación.

Similares modificaciones, excepto las de evaporación y de extracción, se producirán en el vino durante su estancia en botella, aunque ralentizadas, de forma mucho más lenta.

Estas transformaciones variarán según el tipo de vino, su grado alcohólico, la aireación, las características del roble, su edad y la relación superficie/volumen de la bodega, entre otros. Dichas características quedan definidas, a su vez, por el origen de la madera, por su secado y por la técnica utilizada en la fabricación de la bodega.

Introducción

No existen reglas fijas a la hora de definir el tipo de barrica que mejor conviene a un vino determinado. Tan solo después de numerosas catas comparativas de un mismo vino en robles de distintos orígenes, el enólogo podrá decidir que tipo de fabricación se adaptará mejor a sus vinos.

Se debe averiguar posteriormente cual es el tiempo de permanencia en barrica más adecuado, de forma que se respeten las características del vino, sin que la madera enmascare el afrutado. Los vinos han de ser catados regularmente para conseguir este punto óptimo de crianza.

Desgraciadamente, la conservación en barrica presenta peligros y dificultades que sólo un estricto control de calidad puede solventar. Se trata de riesgos de contaminación microbiana, incrementos de acidez volátil, aparición de malos gustos, etc.

La crianza en barrica es ciertamente un complemento indispensable de la tipicidad y carácter de los grandes vinos.

1.1. El roble

A lo largo de la historia han sido diferentes los tipos de maderas empleadas en la fabricación de barricas y toneles. Se han utilizado, además del roble, maderas de pino, castaño, abeto, cerezo, fresno, haya, etc. Sin embargo, las características particulares que concurren en la madera de roble, de cesión adecuada de componentes tánicos y aromas característicos, junto al justo aporte de oxígeno a través de sus poros, necesario para realizarse de forma correcta el proceso oxidativo, han hecho de ésta, el material adecuado para la construcción de recipientes destinados a la conservación y envejecimiento de los vinos de crianza (Singleton, 1974; Glories, 1987).

Si observamos el corte de los troncos podremos apreciar una diferenciación clara entre el roble y las otras maderas. El roble presenta una estructura definida por radios medulares que rompen los anillos anuales, mientras que olmo, castaño y cerezo parecen a nivel vascular más compactas, pero carecen de los radios medulares. Tiene, además, algunas otras características que lo hacen el más adecuado como contenedor de líquidos: anchos radios multiserie, tilosas, resistente, no quebradizo,...

A partir de estas consideraciones, se puede derivar que se eligió el roble por las siguientes consideraciones:

- Radios medulares que dan dureza a la estructura e impermeabilidad.

- Resistencia al desarrollo microbiano.
- Cesión de un gusto que no se consideró negativo.

1.1.1. Materia prima

La silvicultura señala que el roble es una de las 250 especies del género *Quercus*, en el que se distinguen dos subgéneros: el *cyclobalanopsis* y el *euquercus*. Este último agrupa seis secciones, siendo la *lepidobalanus* la más importante para la tonelería (Tabla 1.1).

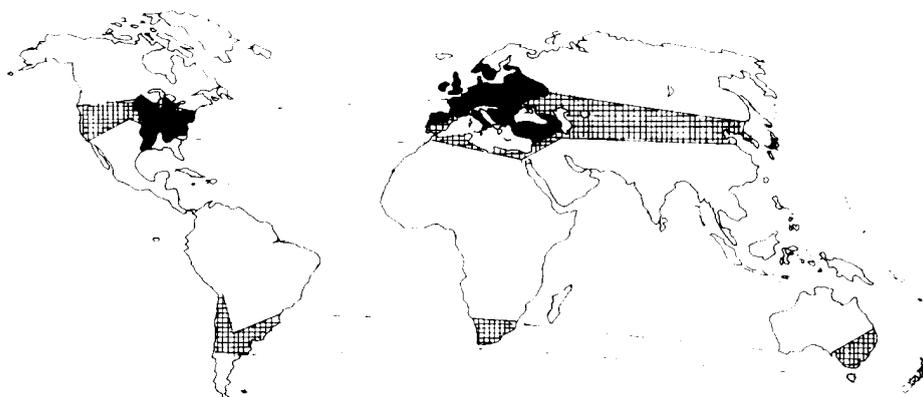
GENERO QUERCUS	Subgénero			
	Cyclobalanopsis			
	Subgénero	Cerris		
	Euquercus	Mesobalanus		<u>Valor Enológico</u>
		Lepidobalanus	Petraea...	Albar, europeo. (Rouvre)
			Robur....	Común, europeo. (Pedonculé)
			Alba.....	Americano.
		Macrobalanus		
		Protobalanus		

| Erytrobalanus

Tabla 1.1. Procedencia botánica del roble.

Existe un importante potencial de robledal en Polonia, Hungría, así como en Italia donde la especie *Quercus fanetto* presenta una madera muy densa y pesada (Nioncel, 1996). En Costa Rica, la especie *Quercus oocarpa* se destaca por su estructura y composición similares a las del roble sessile francés, aunque necesita un secado más largo (alrededor de cuatro años).

Sin embargo, existen dos zonas destacadas dentro de la geografía mundial que por su climatología especial y debido a las características particulares de sus suelos, permiten un desarrollo óptimo de diversas especies de robles ofreciendo una calidad única de madera. Nos referimos a la madera de roble de las zonas de América del Norte y Francia (Figura 1.2).



ROBLE Y VIÑA, hábitat de la vid en cuadrícula. Robledales en negro

El roble

El roble americano, corresponde a la especie de roble blanco *Quercus alba*, aunque algunas otras son también usadas (Singleton, 1974; Keller, 1987). El roble rojo (*Quercus rubra*) es a veces empleado para la fabricación de grandes contenedores, pero jamás para las barricas, ya que comunica gustos relativamente agresivos y poco apreciados.

Se desarrolla principalmente en los estados americanos de Indiana, Ohio, Missouri, Arkansas, Kentucky y Tenessi. Los recursos se estiman en unos 694 millones de m³ de madera, alrededor de un 30% más que el bosque francés de roble (Nioncel, 1996). Se exportan prácticamente a todo el mundo sirviendo, no solamente para el envejecimiento de los vinos, sino también, y de forma mayoritaria, en la industria del whisky.

Entre las cualidades que presenta su madera está la de ceder pocos taninos, por lo que los vinos conservados así, quedan muy suaves. Además es característico de esta madera su particular olor a coco que aportado al vino, contribuirá al delicado aroma de los vinos de crianza. Por otra parte, se ha observado en vinos franceses añejados en roble americano un aumento en la intensidad y complejidad aromática desde muy temprano, que permite reducir de forma significativa el tiempo de contacto con la madera (Nioncel, 1996).

Dentro de Francia, la zona de Limousin permite el crecimiento de robles de la especie *Quercus robur* (bellota pedunculada). Estos árboles tienen gruesos troncos y tamaño más corto, dando lugar a una madera porosa y de grano ancho. Esta estructura facilita la extracción de taninos y los intercambios con el exterior. También

en el roble francés existe la especie *Quercus petraea* (bellota sessile), más extendido en los bosques de Allier y Nevers.

Actualmente existen unos cuatro millones de hectáreas de bosque de roble en Francia, de los que la mayor parte los administra la ONF (Oficina Nacional de Bosques), de manera que la selección de los árboles que pueden ser aserrados anualmente se realiza a pie de roble, así como un primer sondeo de su calidad olfativa.

En España se utilizan barricas de madera procedentes de roble de América del Norte principalmente, de origen francés y algo español. Estos últimos, corresponden a las especies *Q. petraea*, *Q. robur*, *Q. pyrenica* (rebollo) y *Q. canariensis* (quejigo), de inferior calidad.

Recientemente, ha cobrado importancia la madera de roble ruso proveniente de la región de Adhygé, al sudoeste de Krasnodar, muy próximo al Mar Negro. Ello es posible por la gran similitud al roble francés en cuanto al tamaño de su grano y en el equilibrio aromático, junto a un menor coste de fabricación de la barrica (alrededor de un 10% menor).

Pero el último concepto en barricas se ha llevado a cabo en Francia realizando un casco de polietileno que contiene en su vientre un ensamblaje de piezas de madera de roble de 25 mm de espesor. Uno de sus fondos se abre, de manera que pueden reemplazarse los elementos de madera. Además esta barrica es permeable al oxígeno (Nioncel, 1996).

Tanto en Europa como en Norteamérica, una vez los árboles están en forma de maderos, la identificación es realmente imposible por examen físico de la madera,

aunque se puede distinguir entre roble blanco y rojo (Anónimo, 1964; Singleton, 1974; Keller, 1987; Maeglin y Quirk, 1984). El roble rojo, no encontrado de forma natural en Europa, no es considerado adecuado para la fabricación de barricas debido a la pobre formación de tilosas. Las tilosas son endurecidas "burbujas", con 28% de lignina (mayor proporción que en el resto de la madera), que se expanden hacia células adyacentes, taponando los grandes poros del interior de la madera (Maeglin y Quirk, 1984). Si ellas están ausentes, el contenido de la barrica perderá por los extremos de la duela.

La composición química de las diferentes especies de roble son similares, aunque con diferencias, sobre todo, en concentración y cantidades relativas, más que en su composición cualitativa. Markman (1974), por ejemplo, ha encontrado mediante la cromatografía en papel más componentes en común que diferentes entre *Q. alba* y roble blanco europeo.

Por otro lado, Miller y cols. (1992) indican que la especie de roble es el factor más influyente respecto al contenido en varios componentes relativos al sabor. De esta manera, la madera de *Q. robur* tiene una mayor concentración de ácido gálico, protocatéquico, sinápico y cafeico y en fenoles totales, mientras que la madera de *Q. alba* tiene el mayor contenido en vainillina. Sin embargo, el sitio de origen del roble no parece tener una influencia significativa en el contenido de estos componentes.

En un estudio reciente, Marco y cols. (1994), con análisis comparativo de más de 15 componentes y con técnicas estadísticas, han sido capaces de asignar correctamente ocho muestras de roble de origen americano y 37 de 39 de origen francés. Sin embargo, el agrupamiento geográfico dentro de las distintas zonas de Francia fue sólo parcialmente conseguido produciéndose solapamientos individuales,

aunque había agrupaciones típicas de composición para las diferentes áreas. No se recogía información sobre la edad de los árboles, velocidad de crecimiento, mezcla de especies, etc, para las distintas áreas.

1.1.2. Factores que influyen sobre la calidad de la madera.

No cabe duda que si partimos de especies distintas de robles crecidos en diferentes suelos y con distintas climatologías, variará la composición química y las características propias de la madera, influyendo decisivamente ello sobre las cualidades organolépticas de los vinos así envejecidos.

Atendiendo a la repercusión que los factores edáficos pueden tener sobre la calidad de las maderas de robles destinadas a la construcción de barriles y toneles, se observa la influencia de diversos aspectos:

- Variaciones en la climatología y calidad de las tierras de enclaves determinados de crecimiento de robles.
- Densidad de población de los robles en dichos bosques.
- Edad de los árboles.

Densidad de población.

Se admite que los mejores robles provienen de bosques laboreados en altos oquedales, es decir, garantizando un crecimiento lento y regular con producción de gruesos vasos y de escasa fibra. La madera es, entonces, clara y tierna, de grano fino.

El roble

Los árboles de Limousin, crecen en tierras arcillo-calcáreas y graníticas muy ricas, dando troncos cortos y gruesos, de una madera más porosa y de grano ancho. Esta estructura facilita la extracción de los taninos y los intercambios con el exterior (evaporación, oxidación).

Sin embargo, El centro de Francia y subzonas (Nevers, Allier, Tronçais, etc) se caracterizan por un suelo pobre donde crecen árboles altos y delgados, de una madera poco porosa y de grano fino, aunque más porosa que en el roble americano clásico.

Atendiendo a la diferente composición química y textura de la madera utilizada en tonelería, según las distintas especies, se distingue que la madera procedente de roble francés, cede al menos siete veces más fenoles extraíbles que la madera de roble americano, por lo que los vinos así envejecidos resultarán mucho más "tánicos". En el roble Limousin, los taninos representan alrededor del 10% del extracto seco, mientras que en el roble de los bosques del Tronçais, de porosidad poco importante, los taninos representan aproximadamente el 6% del extracto seco.

Según un estudio de Nivas y Glories (1993), el suelo y el clima influyen sobre los caracteres estructurales de la madera y su contenido fenólico (Tabla 1.2), en razón de las características dominantes de cada una de las regiones donde se desarrollan los diferentes tipos de roble.

	Limousin	Centre	Vosges	Nevers
IFC	46	28	26	63
Catéquicos ($\mu\text{g/g}$)	87,2	44,0	51,2	58,6
I Elagitaninos	0,21	0,08	0,12	0,28

Tabla 1.2. Influencia del origen geográfico de la madera de roble sobre su riqueza fenólica. IFC: índice de Foulin-Ciocalteau.

Edad del roble.

Las diferencias en las propiedades químicas y físicas de la madera de roble pueden ser apreciables entre diferentes árboles, pero también dentro del mismo árbol (Markman, 1974; Singleton, 1974). Markman (1974) muestra que el número de sustancias fenólicas diferentes es mayor para el duramen joven que para el viejo, dentro del mismo árbol. Por tanto, el mayor contenido y el más diverso cualitativamente de los componentes extraíbles está en el duramen más joven y más cercano a la albura. Con el incremento de la edad del árbol, el centro del duramen del tronco más cercano a la médula experimenta una disminución tanto en la cantidad extraíble como en la diversidad de fenoles.

Pocos datos comparables han sido encontrados, pero los obtenidos parecen ser generales entre robles, sin tener en cuenta la especie (Nelson, 1975; Scalbert y cols., 1986).

Por otro lado, la altura promedio de los radios medulares es mayor en la periferia de los árboles viejos que en la madera joven. Puesto que estos radios impiden la migración de líquido en una barrica bien hecha, lo anteriormente dicho es una razón importante (además de las pérdidas relativas de madera), para que los árboles largos y más viejos (mayores de 30 cm de diámetro) sean mejores para la fabricación de duelas.

Velocidad de crecimiento.

La madera de roble es anillo-porosa. Esto significa que la madera temprana o primavera tiene poros más grandes (realmente visibles), representando conductos en el árbol vivo. Estos están cerrados por las tilosas en el duramen adecuado para la tonelería. La madera tardía o verano es más densa sin poros grandes.

Los árboles que crecen rápidamente tienen anillos anuales anchos con alta proporción de madera de verano. Al contrario, los árboles que crecen más despacio tienen más alta proporción de madera de primavera. Un árbol puede crecer despacio por muchas razones de suelo, clima, masificación, etc.

La densidad de la madera de roble varía desde unos $0,48 \text{ g/cm}^3$, para un crecimiento lento, hasta unos $0,65 \text{ g/cm}^3$ para crecimiento rápido. Es por ello que una baja densidad se relaciona con una disminución de la fuerza y de la dureza de la madera (Paul, 1960). Este hecho provoca que los toneleros prefieran el crecimiento lento porque es más fácil para trabajar y curvar.

La madera de primavera en una misma duela es menos densa, pero tiene mayor cantidad de extraíbles (Tabla 1.3) (Singleton, 1974). Esto sugiere que un

crecimiento rápido de la madera tiene menos sustancias extraíbles en tejidos específicos, así como una menor proporción de madera de primavera.

Tipo roble	Crecimiento (mm/año)	Densidad		Fenoles extraíbles	
		g/cm ³		g(GAE)/Kg	
		Primavera	Verano	Primavera	Verano
Americano	3,3	0,60	0,84	19	15
Europeo	2,7	0,49	0,73	73	48

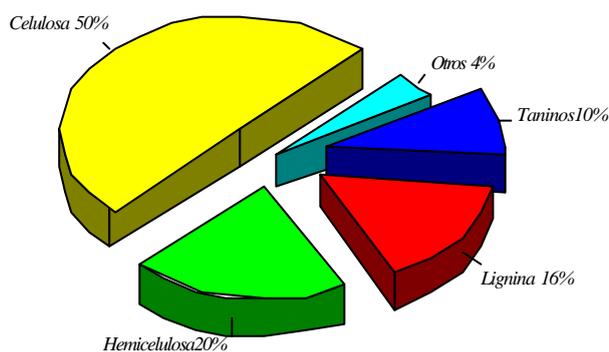
Tabla 1.3. Composición fenólica promedio y densidad de madera de primavera y de verano dentro de una misma duela de roble de distinta procedencia. GAE: equivalentes ácido gálico.

Más extraíbles da lugar a menor cantidad de madera necesaria para producir un umbral diferencial en el sabor del vino. A este respecto, Singleton (1974) obtiene que el coeficiente de correlación entre la cantidad de madera que produce el umbral del sabor y los fenoles extraídos era de -0,61 y ligeramente menor -0,42 entre este umbral y los sólidos extraídos. Markman (1974) encontró una correlación de -0,83 entre velocidad de crecimiento y extracto en 24 muestras de duramen de especies americanas.

Desde el punto de vista sensorial, un crecimiento más lento en el roble parece ser mejor para el envejecimiento del Scotch whisky (Reid y cols., 1993).

1.1.3. Composición Bruta y compuestos extraíbles.

En un análisis completo del duramen del roble, ignorando los extractivos y las cenizas, se indica una composición aproximada de 50% de celulosa, 20% de hemicelulosa y 30% de lignina. La celulosa es considerada la estructura de la madera,



la hemicelulosa la matriz y la lignina la costra (Figura 1.3).

La pérdida de una porción alta de alguno de estos componentes deteriora la fuerza de la madera. El interior de la barrica vieja puede volverse friable (se desmenuza fácilmente) y escamable o puede quebrar la madera, aunque esto envuelve más que una simple extracción, quizás solubilización de dióxido de azufre, acción microbiológica, hidrólisis, etc.

A no ser que se produzca una fragmentación, ninguna de estas tres clases mayoritarias de compuestos puede aportar directamente algo significativo al sabor ya

que son insolubles. Los extractivos, sin embargo, tienen un potencial inmediato que afecta al sabor de la bebida.

Los componentes secundarios están constituidos por taninos en un 10% y en aceites esenciales (volátiles), resinas, ácidos resínicos, grasas, ceras, gomas y azúcares (un 4% aproximadamente la suma de todos). Contienen también cantidades de minerales como: calcio, potasio y magnesio, y en pequeñas cantidades sodio, hierro y manganeso.

La lignina, es el mayor componente de la pared celular de la madera de roble (cerca del 70%; Rowell, 1984). Tal y como se encuentra depositada en la madera, es una sustancia amorfa, incolora, de peso molecular indeterminado y de estructura compleja. Se disuelve en parte por el alcohol y por el agua en presencia de ácidos, teniendo por ello cierta influencia en la calidad de los vinos de crianza. Se admite que en la degradación de la lignina, bien durante el secado por hidrólisis enzimática o en los procesos de hidrotermólisis y pirólisis, en el combado de las duelas, se forman aldehídos aromáticos, derivados de los ácidos benzoico y cinámico, como son: la vainilla, aldehído de siringina, aldehído de conífera y aldehído de siapina, que aportan a los vinos aromas característicos.

La celulosa, es un producto prácticamente inerte como lo pone de manifiesto su insolubilidad en agua, alcohol y disoluciones de ácidos y bases. No obstante, durante el proceso de pirólisis, da lugar a la formación de furfural y de hidroximetilfurfural, que serán también aportados al vino.

Los taninos, compuestos orgánicos solubles en agua, corresponden a condensaciones de glucosa y compuestos formados por ésta, con los ácidos gálico y

El roble

elágico. Son pues de naturaleza diferente a los que proceden de la uva y se denominan taninos hidrolizables. En contacto con el vino, el tanino de las duelas se disuelve y combina con sustancias albuminoideas, perdiendo solubilidad y por tanto precipitando. Sin embargo, cuando el tanino es abundante comunica al vino un gusto áspero.

Algunos ejemplos del contenido sólido extractable del roble se reportan en la literatura. Los extractos de roble en agua y etanol son coloreados, contienen algunos derivados de carbohidratos, galo y elagitaninos, fragmentos de lignina y sus productos precursores y de degradación. Los robles europeos dan mayor cantidad de estos extractos, pero parecen tener las mismas sustancias (Singleton, 1995).

Henderson (1983), para 117 meses de contacto de un vino sintético en pequeñas barricas de roble americano (22 litros) y de roble francés (28 litros), encuentra los siguientes datos, respectivamente: 7,1 y 12,3 g/l de sólidos del roble; 0,91 y 1,05 g(ácido gálico)/l de fenoles; 0,24 y 0,24 g/l de lignina soluble en etanol; 0,1 y 0,7 g/l de cenizas; 2,5 y 4,7 g/l de ácidos expresados en acético; y 0,5 y 3,2 g/l de azúcares reductores como glucosa. Las diferencias fueron predeciblemente mayores en sólidos y azúcares para el roble francés, aunque se preveía mayores diferencias en fenoles.

La cara de la duela de roble americano utilizada en la maduración del vino, comparada con la zona central, donde no existe extracción, tienen las composiciones respectivas siguientes (expresadas en % de madera seca): 7,9 y 12,1 de sólidos solubles en etanol; 2,5 y 2,4 en cenizas; 32,8 y 29,5 de lignina; 55,2 y 54,5 de polisacáridos; 1,6 y 2,1 de fenoles solubles en etanol; y 0,5 y 1,5 de lignina soluble en etanol (Henderson, 1983). Estos datos muestran un enriquecimiento relativo en lignina residual y polisacáridos a medida que la madera se vuelve extraíble.

Puech y cols. (1985, 1987) encuentran que brandys envejecidos 12 años dejan de extraer alrededor de un 94% de la lignina original, pero solo un 45% de los taninos originales de la madera de la barrica utilizada. Un vino sintético después de 18 meses deja un 98,2% de la lignina y un 74% de taninos no extraíbles.

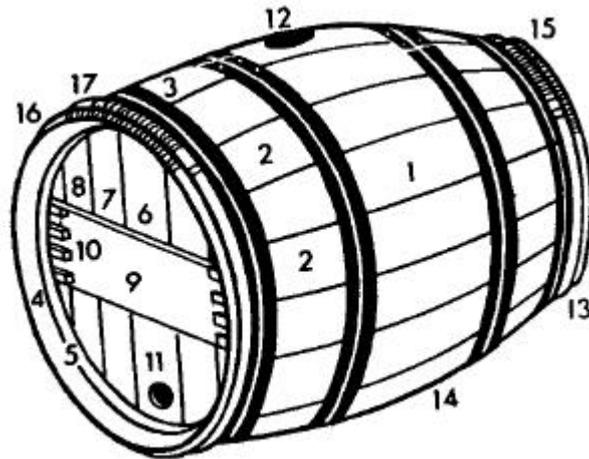
Skurikhin y Efimov (1959) reportan que las duelas de una barrica de roble europeo expuestas a un brandy por 30 años tienen como porcentajes en madera para las capas internas (expuestas) y las capas externas respectivamente, 0,8 y 6,2% de taninos; 43,4 y 40,6% de celulosa; 29,0 y 29,4% de lignina y 25,9 y 24,7% de hemicelulosa. Se puede deducir que, después de este período de tiempo, los extractivos solubles están bastante exhaustos en las capas expuestas de la duela, mientras que los polímeros estructurales grandes se disuelven en pequeña proporción o nada durante la maduración de la bebida.

1.2. La barrica

La barrica normalmente empleada en el proceso de conservación y envejeci-

La barrica

miento de los vinos, en España, corresponde al modelo Bordelés de 225 litros de capacidad. Tiene una longitud de 95 cm., un espesor de duela de 29 mm., un diámetro de panza de 70 cm., un número total de duelas entre 27 y 28, siendo de 5 a 7 el número de tablas de fondo y 8 el número de ejes galvanizados (Figura 1.4).



Barrica bordelesa: 1, panza o vientre; 2, duelas; 3, duela maestra; 4, tiesta; 5, jable; 6, fondo maestro; 7, azuelas; 8, chanteles; 9, barra; 10, clavijas; 11, piquera; 12, esquice o esquive; 13, cinchos de madera; 14, cinchos de hierro; 15, ligaduras o mimbres; 16, talugo de coronar o pendiente; 17, talugo de amazar o madre.

1.2.1. Proceso de fabricación

Este proceso comprende, principalmente, tres etapas consecutivas: la obtención de las piezas por cortado de la madera, el secado de éstas y, por último, su tostado para doblarlas y, de esta manera, proceder al ensamblaje de la barrica.

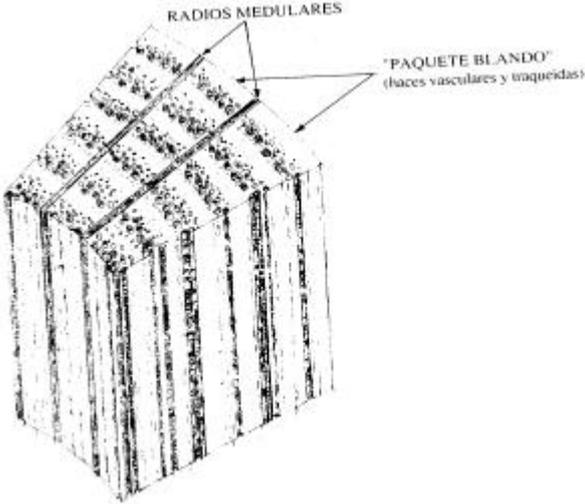
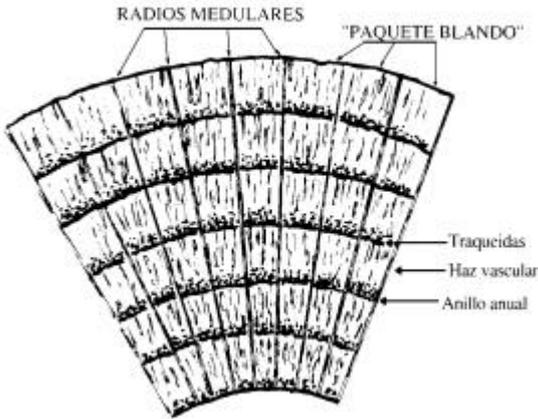
1.2.1.1. El cortado

Cronológicamente, antes del secado se han de obtener las piezas que formarán las duelas de la futura barrica. Esto puede conseguirse a partir de los troncos según dos métodos: por aserrado o por hendido.

El tronco de roble viene definido por unos planos radiales duros denominados radios medulares, un sistema vascular que supone las traqueidas cuya separación consecutiva circular es el anillo anual y una masa, más o menos compacta entre traqueidas, denominada haces vasculares (Figuras 1.5 y 1.6).

El radio medular es duro e impermeable y es el esqueleto de la duela. La zona blanda es el relleno, y es relativamente permeable. Esta zona es bastante blanda para el roble francés, lo cual obligaría a cortar la duela respetando el plano del radio medular prácticamente paralelo a las caras mayores de la duela (hendido). Sin embargo, la zona blanda en el roble americano es relativamente dura e impermeable, por lo que permite cortar la duela sin respetar el sistema radial (aserrado), pero respetando aún en plano oblicuo el trayecto longitudinal del radio medular. Si este plano resultara oblicuo a todas las caras de la duela, supondría no seguir la totalidad de la longitud de la duela y esta quebraría (Figura 1.7).

La barrica



95



Solamente el hendido respeta la integridad de las fibras y las vetas de la madera y disminuye los riesgos de obtener barricas que pierdan. Las maderas son hendidas según planos radiales, las fibras son separadas y no cortadas. El hendido, sin embargo, acarrea importantes pérdidas de madera, ya que a partir de un tronco de un metro cúbico se obtienen las piezas necesarias para la obtención de, tan solo, dos barricas.

Por supuesto, el método de aserrado es más rápido y rentable; en contrapartida, los radios medulares no siempre son paralelos a la cara de la duela y no se asegura, por lo tanto, la estanqueidad ulterior de la misma. El vino, pues, es capaz de penetrar ampliamente en ella, siendo fuerte la impregnación y la cesión de taninos (Figura 1.8).

Las impregnaciones con vino demuestran que el paquete blando permite penetración por capilaridad y que los radios medulares no, por lo que constituyen la barrera impermeable y la zona de resistencia mecánica.

La capilaridad en el sentido longitudinal de la duela, a través de los haces vasculares, es fácil, lo cual explica que una duela aserrada presente impregnada en vino su zona interior interradial.

En el corte hendido la sensibilidad al secado o a adquisición de humedad es baja, por lo que la contracción-expansión es escasa, pero en el corte aserrado es importante.



1.2.1.2. El secado

La barrica fabricada en roble utiliza madera especialmente seleccionada para su uso que, en general, son cortadas en tablones, para después lentamente secarlos.

En efecto, los tablones salidos del hendido no se utilizan directamente en tonelería. La madera verde no puede ser utilizada para la fabricación de barricas, ya que en el momento de su recepción contiene entre un 40% a un 60% de agua y los compuestos extraíbles que contiene son en general difícilmente compatibles con el objetivo de mejorar la calidad del vino.

La humedad de la madera es un parámetro muy importante que garantiza la estabilidad del ensamblaje de las duelas, aunque no es el único factor a controlar en la aptitud de la madera para ser transformada en duelas. Durante el secado de los tablones apilados en palets, la humedad cae hasta un 15%. Un secado artificial en hornos a temperaturas entre 40 y 60°C, en un periodo de tiempo muy corto, también conseguirá

esta evaporación del agua.

Sin embargo, únicamente el secado natural al aire libre permite el arrastre de los taninos amargos por las lluvias, mientras que los rayos UV del sol favorecen actividades enzimáticas de la madera que mejoran las propiedades organolépticas del roble. Se producirá, así, la degradación de la lignina de la madera, con formación de aldehídos aromáticos y también, la condensación y polimerización sucesiva de los taninos de la madera, eliminando gustos amargos y astringentes y formando determinados compuestos que contribuirán al envejecimiento de los vinos.

En la mayoría de los casos, el secado es efectuado abandonando la madera durante varios años sobre un parque al aire libre. Este parque ocupa una gran superficie plana y despejada para permitir la circulación de aire y la exposición a la humedad pluvial. Las pilas son sobreelevadas a fin de evitar la pudrición de la madera y las proyecciones terrosas.; el apilamiento es conducido de manera que facilite lo más posible la circulación del aire (Cordier, 1987). Además, para limitar los daños en los extremos de los tablones, las pilas son acercadas las unas a las otras y orientadas norte-sur.

A pesar de esto, el secado natural no es estrictamente igual, depende de la posición del tablón, ya que las piezas de la cima estarán altamente expuestas a la lluvia y al sol, dando lugar a un secado más rápido. A la inversa, los tablones en la base de la pila son sumidos a un secado más lento. A fin de homogeneizar el secado, las pilas serán tradicionalmente abatidas y formadas de nuevo para invertir la posición de los tablones cada año.

A lo largo del envejecimiento de la madera de roble colocada al aire libre, los tablones son progresivamente colonizados por diferentes microorganismos, entre los que los hongos son los preponderantes.

La barrica

Chatonnet y cols. (1994a) han identificado 19 géneros y 27 especies de hongos y 2 géneros y al menos 4 especies de bacterias, la mayoría de ellos localizados en las capas superficiales de los tablones de roble expuestos entre 12 y 120 meses al aire libre. Estos resultados se muestran en la Tabla 1.4.

La intervención de estos microorganismos en la modificación de la composición y la estructura de la madera necesita una cierta densidad de colonización, por debajo de la cual toda acción significativa es ilusoria. Respecto a esto, Chatonnet y cols. (1994a) sostienen que esta intervención debe ser muy débil, puesto que durante el lapso de tiempo correspondiente a una duración clásica de secado natural, la densidad de colonización no parece traspasar las capas superficiales de los tablones, comprendidas entre 0 y 4 mm de profundidad. Por el contrario, Joseph y Marché (1972, 1975) aluden a la existencia de una actividad enzimática de naturaleza fúngica que modifica notablemente el perfil polifenólico de la madera.

El modo de secado y la elección de la madera de roble constituyen los dos primeros parámetros sobre los cuales el fabricante puede decidir. Ambas elecciones tienen un impacto significativo sobre la evolución del vino (Pontallier, 1981).

<i>Hongo</i>	<i>Especie identificada</i>	<i>Frecuencia identificación</i>

Trichoderma	viride	++
Basidiomycete arthroconidies	-	+
Rhodotorula	fugiganensis	+

Tabla 1.4. Relación de géneros y especies de hongos y bacterias identificadas en la madera de roble durante su secado al aire libre durante un intervalo de tiempo de 12 a 120 meses.

Para el secado natural se necesita un año por centímetro de espesor de la duela. Por ello, las piezas de 27-30 mm utilizadas por los toneleros deberán permanecer unos

tres años en las zonas de secado. Dado lo elevado del precio de la madera, esta impresionante inmovilización de capital incita a muchos a realizar un secado mixto.

Conocidas las fluctuaciones climáticas anuales y sus consecuencias previsibles sobre la evolución de la madera, es difícil pensar que el simple hecho de conservar la madera al aire libre sin otra disposición, puede garantizar sistemáticamente el mejor resultado. De hecho, desde finales del siglo diecisiete, en ausencia total de conocimientos acerca de la química de la madera, la tonelería remarca ya, que el abandono puro y simple de la pilas, no es forzosamente la mejor elección; varias técnicas de secado combinado (en el exterior y al abrigo) fueron empleadas entre los años 1790-1810 (Paulin-Desormeaux y Ott, 1875).

Esto era resultado, esencialmente, de la ausencia de un conocimiento preciso sobre las transformaciones experimentadas por la madera de roble durante su conservación. Las primeras observaciones a este respecto son bastante imprecisas (Hankerson, 1947; Singleton, 1972; Marché y Joseph, 1975).

Los trabajos más recientes han intentado apreciar las modificaciones en la madera en el curso de un secado lento tradicional o bien acelerado por estufa, así como su incidencia en la calidad de los vinos y los espirituosos (Singleton, 1981; Pontallier y cols., 1982; Wilker y Gallander, 1989; Chatonnet, 1992; Swam y cols., 1993; Sefton y cols., 1993a).

En general resulta, aunque no sistemáticamente, que el secado natural permite obtener resultados cualitativamente superiores al secado artificial. Sin embargo, no siempre es evidente el relacionar este resultado a la composición química de la madera.

A este respecto, Nivas y Glories (1993) afirman que desde el punto de vista analítico el secado natural entraña un empobrecimiento de la madera (Tabla 1.5) en relación con el secado artificial.

Desde el punto de vista sensorial, Sefton y cols. (1993b) señalan una clara disminución de las sensaciones amargas y astringentes en extractos de madera durante el secado natural del roble europeo. Hervé du Penhoat y cols. (1991) han intentado apreciar individualmente los gustos de los principales elagitaninos monómeros y dímeros del roble; confirman que la mayoría de estos taninos comunican más un gusto amargo que astringente. La parte de las sensaciones amargas y astringentes debidas a los galotaninos no ha sido estudiada.

	Madera verde	Secado natural	Secado artificial
Ácido gálico (mg/l)	144,0	64,0	98,0
Ácido elágico (mg/l)	72,0	58,0	70,0
IFC	86	49	67
I elagitaninos	0,23	0,08	0,12
I galotaninos	1,02	0,26	0,68

Tabla 1.5. Influencia del sistema de secado sobre el contenido en ácidos fenoles, obtenidos por maceración hidroalcohólica de madera de roble. IFC: índice de Foulin-Ciocalteau.

La pérdida de amargor y de astringencia, ampliamente constatada durante el secado y el envejecimiento del roble (Marché y Joseph, 1975; Taransaud, 1976) podría estar, por tanto, directamente ligada a la disminución del contenido en polifenoles extraíbles y de elagitaninos en particular.

Los elagitaninos extraíbles, incoloros y abundantes en la madera verde, acusan una disminución más importante (60-70% después de tres años de envejecimiento) que los taninos catéquicos (40-50%). La desaparición de elagitaninos oligómeros de la madera puede tener varios orígenes. Estos compuestos son todos, en principio muy solubles en agua y, por tanto, fácilmente extraíbles de la madera al ser expuesta a la intemperie. Por otra parte, las experiencias en medio modelo muestran que los elagitaninos son compuestos degradables por oxidación cuando son conservados en presencia de agua y aire, este es el caso de la madera de roble secada al aire libre (Chatonnet y cols., 1994b).

La intervención de microorganismos debe tenerse igualmente en cuenta para explicar este fenómeno (Marché y Joseph, 1975; Vivas y cols., 1991). Los hongos implantados sobre el tablón poseen, en su mayor parte, una actividad dehidrolasa (difenil carboxi éster hidrolasa) y una actividad fenil-esterasa (fenil carboxi éster hidrolasa) (Beverini y Metche, 1990) capaces de actuar sobre los elagitaninos, pero sin actividad lactasa (polifenoloxidasas).

La disminución del contenido en polifenoles extraíbles de la madera de roble durante su secado es, pues, el resultado de la combinación de pérdidas por lavado y por degradación hidrolítica y oxidativa de los elagitaninos oligómeros. Esta degradación puede efectuarse a la vez bioquímica y químicamente en la superficie del tablón (0 a 4 mm) y químicamente en el resto de la madera. La presencia de agua y de oxígeno parece un

factor importante en la evolución de los polifenoles de la madera; un secado muy rápido no permite una eliminación suficiente de estos últimos.

Por otro lado, la madera de roble contiene diversas sustancias odorantes susceptibles de influenciar el aroma de los vinos. Este potencial aromático de la madera es notablemente influenciado por el origen botánico del roble, por su proveniencia geográfica pero igualmente por su modo de secado (Chatonnet, 1992).

La mayoría de estos compuestos poseen aromas interesantes (fenoles volátiles, aldehídos fenoles, β -metil- γ -lactona), pero algunas sustancias con aroma desagradable están también presentes y son susceptibles de comunicar gustos indeseables. Estos productos están, en general, localizados en la superficie de la madera siendo eliminados por el cepillado y el quemado de las duelas.

En relación a las moléculas con aromas positivos y característicos del roble, Sefton y cols. (1993a) observan una disminución regular del eugenol en el curso del secado natural de madera de diferentes zonas geográficas y botánicas. Sin embargo, Chatonnet y cols. (1994c) encuentran un ligero aumento en el contenido de eugenol de la madera (20 a 60 $\mu\text{g/g}$), que es una variación escasa en comparación a las cantidades que son susceptibles de formarse durante el quemado de las duelas (3 a 5 veces más, Chatonnet y cols., 1989).

Sefton y cols. (1993a) no observan ningún efecto del tiempo ni del lugar de secado sobre el contenido en vainillina de la madera. Por el contrario, en el transcurso de los primeros dieciocho meses de secado natural, Swam y cols. (1993) señalan un aumento significativo en la cantidad de vainillina, siringaldehído y sinapaldehído extraíbles. Paralelamente, estos mismos autores notan una degradación regular de la lignina a lo largo de todo el proceso de envejecimiento de la madera.

En la madera en bruto después de la tala del árbol, Chatonnet y cols. (1994c) no encuentran más que trazas de aldehídos fenoles (alrededor de 10 µg/g). De acuerdo con Swam y cols. (1993), se asiste durante el secado de los tablonos a un claro aumento de estos compuestos y más particularmente de las moléculas dimetoxiladas.

Estos aldehídos fenoles provienen de la degradación de la lignina de la madera de roble. La degradación química de este polímero (Figura 1.9, vía 1) conduce a la aparición de aldehídos hidroxicinámicos (coniferaldehído, sinapaldehído) por eliminación γ - β de una unidad monómera terminal (Kratzl y cols., 1959). En presencia de oxígeno, vía la formación de α -propanonas, se obtienen aldehídos benzoicos (vainillina, siringaldehído) que se acumulan en un primer momento pero que se oxidan luego en sus ácidos fenoles correspondientes (ácido vainílico y ácido sirínico) (Puech, 1978).

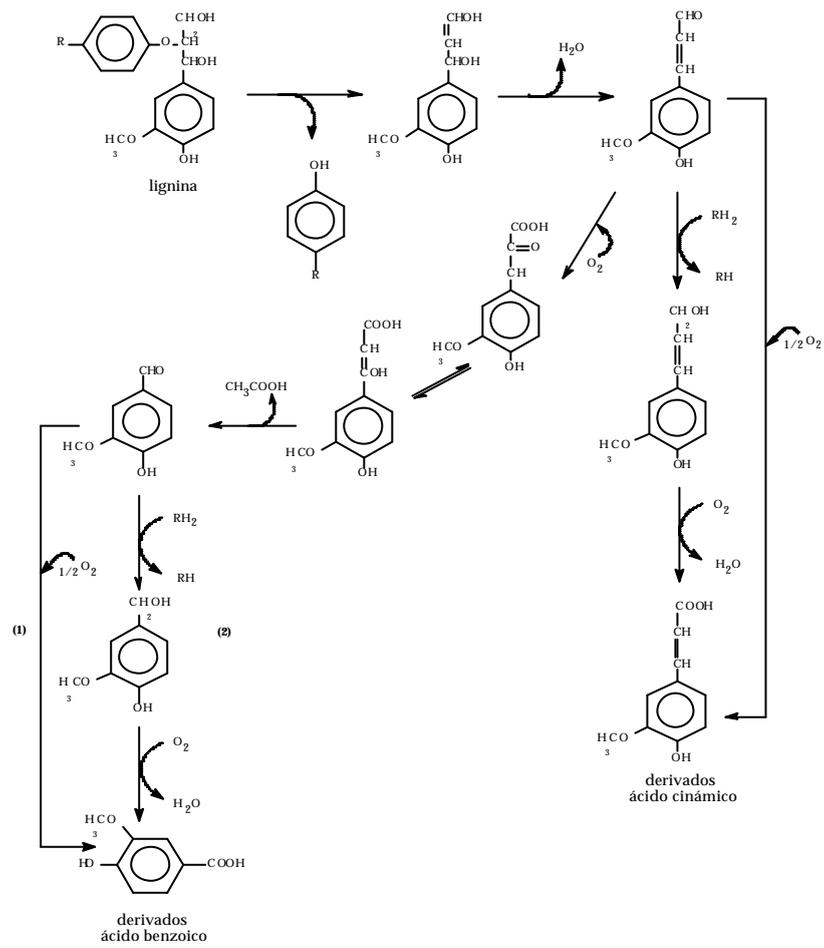
También se debe tener en cuenta la degradación bioquímica de la lignina para explicar el aumento del contenido en aldehídos fenoles de la madera (Marché y Joseph, 1975; Vivas y cols., 1991). Sin embargo, solo los hongos celulolíticos podrían llevarla a cabo por su abundancia sobre los tablonos durante el secado (Vivas y cols., 1991; Larignon y cols., 1994). Los hongos lignolíticos no están presentes de manera excepcional, a no ser que la madera se exponga al aire libre más de cinco años (Chatonnet y cols., 1994a). Además, las capas del tablón de madera más fuertemente colonizadas por microorganismos no son las más ricas en aldehídos fenoles.

Los hongos lignolíticos no pueden desarrollarse fácilmente en el tablón en situación normal de secado, puesto que la tasa de humedad de la madera se torna rápidamente insuficiente (#30%) para permitir su desarrollo (Bauer, 1987). En todo caso,

el regado periódico de las pilas podría favorecer la implantación de ciertos mohos celulolíticos (Larignon y cols., 1994), pero no de los lignolíticos.

Por otra parte, Chatonnet y cols. (1994c), encontraron en todos estos microorganismos una fuerte actividad reductasa (alcohol deshidrogenasa) exocelular susceptible de transformar rápidamente los aldehídos fenoles en los alcoholes correspondientes. Estos últimos podrían ser fácilmente oxidados bioquímica o químicamente en ácidos fenoles que se acumulan transitoriamente y que se tornan degradables (Figura 1.9, vía 2). Al contrario que la vainillina, los alcoholes y los ácidos hidroxicinámicos o benzoicos parecen estar desprovistos de todo impacto organoléptico, si se tienen en cuenta los elevados umbrales de percepción obtenidos por Skurikhin y Efimov (1972).

Estos mismos ácidos fenoles pueden ser descarboxilados a fenoles volátiles (guayacol, siringol, vinil-4-fenol, vinil-4-guayacol o vinil-4-siringol) por diversos microorganismos del tipo mohos, levaduras o bacterias telúricas (Otier y cols., 1982; Clifford y cols., 1969; Boidron y cols., 1988), aunque no se ha observado un aumento particular de estos compuestos en las muestras de madera estudiadas (Chatonnet y cols., 1994c).



En consecuencia, la aparición de aldehídos fenoles durante el secado de la madera parece tener por origen principal la acidólisis y la oxidación química de unidades terminales de lignina. Agregando los fenómenos de lavado y de fotodegradación, que son intensos en la superficie del tablón, a la degradación bioquímica de los aldehídos podría explicarse porqué las capas superficiales, altamente colonizadas por diversos microorganismos capaces de degradar enzimáticamente estas moléculas, no poseen más que un escaso contenido en aldehídos fenoles en comparación con las capas más profundas de la madera.

Por otra parte, la β -metil- γ -octalactona y su precursor muestran la evolución más espectacular. Mientras que la madera verde solo contiene trazas, durante el secado de la madera se asiste a un fuerte aumento en el contenido de esta lactona. La concentración en trans, isómero preponderante de partida, se estabiliza en menos de tres años, para luego disminuir, y el contenido en cis aumenta regularmente con el tiempo en todo el espesor del tablón (Chatonnet y cols., 1994c). Maga (1989a) señala un aumento regular de este compuesto en la madera de roble americano (*Quercus alba*) guardada bajo abrigo durante cinco años. Por el contrario, Sefton y cols. (1993a) observan una evolución irregular de esta sustancia en el curso del secado, con una tendencia general a la disminución.

A la inversa de la lactona libre, la forma trans de su precursor se acumula regularmente a medida que envejece la madera, al igual que el isómero cis, aunque con una evolución menos intensa (Chatonnet y cols., 1994c).

1.2.1.3. El tostado

Existen dos formas de efectuar el curvado de las duelas necesario para la fabricación de la barrica: mediante vapor, o bien, por quemado de la cara interna de las mismas. El empleo de una u otra forma, va a ser un factor decisivo que repercutirá sobre los vinos sometidos a crianza en madera.

El quemado conlleva una modificación en la estructura y en la composición química de la madera. En general, las reacciones de hidrotermólisis y pirólisis de la madera de roble, dan lugar a la creación de numerosos componentes volátiles y odoríferos ausentes en la madera no quemada. Además, en ello influye el grado de quemado, que abarca desde ligero a fuerte.

El quemado ligero, afecta a la cara interna de la duela sobre unos 3 a 5 mm de profundidad, mientras que el de grado medio, produce un oscurecimiento más intenso a unos 5 mm de profundidad. El quemado fuerte, prácticamente carboniza los primeros milímetros de la cara interna de las duelas, produciendo un oscurecimiento en capas más profundas.

A medida que aumenta la temperatura de quemado de las duelas se produce una transformación de ciertos componentes de la madera, como es la lignina, dando lugar a la formación de aldehídos muy aromáticos tipo vainillina, siringaldehído, coniferaldehído, etc., resultando la temperatura de 150°C, la más adecuada para la formación de estos compuestos. No obstante, una vez carbonizada la madera, la pérdida de estos aldehídos aromáticos es notable (Tabla 1.6) (Nishimura y cols., 1983).

	Temperatura de tostado			
	Carbonizado	100°C	150°C	200°C
Vainillina	1,1	3,8	13,5	2,8
Coniferaldehído	tr	4,3	24,0	4,8
Siringaldehído	0,1	3,8	32,0	9,2
Sinapaldehído	tr	6,5	60,0	9,0
Ácido vainílico	-	1,8	6,1	1,1

Tabla 1.6. Contenido en aldehídos aromáticos (mg/l) en maceración de 2% de virutas en disolución al 60% en etanol durante 12 días.

Durante la pirólisis se produce también una transformación de la celulosa, dando lugar a la formación de furfural e hidroximetilfurfural. Todos ellos se difundirán en el vino, durante el proceso de crianza en madera, aportando aromas característicos.

Por otro lado, el tratamiento del roble con altas temperaturas se asocia a un descenso de hemicelulosa y a un incremento de los derivados del furfural (Tabla 1.7) (Artajona, 1991). Esta familia de compuestos puede servir, pues, como un índice de tostado. Sin embargo, si el calentamiento es muy elevado, el furfural se polimeriza, presumiblemente con la lignina, para producir resinas aldehído-fenoles insolubles (Hillis, 1984).

Schuetz (1986) estudió por termogravimetría y calorimetría diferencial el efecto del calentamiento en la madera de tonelería. Los robles francés y americano resultaron similares, con pérdida de agua por debajo de 100°C. El peso en seco empezó a perder a

La barrica

unos 250°C con un incremento de la velocidad de pérdida hasta los 310°C y llegando a un máximo de velocidad a unos 360°C. Alrededor del 70% del peso original de la madera se pierde a los 400°C. La condensación de la lignina ocurre desde los 220°C a 250°C con pirólisis de anillos aromáticos entre 300-400°C. La hemicelulosa es totalmente pirolizada alrededor de 220-300°C. La celulosa se depolimeriza y piroliza desde 310°C a 380°C con oxidación del residuo sólido entre 460 y 500°C. Boeglin y cols. (1993) también encontraron pérdida de peso en las barricas de roble, aumentando a 240°C y continuando alto a medida que la temperatura se incrementa.

Sustancias	Alcohol 10%				Alcohol 50%			
	NC	CL	CM	CF	NC	CL	CM	CF
Furfural	0,00	0,00	0,42	1,23	0,00	0,40	1,46	2,38
Metilfurfural	0,00	0,00	0,02	0,03	0,00	0,00	0,16	0,17
Hidroximetilfurfural	0,19	0,23	0,88	1,67	0,19	0,18	0,40	0,53
ΣAld.furánicos	0,19	0,23	0,88	1,67	0,19	0,58	2,02	3,08

Tabla 1.7. Extracción de aldehídos furánicos (mg/g madera) por maceración de tacos de madera durante 12 meses con diferentes porcentajes de alcohol. Abreviaciones NC: no calentado; CL: calentado ligero; CM: calentado medio; CF: calentado fuerte.

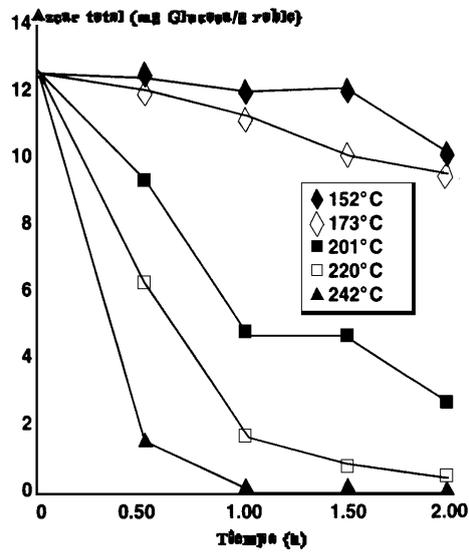
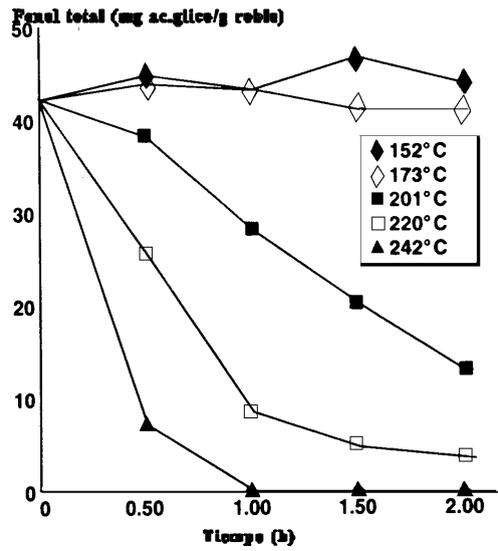
Cualitativamente, el roble americano mostró la misma tendencia que el francés en los estudios de Schuetz (1986), pero produjo alrededor de la mitad de los fenoles extraíbles, y el 65% de los azúcares reductores extraíbles. Los resultados obtenidos en las muestras francesas para diferentes grados de calentamiento se exponen en la Figura 8

para los fenoles y en la Figura 9 para azúcares. El calentamiento bajo atmósfera de oxígeno comparado a la de nitrógeno dio grandes cambios con las mismas condiciones; por ejemplo, los fenoles extraíbles caen respecto al nivel original a la mitad con nitrógeno y a un cuarto en atmósfera de oxígeno a 220°C por una hora. Las muestras tostadas a altos niveles dieron a una disolución modelo de vino un fuerte gusto "bacon", tanto bajo la presencia de gas como de aire. El mayor sabor fue producido con media hora a 242°C, con matices a vainilla y madera tostada.

Atendiendo a estudios organolépticos, con un quemado ligero de las duelas, al cabo de un año de permanencia del vino en la madera, se aprecian sensaciones tánicas amargas. Con un quemado medio, se perciben aromas ligeramente vainillosos y perfumes a caucho y regaliz sin apenas sensaciones tánicas. El vino que permanece en barricas sometidas a un quemado fuerte de sus duelas da tonos finos y suaves a la boca. Sin embargo las sensaciones gustativas y olfativas son muy poco complejas, resultando en definitiva un vino menos armonioso.

Existen otros posibles cambios en el vino como consecuencia de utilizar barricas sometidas a quemado de sus duelas, en los procesos de conservación y crianza de los vinos. Se observa que, en general, este tipo de madera cede componentes aromáticos amarillos al vino, reteniendo los rojos.

Además la superficie tostada del roble se vuelve de textura mas porosa, reteniendo con mas facilidad los líquidos. Ello, podría dar origen a diversas contaminaciones microbianas, que influirían negativamente en el vino.



1.2.2. Modificaciones físico-químicas en el vino durante el contacto con la madera

Por las propiedades físicas (porosidad, permeabilidad) y químicas (sustancias extraíbles) que concurren en la madera de roble, es el centro de fenómenos de transferencia complejos entre los diferentes compartimentos: medio líquido (vino), medio sólido (madera de la barrica) y medio gaseoso (aire ambiente).

1.2.2.1. Relaciones en el tamaño y edad de la barrica

Cuatro tipos de efectos ocurridos en el vino durante la maduración atribuidos a la barrica (evaporación, extracción, oxidación, reacción de componentes) se intensificarían cuanto mayor fuera la superficie de madera en contacto por unidad de bebida. Una barrica llena de 200 litros de capacidad tiene alrededor de 90 cm²/l de superficie de contacto de madera. Cada milímetro de penetración y extracción realizada por la bebida en una barrica de 200 litros contribuiría a la extracción en 9 cm³ de madera de roble.

Para prevenir un sobretratamiento del vino y llegar al máximo de extracción/penetración, sería requerido más de un llenado. Salvo si el primer llenado es muy breve, el segundo llenado nunca alcanza el nivel de extracción del primero, pero el tercer llenado lleva cerca del doble de tiempo para obtener similares resultados que el segundo; por ejemplo, si doce meses dio un sabor deseable para un cierto vino en el segundo llenado, se espera que necesite unos 24 meses si la barrica se reutiliza una tercera vez con un vino similar (Rous y Alderson, 1983). En estos mismos experimentos, los catadores fueron capaces de distinguir el uso de barricas americanas y francesas,

incluyendo el tercer llenado, aun cuando los análisis fueran similares.

Muchos experimentos confirman la regresión en extractos y efectos de maduración en barricas reutilizadas, para todo tipo de bebidas. Rejuvenecer una barrica eliminando las capas internas exhaustas ha dado efectos considerables, pero no produce el equivalente de una nueva barrica. Otro método de prolongar la vida de las barricas incluye la adición de piezas de roble o, especialmente en Francia, de extractos comerciales del roble (Puech y cols., 1990; Rieger, 1993).

Por otra parte, las barricas nunca pierden sus efectos físicos y no parecen estar completamente exhaustas incluso sin el cepillado de la madera agotada, quizás debido al escamado y agrietado, mencionados con anterioridad, que dan lugar a la aparición de nueva madera para un eventual contacto.

1.2.2.2. Extracción de componentes de la madera

Ciertos factores estructurales del vino, como es el grado alcohólico y el valor del pH, van a influir sobre la mayor o menor extracción de componentes de la madera y sobre el proceso de oxidación.

El etanol del vino actúa como disolvente de los componentes de la madera, extrayendo derivados de la lignina, polifenoles no flavonoides (ácidos y aldehídos) de la serie benzoica y cinámica, aceites esenciales, resinas y ceras, que aportan aromas especiales y taninos hidrolizables derivados del ácido gálico y elágico.

Un valor de pH bajo en el vino durante el proceso de envejecimiento ayuda a

mantener estable el color. Además, cuánto mayor es la acidez del vino, más importante será la cantidad de componentes que se extraerán de la madera.

La velocidad de extracción del roble es rápida. Algunos estudios indican que tan sólo es necesaria una semana para extraer el 90% de la extracción total en virutas no mayores de 1 mm (Singleton y Draper, 1961). Otros autores muestran incrementos de extracción por encima de los cuatro meses (Nykänen y cols., 1984). Reazin (1981, 1982) muestra que los constituyentes suministrados al whisky por las barricas, con la excepción del ácido acético y el glicerol, siguen una curva de función exponencial o hiperbólica decreciente. Muchos de los cambios ocurrían el primer año.

Efecto de la concentración de etanol sobre la extracción

El máximo de extracción de sólidos del roble se obtiene al 55% de etanol. Una preextracción con agua rebajó los resultados en sólidos del roble americano respecto a una siguiente extracción con etanol (29,3 g/kg frente al no tratado con 56,1 g/kg), pero el máximo de extracción permaneció al 55% (Singleton y Draper, 1961).

Las sustancias extraídas varían desde algunas solubles en agua como los azúcares, hasta componentes poco solubles como la lignina.

Otros estudios muestran efectos similares, prescindiendo del origen de la madera. Utilizando roble europeo, la extracción fue máxima al 45% de etanol (Skurikhin, 1966). Con barricas reutilizadas se incrementa la máxima extracción al 55% en etanol, extrayéndose en mayor cantidad la lignina. Desde el punto de vista organoléptico, con una graduación del 55%, el brandy se consideró de mejor calidad y fue descrito como "vainillina-floral", mientras que con una menor cantidad de alcohol, el descriptor fue "a

madera de roble".

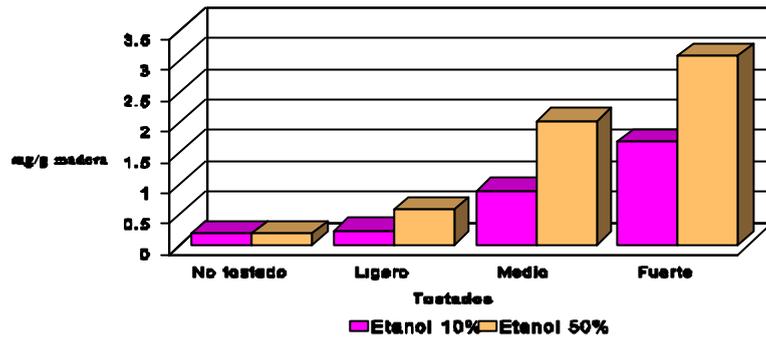
El Whisky añejado ocho años en roble nuevo tostado americano fue juzgado con un sabor normal a 59% en alcohol, menos maduro con una graduación del 63% y débil y diferente, con un gusto a "especias y roble verde", con un 77% en etanol (Boruff y Rittschof, 1959).

Artajona (1991) encuentra que la extracción de aldehídos furánicos y fenoles es más intensa a 50% de alcohol que a 10% y para roble con tostado fuerte, frente al de tostado ligero (Figuras 1.12 y 1.13). Ello significa que los aromas a vainilla, café o almendra serán más importantes en espirituosos conservados en barricas de roble que cuando se trabaje con vinos.

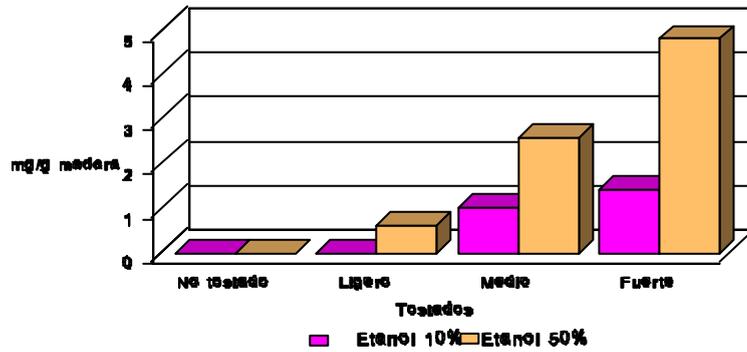
Para este mismo estudio, la medida de los polifenoles totales (DO 280) disminuye al aumentar el tostado para disoluciones al 10% en etanol, mientras que al 50% se observa un comportamiento a la inversa.

En consecuencia, el vino que presenta graduaciones entre el 10 y el 18% en alcohol, extrae de forma diferente que los espirituosos, enfatizando más en los componentes solubles en agua.

Aldehídos furfílicos



Aldehídos fenólicos



Efecto del pH sobre la extracción

La acidez del vino contribuye positivamente a la extracción de los componentes cedidos por la madera durante su crianza. En un estudio realizado por Skurikhin (1966), utilizando roble europeo, la extracción se incrementó desde pH 6 a pH 4 .

Por otro lado, Puech (1987) encuentra que una disolución al 10% en etanol ajustada a pH 3,5 permite una extracción más intensa de aldehídos y ácidos aromáticos que una disolución etanol-agua al 10% (v/v), siendo más sensibles a esta acidificación los ácidos aromáticos. Sin embargo, no encuentra diferencias significativas en el contenido de taninos y grupos metoxilo (Tabla 1.8).

Compuestos	Etanol 10%	Etanol 10% + pH 3,5
OCH ₃	1	1
Taninos	13,9	13,1
Ac.vainílico	16,9	31,1
Ac.siríngico	10,4	30,7
Vainillina	19,7	24,9
Siringaldehído	25,4	38,7
Coniferaldehído	15,5	15,5
Sinapaldehído	16,6	22

Tabla 1.8. Extracción de compuestos fenólicos del roble en función de la acidez del

medio. Resultados obtenidos en **mg/g** de madera, excepto grupos metoxilo y taninos dados en mg/g.

1.2.2.3. Evaporación.

El tonel puede ser considerado como una "interfase activa" entre un medio líquido (vino) y un medio gaseoso (aire ambiente de la bodega). Entre los fenómenos de cambio a través de esa interfase, el más aparente es la pérdida de líquido designado por el término "consumo" por los profesionales.

Muchos estudios han demostrado que el agua y el etanol se evaporan a través de las barricas durante la maduración de los espirituosos (Guymon, 1972; Guymon y Crowell, 1970). Menos datos se encuentran sobre el vino, aunque se obtiene el mismo efecto (Blazer, 1991). Hay alrededor de un 1 a un 9% menos de volumen de bebida por barrica de 225 litros por año de maduración, dependiendo del depósito, temperatura, humedad relativa y circulación de aire alrededor de la barrica (Ribéreau-Gayon, 1933).

El agua es la molécula presente más pequeña, por lo que puede difundir más rápidamente que cualquier otra. La humedad relativa tiene un menor efecto que la temperatura (Philip, 1989), pero para una temperatura dada, la humedad alta ralentiza la velocidad de escape del agua. Las temperaturas altas y una mayor circulación del aire externo incrementan la pérdida de volumen.

El etanol escapa también del interior de la barrica por difusión y evaporación a través de las duelas. Ya que usualmente escapa a una atmósfera libre de etanol, pero no

así a un gradiente de vapor de agua, la concentración de etanol en la bebida residual puede aumentar si la humedad es baja o caer si ésta es alta. Así, se ha obtenido que la pérdida de etanol es mayor cuanto más alta sea la humedad de la bodega (Venter y Baumgarten, 1987).

Agua y etanol se pierden y el volumen decrece, pero la concentración de alcohol etílico en la bebida remanente depende de la velocidad de pérdida de ambos. El punto de equilibrio para un contenido constante de etanol es alrededor de un 70 a 65% de humedad relativa, aunque se ve afectado por el tipo de bebida, la temperatura y otros factores (Singleton, 1995).

Los constituyentes no volátiles incrementan su concentración en proporción al volumen perdido. Este es el caso de un estudio sobre brandy, que presenta un contenido al menos un 15% más alto que el inicial en nueve fenoles de bajo peso molecular, incluyendo la vainillina y el ácido gálico, después de producirse una pérdida de etanol (Venter y Baumgarten, 1987).

Muchos otros componentes volátiles son suficientemente grandes para no difundir tanto como el etanol, por lo que caen menos o incrementan su concentración (Yoshizawa y cols., 1981).

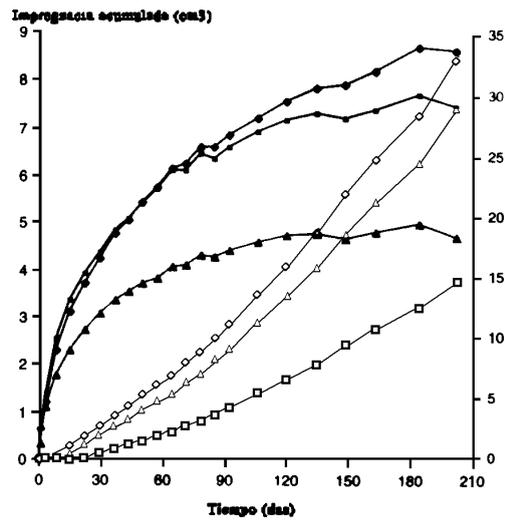
En condiciones constantes, las pérdidas de volumen son lineales y pueden ser estimadas con bastante aproximación partiendo de datos previos. En Scotch, el volumen perdido obtenido para un período de ocho años fue del 11% a 3°C, del 15% a 9°C y del 22% a 17°C y un promedio de 5,8% v/v de pérdida de etanol en un intervalo de humedad relativa entre 56 y 90%. (Philip, 1989).

Otro aspecto a tener en cuenta son las extracciones asociadas a la maduración, que se producen dentro de la madera, pero que requieren la presencia de líquido libre que lleve a cabo la difusión de los compuestos extraídos al seno de la bebida. La evaporación debe ocurrir también dentro de la madera, pero en una capa más externa de la madera respecto a la de líquido libre.

Por consiguiente, las células de la pared interior estarían completamente saturadas, al igual que las inmediatamente interiores de la madera. Progresivamente en dirección al exterior, el líquido libre decaerá y el espacio de gas o vapor se incrementará. En el sitio donde el agua libre cesa de estar presente, la extracción cesaría y la evaporación se volvería preferente. Este lugar se denomina punto de saturación del grano con 30% de humedad. Este "punto" dentro de la duela fluctuará según la estación del año y cambio de condiciones. Dentro de la madera, desde el nivel de saturación del grano hasta el exterior, la madera comienza a contraerse y se aproxima gradualmente a las condiciones prevalecientes en el exterior de la barrica.

Por tanto, el enclave del punto de saturación depende del nivel de impregnación de la madera, que, a su vez, está condicionado por las condiciones medioambientales de la bodega. Esta relación fue estudiada por Schuetz en 1986, sumergiendo muestras de roble de tonelería en recipientes en contacto con una disolución modelo y equilibrados a temperatura constante en humedad controlada durante 107 días. Las medias obtenidas de penetración del vino sintético en la madera fueron de 2,7 mm a 23% de humedad relativa, 3,11 mm a 52% y 3,15 mm a 68% de humedad relativa. La impregnación de líquido en la madera tiene, como segunda mayor consecuencia enológica, la liberación de sustancias extraíbles de la madera en la fase líquida (Moutounet y cols., 1993).

Con el objetivo de medir con precisión la cinética de impregnación del líquido de



la madera y de la evaporación en la superficie, Feuillat y cols. (1994), montaron un dispositivo experimental miniaturizado, que ha permitido obtener las curvas experimentales para 3 especies de madera tradicionalmente empleadas en tonelería (Figura 1.14).

El análisis de las cinéticas de estos fenómenos ha permitido describir el régimen transitorio y permanente. Los acontecimientos característicos del régimen transitorio son:

- Una fase de impregnación muy rápida durante los cuarenta primeros días seguida de una parte asintótica.
- Una fase de latencia llamada "retraso en la evaporación", seguido de un flujo másico que tiende a una función lineal del tiempo.
- El sistema está en equilibrio cuando la impregnación llega a la asintota (perfil

de humedad en equilibrio con las condiciones ambientales). El funcionamiento en el equilibrio se caracteriza entonces por un flujo entrante (impregnación en la cara interna) de igual magnitud que el flujo saliente (evaporación en la cara externa).

Estos resultados concuerdan bastante bien con las observaciones en bodega que indican que el volumen de "consumo" es más importante el primer año de utilización de las barricas (madera nueva) y particularmente notable durante las primeras semanas (Pontallier, 1987).

Las variaciones cuantitativas de estos fenómenos parecen ligadas a las condiciones de transferencia externa (humedad relativa del aire, temperatura) y a las condiciones de transferencia interna (propiedades de la pieza de madera) (Feuillat y cols., 1994).

1.2.2.4. Oxidación.

Es usual decir que el oxígeno difunde a través de las duelas de la barrica hasta llegar al vino.

Sin embargo, Peterson (1976) mostró que las pérdidas de líquido causadas por los defectos del embotellado, al igual que la evaporación de etanol y agua del vino, desarrollan un vacío en la barrica. Esto no ocurriría si el oxígeno o el nitrógeno del aire pudieran difundir a través de las duelas húmedas y rellenar el espacio vacío del interior del depósito.

Algunos libros ingenieriles indican que el oxígeno difunde a través de la madera seca un 80% tan rápido como a través del aire en reposo. La diferencia para que difunda este gas en la barrica llena es la necesidad de estar en forma disuelta en el líquido de la duela húmeda.

En un trabajo reciente, Moutounet y cols.(1993) han estudiado la incidencia de un sistema de cierre hermético y tradicional de las barricas sobre las pérdidas de líquido y sobre los fenómenos oxidativos. Concluyen que el "consumo" es el fenómeno motor de la transferencia de oxígeno ligado a la crianza en barricas.

Con un taponado hermético y sin llenado, el espacio vacío podría llegar a ser tan grande que el vino no podría impregnar todo el interior de la barrica. Entonces el paso de oxígeno a través de la madera seca sería rápida.

Por tanto, la mayor parte del oxígeno que alcanza al vino en depósitos de madera llega vía el espacio generado por pérdidas de líquido, las cuales obligan a abrir y llenar la barrica o durante los trasiegos. Así, en barricas de vino no agitadas, el oxígeno disuelto decrece con la profundidad (Vivas y Glories, 1993).

Dentro del proceso oxidativo deben considerarse dos clases de fenómenos: la disolución de oxígeno en el vino, fenómeno físico y su combinación con los componentes del vino, fenómeno químico.

La solubilidad del oxígeno difiere de un vino a otro según su grado alcohólico. Los vinos más ricos en alcohol lo disuelven mejor, pero la disolución disminuye cuando la temperatura aumenta. Esta variación es del orden de 6 cm³ por litro a 20°C y de 8 cm³ a 0°C.

Durante el proceso de disolución del oxígeno, se manifiestan diversas transformaciones en la composición química de los vinos, que afectan principalmente a la formación de acetaldehído, así como de ésteres procedentes de la combinación de poliacidos y etanol. Sin embargo, es en los compuestos polifenólicos, donde la influencia del oxígeno es más evidente produciendo transformaciones importantes, que afectarán en definitiva a las cualidades organolépticas del vino.

Como el oxígeno difunde hasta la parte de líquido libre de las duelas contra la corriente de vapores de agua y etanol, reaccionará con el vino o con compuestos oxidables de la madera, como el ácido gálico, antes de llegar al seno de la bebida. El producto de la oxidación de fenoles se polimeriza y se vuelve marrón.

La oxidación continuada conduce a productos tal como el ácido elágico y a compuestos alifáticos formados a partir de rupturas de anillo del ácido gálico (Tulyathan y cols., 1989).

El oxígeno disuelto no se combina directamente con las sustancias reductoras del vino, entre las cuales ocupan un importante lugar los compuestos polifenólicos. Las sales férricas son principalmente las que actúan como activadores del oxígeno. Por otra parte, son las trazas de cobre existentes en el vino las que refuerzan bastante el efecto catalizador del hierro. En ausencia del hierro y del cobre, el oxígeno del aire no es activo, es incapaz de combinarse con muchas de las sustancias reductoras del vino. La mayor aportación sobre estos aspectos proviene de continuadas investigaciones de la escuela de Burdeos desde 1930 (Ribéreau-Gayon y cols., 1976).

1.2.2.4.1. Formación de acetaldehído

Debido al contenido de fenoles oxidables, el vino fijaría oxígeno. Esta oxidación produce un mol de peróxido de hidrógeno por mol de O₂ consumido (Wildenradt y Singleton, 1974).

El peróxido de hidrógeno produce oxidaciones adicionales que no pueden ocurrir directamente con el oxígeno, como por ejemplo el etanol a acetaldehído o a ácido acético (Vivas y cols., 1995):

Install Equation Editor and double-
click here to view equation.

Por consiguiente, además del etanal generado durante la fermentación, su producción aumenta lentamente durante la crianza de los vinos en barricas de madera. Este hecho, tiene una triple incidencia en la bebida.

Por una parte, se producirá un aumento de la acidez volátil por oxidación del acetaldehído a ácido acético, que puede aportar atributos desagradables al vino a partir de un nivel determinado.

También tendrá una incidencia gustativa, tendiendo a "maderizar" los vinos, aunque parece ejercer un efecto favorable en vinos espumosos.

Sin embargo, la característica más sobresaliente de este aldehído durante el envejecimiento en barricas es la de ejercer de unión entre la materia polifenólica. Este hecho implica la condensación entre polifenoles vía el etanal, que supone una disminución en la astringencia, un aumento de la suavidad y la estabilización del color, con disminución

de los colores amarillo y teja, en favor de los morados. En consecuencia, el acetaldehído es un componente imprescindible para la fijación del color del vino, aunque en exceso puede provocar insolubilización y, por tanto, precipitación de materia colorante (Ruiz, 1994).

1.2.2.4.2. Evolución de los ésteres.

Se distinguen tres tipos de ésteres según su procedencia:

- Provenientes del hollejo de la uva participan en muy pequeña concentración en el aroma primario. Son acetatos de alcoholes superiores y ésteres etílicos de ácidos grasos de más de dos átomos de carbono.
- Ésteres producidos por levaduras y bacterias, acetatos y lactatos de etilo principalmente.
- Ésteres ácidos producidos por esterificación química (y velocidad muy lenta) de poliácidos con el alcohol. La esterificación se produce principalmente durante los dos primeros años de conservación. Después se vuelve mucho más lenta y casi imperceptible de un año a otro. Si los ésteres participan del aroma primario, la esterificación química no juega prácticamente ningún papel en el desarrollo del bouquet. No hay relación entre la dosis de ésteres y la calidad del vino.

La barrica

En efecto, en un tiempo se pensó que la esterificación debida al envejecimiento tenía una gran importancia organoléptica, sin embargo, Peynaud (1936, 1937) demostró que el olor característico del vino se resiste a la saponificación alcalina, por lo que son sustancias no estéricas. Tan solo el acetato de etilo parece tener un efecto claro sobre el vino, aportando un olor desagradable.

La reacción de esterificación entre un ácido orgánico y el alcohol etílico es muy lenta. Su velocidad va disminuyendo en el tiempo hasta anularse, estableciéndose un

Install Equation Editor and double-
click here to view equation.

equilibrio entre las cuatro sustancias que entran en juego, ácido, alcohol, éster y agua:

Berthelot estudió en 1863 la reacción de esterificación, dando una fórmula empírica para obtener, de forma aproximada, el porcentaje de ácido que podrá esterificarse en el equilibrio en función de la cantidad presente de alcohol:

Install Equation Editor and double-
click here to view equation.

donde:

Y es el porcentaje de ácido libre inicial que será esterificado.

A son los gramos de alcohol contenidos en 100 g de vino sin extracto (se considera que el extracto es de 20 g/l).

Por otra parte, el estado final de equilibrio de una reacción, regido por la ley de acción de masas, depende de la concentración en ese instante de cada uno de los

constituyentes. Indicando con x la cantidad en moles/l de ácido esterificado con el alcohol

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

etílico en el equilibrio, se podrá escribir la siguiente expresión:

donde K no depende prácticamente de la temperatura, ni de la naturaleza del ácido orgánico. Esta constante es sensiblemente igual a cuatro para la formación de ésteres etílicos.

En el vino, tanto el alcohol etílico como el agua son componentes mayoritarios en los que la esterificación influirá mínimamente en su concentración molar, pudiendo

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

hacer las siguientes aproximaciones:

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

Así, el porcentaje de ácido esterificado será:

donde N es el número de moléculas de éster en el equilibrio por cada 100 moléculas de

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

ácido libre:

En la Tabla 1.9 se indican los porcentajes de acidez esterificada en el equilibrio para vinos de diferentes graduaciones, calculados según la fórmula de Berthelot y según

La barrica

la ley de acción de masas (Ecuaciones 1.1 y 1.3 respectivamente).

Alcohol (% vol)	Ley de acción de masas	Fórmula Berthelot
7	8,51	8,55
9	10,89	10,02
10	12,09	10,76
12	14,34	12,20
14	16,62	13,67
16	18,84	15,31

Tabla 1.9. Porcentajes de acidez esterificada en el equilibrio según la graduación alcohólica del vino.

Los resultados obtenidos mediante la aplicación de los dos métodos difieren sensiblemente, según las aproximaciones hechas, pero dan idea de la tasa máxima de ésteres formados.

Por otro lado, Ribéreau-Gayon y Peynaud (1936) sometieron a esterificación en disoluciones sintéticas de 10° de graduación alcohólica, una serie de ácidos a concentraciones próximas a las que se encuentra en el vino, a dos pH diferentes (3 y 4) y manteniéndolas a 100°C por 24 horas y por 30 días (Tabla 1.10).

Estos autores observaron que la naturaleza del ácido y el pH son factores

determinantes de la velocidad de reacción. El coeficiente de esterificación límite obtenido mediante la aplicación de la ley de acción de masas o de la fórmula de Berthelot no se obtiene en ningún caso a pH = 3 después de 30 días de calentamiento a 100°C.

Ácido	pH = 3		pH = 4	
	24 h , 100°C	30 días, 100°C	24 h, 100°C	30 días, 100°C
Ácido succínico	8,4	10,2	3,9	9,3
Ácido málico	9,0	10,2	3,8	9,1
Ácido láctico	8,5	9,8	3,0	8,8
Ácido tartárico	5,0	9,3	1,5	8,6
Ácido cítrico	4,4	6,7	3,0	6,3
Ácido acético	2,7	9,0	1,2	7,7
Ácido butírico	1,4	8,7	0,7	7,6

Tabla 1.10. Resultados de la esterificación expresado como acidez libre esterificada de cada ácido en disolución diluida a 10° de etanol.

En otro ensayo (Tabla 1.11) obtuvieron que los datos referidos al porcentaje de esterificación empíricos son siempre menores a los obtenidos en la teoría y que su relación disminuye con la edad del vino de manera que podría servir como indicativo de la edad aproximada del vino (Ribéreau-Gayon y Peynaud, 1936).

Por tanto, para un poliacido, la naturaleza de los ésteres formados depende del pH, de manera que aumenta su producción con la disminución del pH. Para el valor de pH

La barrica

de interés enológico, es decir, entre 2,8 y 3,8, el contenido es muy pequeño. La formación de ésteres neutros se lleva a cabo esencialmente por vía biológica. Así, el origen del acetato de etilo está en las levaduras y en las bacterias acéticas y el del lactato de etilo está en las bacterias malolácticas. La esterificación química solo tiene lugar en la formación de ésteres ácidos.

Edad del vino	Valor medio de la relación
de 22 a 43 años	0,75
de 6 a 10 años	0,66
de 4 a 5 años	0,64
3 años	0,62
2 años	0,56
8 meses	0,34

Tabla 1.11. Datos que relacionan la edad del vino con la razón entre el porcentaje de ésteres totales encontrados empíricamente y el valor límite teórico según Berthelot.

Además, de cuanto se ha expuesto se deduce que el contenido en ésteres del vino depende de su composición y de su edad, de manera que el aumento de ésteres se realiza principalmente durante los dos primeros años de conservación y en seguida se ralentiza. Ribéreau-Gayon y Peynaud (1936) han encontrado que después de 50 años de conservación se obtiene un porcentaje de esterificación de 3/4 partes del valor teórico.

En cuanto a los ésteres neutros del ácido tartárico, málico y cítrico, no se han encontrado en vinos jóvenes, formándose tan solo con la influencia de catalizadores químicos; aun así, es raro que sobrepasen globalmente la cantidad de 0,75 meq/l.

1.2.2.4.3. Evolución de polifenoles

En general, se observa dentro del grupo de los flavonoides, la pérdida constante de antocianos monoméricos con el tiempo (Berg y Akiyoshi, 1956). Dichos compuestos responsables del color rojo violáceo de los vinos tintos, se encuentran de forma natural en los hollejos de las uvas, siendo cedidos al mosto durante la maceración. Junto a los antocianos y dentro de los flavonoides se encuentran las catequinas y leucoantocianos, de color amarillo. Ambos componentes tienden a polimerizarse con el paso del tiempo y en presencia de oxígeno, dando lugar a formas mucho más evolucionadas, de elevado peso molecular. De igual forma, los taninos poco polimerizados, tienden a condensarse entre sí o con polisacáridos, formando grandes moléculas de color rojo anaranjado próximo a rojo teja, que pueden llegar a precipitar.

El primer ensayo relacionado con la evolución de los polifenoles fue realizado por Somers (1966, 1968) con el aislamiento de los taninos del vino mediante gel filtración y la observación de que se trataba de pigmentos flavonoides condensados de tamaño y estructura heterogénea.

En un estudio posterior (1971), este mismo autor sugiere que los antocianos monoméricos van incorporándose a estructuras poliméricas por interacción con las procianidinas. Además, encuentra que la fracción de pigmentos poliméricos es la mayoritaria en los fenoles totales de vinos de cualquier edad, estando en estrecha relación con

los progresivos cambios en el color durante el añejamiento.

En base a ello, Somers y Evans (1977) introducen el término de "edad química" del vino, cuya referencia es el incremento de las formas poliméricas a lo largo del envejecimiento. Mediante la aplicación de este índice, se observa una progresión constante de la edad química del vino con la edad cronológica.

Todas estas transformaciones se traducen en unas modificaciones de las características de color y sabor del vino. No obstante, cada una de estas reacciones pueden verse aceleradas o disminuidas dependiendo de la presencia abundante de oxígeno, enzimas oxidásicos o bien de antioxidantes, como por ejemplo el anhídrido sulfuroso libre.

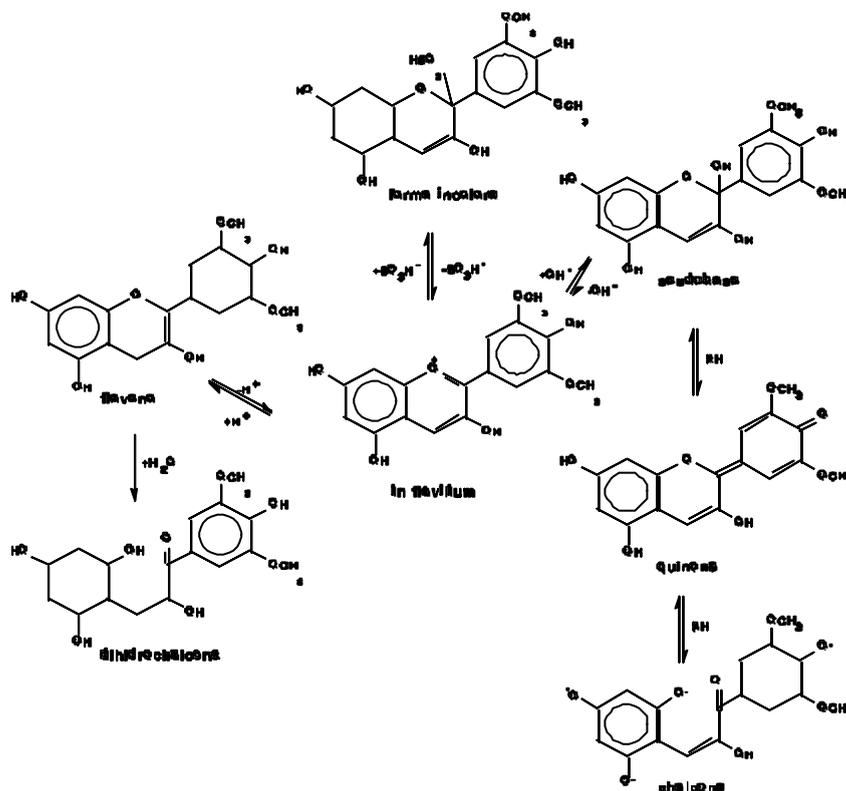
Modificación de antocianos

La composición de los antocianos de la uva está establecida desde hace muchos años (Ribéreau-Gayon, 1959), sin embargo la dinámica del color en el vino tinto durante el envejecimiento no es completamente conocida.

En general, existen dos tipos de transformaciones de antocianos que pueden afectar al color de los vinos:

- Transformaciones reversibles a las condiciones físico-químicas del medio, dando una decoloración pasajera de los pigmentos.
- Transformaciones irreversibles que se acompañan de una destrucción definitiva del color.

En la Figura 1.15 se muestran los diferentes estados de la molécula de antocianos



en función de la composición fisicoquímica del medio.

En primer lugar, existe un equilibrio bien conocido entre la forma roja del ion flavilium y un derivado incoloro conocido con el nombre de pseudobase. La proporción de equilibrio depende del pH del medio, de manera que se ha encontrado que la coloración de una disolución de antocianos es de 6 a pH 2,9 y de 1 a pH 3,9 (Ribéreau-Gayon, 1959).

Cerca de la neutralidad aparece una forma azul, correspondiente a una base

anhídrido con estructura de quinona. En medio fuertemente alcalino se produce apertura de anillo, con la formación de una chalcona.

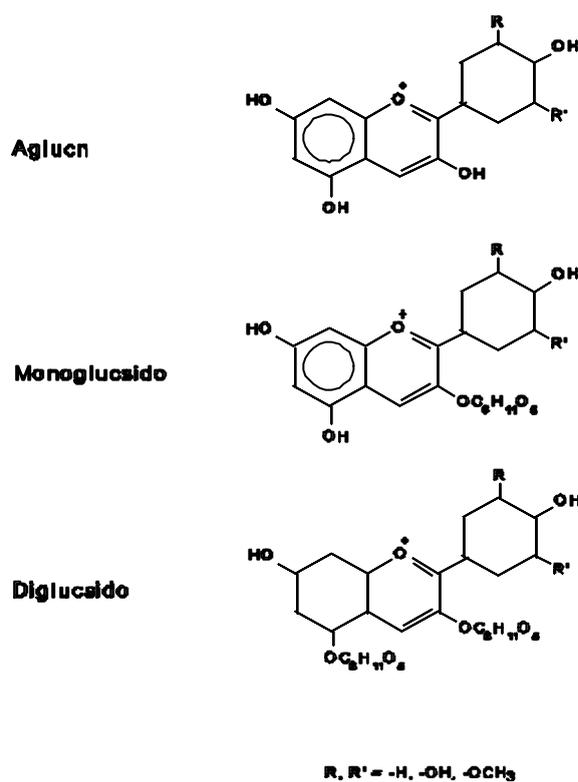
La adición y reacción de anhídrido sulfuroso con antocianos da lugar a una combinación incolora que es reversible.

Por último, tener en cuenta la posibilidad de reducción del ion flavilium a una forma incolora de 2-flaveno. Jurd (1967) encontró que en disolución acuosa estos flavenos se hidrolizan irreversiblemente en dihidrochalconas, y en no acuosas son oxidables a sales de flavilium.

Además una fracción de los antocianos del vino están presentes bajo la forma de glucósidos. Cada una de estas formas glicosidadas puede estar acetilada con p-cumárico, cafeico, acético y posiblemente otros ácidos.

Hidrólisis de antocianos heterósidos

Ferré y Michel (1947) encontraron un aumento de la materia reductora (azúcares) de 0,4 a 0,6 g/l por año en el curso del envejecimiento del vino. Existe una hipótesis de que durante el añejamiento se realiza la hidrólisis de los antocianos glucosidados, pasando a aglucones (Figura 1.16), con liberación de azúcares reductores que explicaría el aumento de la sustancia reductora. Esta hipótesis no parece del todo verosímil ya que la cantidad de azúcares ligados a los antocianos es bastante baja, por lo que se prevee que no pueden liberar mucho más de 0,1 g/l. Así, parece más probable que este aumento de azúcares reductores durante el envejecimiento se produzca por la hidrólisis de polisacáridos presentes en el vino.



Oxidación

La lenta y constante penetración del oxígeno a través de las duelas de la bodega y la disolución gradual de los elagitaninos de la madera de roble, el cual constituye un buffer efectivo contra la oxidación durante el proceso de envejecimiento, son las principales características del vino tinto añejado en bodega.

Los elagitaninos son fácilmente oxidados. La gran capacidad de estas sustancias para consumir oxígeno es debida a la presencia de varias funciones hidroxilo en posición

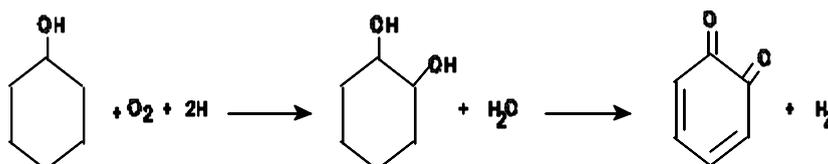
orto, de manera que un reciente estudio realizado por Vivas y Glories (1996) demuestra que los elagitaninos (E[OH]) tienen un mayor poder oxidativo que los polifenoles del vino, participando en reacciones de peroxi-radical que dan lugar a quinonas (E=O) o fenoles radicales libres (EO \cdot), hidroperóxidos orgánicos (E[OOH]) y H₂O₂ (Okuda y cols., 1989):

Install Equation Editor and double-
click here to view equation.

El H₂O₂, así formado, es usado para oxidar los compuestos del vino y especialmente para transformar etanol en acetaldehído.

Por tanto, los elagitaninos se revelan como reguladores de la oxidación, absorbiendo rápidamente el oxígeno disuelto y facilitando la hidroperoxidación de los compuestos del vino. Esta reacción induce la condensación de tanino/antociano vía acetaldehído, favoreciendo la estabilización y aumento del color morado y previniendo el desarrollo del color amarillo. Además, la estructura de los taninos del vino se modifica, reduciendo su astringencia y limitando la precipitación de materia colorante, debido a su alto nivel de polimerización.

Aunque los elagitaninos previenen de la acción del oxígeno sobre los compuestos fenólicos del vino durante su envejecimiento, se produce una considerable oxidación de monofenoles a ortodifenoles y de éstos a ortoquinonas amarillas (Somers, 1983). El resultado neto en la oxidación de unidades fenólicas orto-dihidroxi, de componentes del vino tales como catequinas y procianidinas, se muestra en la Figura 1.17.

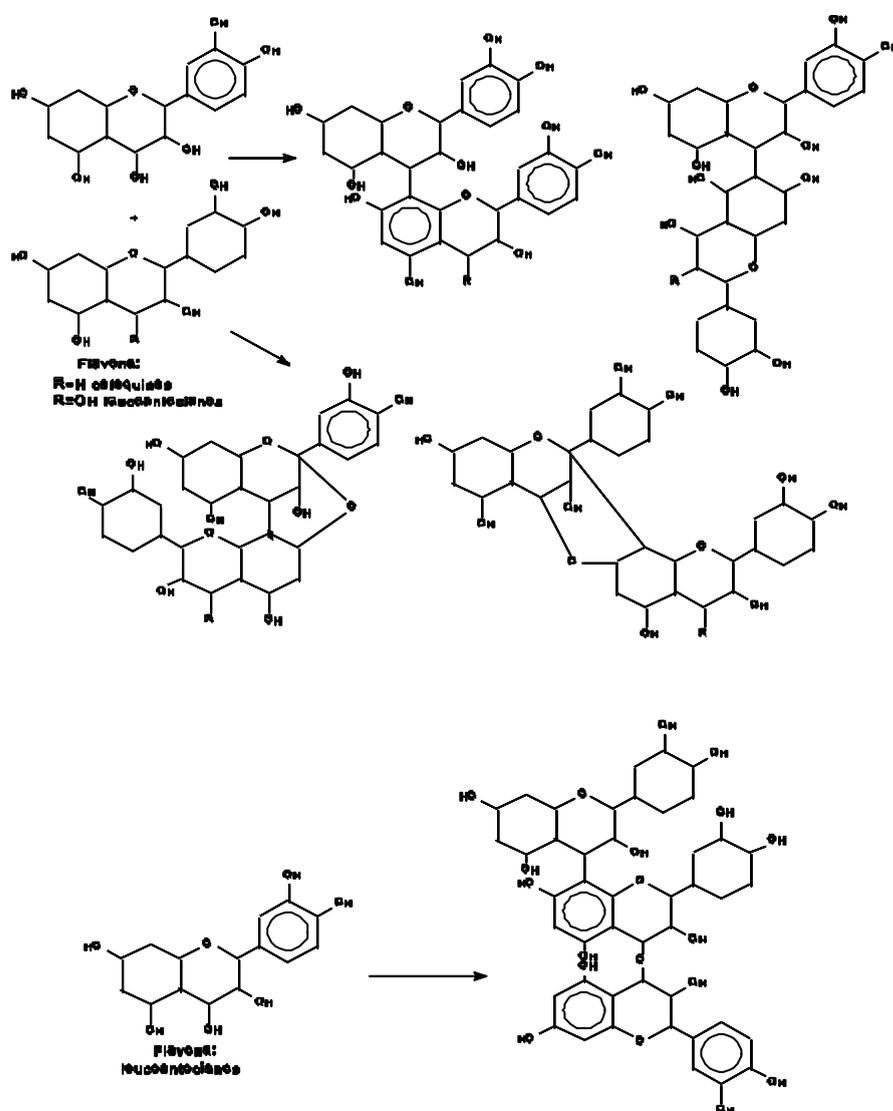


Condensación de flavonas

Durante el envejecimiento las moléculas de flavona (catequinas y leucoantocianos) se condensan por medio de uniones entre la posición 4 de un flavandiolo y la posición 6 u 8 de otra molécula de flavandiolo o de flavanol, para formar los taninos.

El peso molecular medio de los taninos varía según las determinaciones realizadas por Ribéreau-Gayon y Glories (1971) de 700 uma para el vino joven (condensación de 3 moléculas de media) a 4000 uma para un vino viejo (condensación de unas 14 moléculas). El estado de condensación influirá sobre el color y otros caracteres organolépticos. Varios mecanismos de condensación han sido propuestos (Jurd, 1969; Ribéreau-Gayon, 1973 y 1974). En la Figura 1.18 son explicitados para la condensación de 2 o 3 moléculas elementales de flavona. Los mismos mecanismos pueden ser propuestos para la polimerización comprendida entre 14 y más moléculas de flavona.

La barrica



Polimerización flavona-antociano

A lo largo del tiempo han habido muchas especulaciones acerca de la estructura de los polifenoles del vino, por polimerización de flavonas y copolimerización de antocianos (Somers, 1971; Ribéreau-Gayon, 1974; Glories, 1978), pero sin llegar aún ha demostrar alguno de los modelos. No obstante, estas reacciones pueden verse aceleradas o disminuidas según algunos factores indicados por Somers (1983):

- En el proceso oxidativo las reacciones se producen igualmente bajo atmósfera de N₂ o CO₂, aunque en similares condiciones de conservación (25°C), se produce un incremento más rápido en el índice de edad en presencia de oxígeno, acompañado de una gran caída en la densidad del color y el desarrollo de turbidez en el vino.

- La temperatura es la influencia mayoritaria en la velocidad de reacción. En contraste con las marcadas transformaciones observadas a 25°C, los cambios en el color del vino bajo atmósfera inerte y a 3°C durante tres meses son prácticamente nulas, sin alteraciones apreciables en la composición y en las propiedades organolépticas.

- Hay otros factores involucrados en los primeros estadios del desarrollo del vino. Aunque el nivel de SO₂ libre en el vino joven tiene mucha influencia en el equilibrio de los antocianos y en la densidad del color, también influye en la velocidad de incremento de la "edad química". Además, variaciones relativas de acetaldehído libre parecen especialmente responsables de una gran variabilidad en los aspectos relacionados con el color.

Por otro lado, Ribéreau-Gayon realizó una serie de experiencias con disoluciones modelo de antocianos y taninos, con el fin de obtener información sobre el papel de estas

sustancias en la evolución del color del vino. Este autor, atribuye al tanino un papel predominante en la intensidad del color del vino tinto viejo. También parece innegable la contribución del tanino en el aumento de la tonalidad amarilla del color. La tonalidad roja residual del vino envejecido está relacionada con la presencia de antocianos, con estructura modificada por reacciones de oxidación y de condensación.

Inicialmente Somers (1966) propuso que las reacciones de catálisis ácida serían las que incorporarían los antocianos en las moléculas de tanino, aunque también cabía la posibilidad de que los antocianos monoméricos fueran físicamente atrapados dentro del entramado de la estructura tánica.

Más tarde, Somers (1971) propone que los pigmentos poliméricos del vino son el resultado de la condensación entre las sales de flavilium y flavonas (catequina o leucoantociano), con formación de un producto que conserva el grupo cromóforo de los antocianos y que sería el responsable del color rojo del vino añejado, según el mecanismo que se muestra en la Figura 1.19.

La sustitución en posición 4 da lugar a un pigmento estable a la variación del pH y a la acción decolorante del anhídrido sulfuroso. Además es muy poco extraíble con alcohol isoamílico, el cual extrae exclusivamente los antocianos. Esta supuesta copolimerización explicaría el comportamiento del vino tinto envejecido, el cual presenta una fracción de color no extraíble con alcohol isoamílico y menos sensible a la acción de la acidez y del anhídrido sulfuroso.

Varios investigadores han avalado la formación de productos de condensación, tanto en disolución modelo (Ribéreau-Gayon, 1973), como en el vino (Nagel y cols., 1982; Singleton y Trousdale, 1992; Watson, 1975), confirmando el modelo propuesto por Somers. Sin embargo, Timberlake y Bridle (1976) encuentran que la complejación de antociano-tanino ocurre en largos períodos de tiempo de meses en oposición a la duración de pocos días propuesta por Somers (1971). También hacen notar que las reacciones entre antocianos y catequinas ocurren más pronto que las que se dan entre antocianos y taninos en disoluciones modelo de vino.

A este respecto, Thorngate y Singleton (1994) mediante estudios de competición en vino sintético muestran que, para antocianos monoglucosídicos, las catequinas no compiten con los taninos en la formación de un aducto antociánico, sino que más bien las catequinas y los taninos reaccionan preferentemente entre ellos. Sin embargo, para antocianos diglucósidos las catequinas reaccionan con preferencia frente a los taninos para formar el aducto.

Desde el punto de vista organoléptico, la presencia de los antocianos en los polímeros de taninos afecta en la astringencia, el color, la finura y, en definitiva, en la calidad del vino debido a la mayor retención de los taninos en su presencia (Singleton y Trousdale, 1992).

1.2.3. Efecto sensorial en el vino durante el contacto con la madera

El análisis sensorial por perfiles e interrelaciones estadísticas indican que la vainilla, sabor a roble o madera, coco, medicinal, tostado, ahumado y especiado, son factores del sabor relacionados con la maduración de las bebidas en barricas (Williams y cols., 1984).

Se debe realizar un intento de asignar estos términos a causas químicas y de eliminar otros constituyentes sensorialmente insignificantes en relación a la maduración del vino con roble. Hay que tener en cuenta que la complejidad es un atributo deseable del sabor (Singleton y Ough, 1962).

Por otra parte, un número de compuestos del sabor presentes a niveles subumbral de percepción pueden combinarse para dar un efecto sensorial definitivo, pero supondrán una dificultad para identificarlos.

Un método para la determinación del impacto aromático de cada sustancia aromática ha sido descrito por Boidron y cols. (1988). La contribución de un compuesto volátil al aroma de un vino es estimado por su índice aromático $I = c/s$, donde c representa la concentración de la sustancia en el vino considerado y s es el umbral de percepción determinado en una solución sintética de referencia. El índice de recubrimiento es $IR = c/SR$, donde SR representa el umbral de recubrimiento, es decir el umbral de percepción medido en un vino de referencia e indica la concentración a partir de la cual el olor de la sustancia considerada domina el aroma global del vino. Puesto que I e IR son adimensionales, se le ha medido con el nombre de unidades olfativas (NUO). La Tabla

1.12 agrupa los valores umbrales determinados para diferentes sustancias obtenidas en el vino (Chatonnet y cols., 1989).

Sustancias	Agua	Solución sintética	Vino tinto	Descriptorios sensoriales
FURANOS				
furfural	8	15	20	almendra
5-metilfurfural	6	16	45	almendra tostada
alcohol furfurlico	1	15	45	heno verbena
LACTONAS				
trans metil-octolactona	0.064	0.11	0.32	coco, roble
cis metil-octolactona	0.028	0.025	0.074	
ALDEHIDOS FENOLICOS				
vainillina	0.105	0.065	0.32	vainilla
siringaldehído	> 50	-	-	-
FENOLICOS				
guavaol	0.0055	0.02	0.075	ahumado
4-metilguavaol	0.01	0.03	0.065	tostado humo
4-etilguavaol	0.025	0.047	0.15	especiado ahumado
4-vinilguavaol	0.032	0.13	0.38	nimienta
eugenol	0.007	0.015	0.5	clavo
fenol	5.5	15	25	tinta
o-cresol	0.045	0.12	0.8	asfalto
m-cresol	0.085	0.2	0.18	farmacia
4-etilfenol	0.13	0.44	1.2	establo caballo
4-vinilfenol	0.085	0.18	1.5	datura mezcla
siringol	0.4	1.7	2	ahumado
4-ali-2,6-dimetoxifenol	1.2	3	9	especiado ahumado
acetovainillona	3	15	25	madera vainilla

Capítulo I

Introducción

vainillato de etilo	1,3	2,5	8	vainilla
---------------------	-----	-----	---	----------

Tabla 1.12. Umbrales de percepción de sustancias volátiles del vino influenciadas por el envejecimiento en barricas de roble (concentraciones en mg/l).

En literatura han sido identificados miles de compuestos en vinos y espirituosos (Nykänen y Suomalainen, 1983). Considerando solo los provenientes de la barrica en la maduración, aún se tienen cientos de compuestos. Aquí, se desarrollan los más importantes.

Taninos

El carácter de los taninos (astringencia, aspereza y amargor) es realmente reconocible en vinos, sobre todo en blancos, almacenados en barricas de roble nuevas o fuertemente tratadas con virutas, principalmente de roble europeo.

Estos taninos del roble han sido asignados al grupo de los elagitaninos hidrolizables (Hennig y Burkhardt, 1962). A partir de ensayos utilizando un test cuantitativo y específico del color se verificó que los elagitaninos representan una alta proporción de los fenoles extraíbles tanto del roble europeo como del americano. Posteriormente, fueron aislados y estudiados tres elagitaninos comunes a ambos robles (Quinn y Singleton, 1985).

A partir de extractos de roble, fueron encontrados varios elagitaninos unidos a pentagalaoil glucosa: castalagina, vescalgina, grandinina, roburinas A-E, pedunculagina, castalina y vescalina (Hervé du Penhoat y cols., 1991). Similares resultados se obtuvieron en un estudio de vino Chardonnay madurado en barrica (Moutounet y cols., 1989). Estos

difieren unos de otros en el peso molecular (900-2000 uma), el número de mitades galoil (2 por precursor elágico, ácido hexahidroxidifenoico) y la unidad central (glucosa, xilosa, lixosa). Todos ellos son astringentes, pero bastante menos que la pentagaloil glucosa (Hervé du Penhoat, 1991) y tienen una estructura similar, por lo que se pueden considerar como un grupo.

Estos taninos del roble hidrolizan algunas formas insolubles del ácido elágico en el vino, y si esto ocurre en la botella, se produce una pequeña turbidez en vinos añejados en roble (Pocock y cols., 1984; Sims y Bates, 1994; Singleton y cols., 1966). Además se ha observado que en espirituosos los taninos del roble se vuelven hidrolizables y, aunque el ácido gálico persiste, los derivados del elágico sufren precipitaciones (Singleton, 1995).

Los estudios realizados no han conducido a la discriminación de *Q. robur* y *Q. petraea* en base a estos fenoles; sin embargo, se ha encontrado un mayor contenido en ácido gálico en *Q. rubra* (Scalbert y cols., 1986).

Por otro lado, Artajona (1991) encuentra que el roble americano es mucho menos rico en ácido gálico que el francés, pasando de 34,7 ppm en el vino conservado en barrica americana a unos 87 ppm en los vinos de barrica francesa. Así sugiere que este ácido fenol podría servir como huella digital para descifrar el tipo de roble utilizado en un envejecimiento.

Lignina y fragmentos

Los disolventes orgánicos, incluyendo el etanol pueden solubilizar algo de lignina de la madera (Pearl, 1967).

Capítulo I

Introducción

En análisis recientes, Viriot y cols. (1993) obtienen valores cercanos a 220 mg/l de lignina en muestras de coñac muy viejo, aunque el máximo obtenido para este polímero en otros estudios llega hasta los 800 mg/l.

El efecto sensorial de la mezcla lignina-etanol ha sido estudiada en una solución con 181 mg/l de lignina al 10% (v/v) en etanol, sin percibir ninguna diferencia significativa del sabor después de un año de envejecimiento, en comparación a la muestra modelo (Henderson, 1983).

Por tanto, la lignina puede ser significativa para el cuerpo y color de los espirituosos de larga maduración, no ocurriendo así en el caso de los vinos, puesto que la baja concentración de etanol en esta bebida y la pequeña solubilidad de la lignina no favorecen su extracción.

Carbohidratos

El contenido de azúcares provenientes de la madera en los espirituosos puede ser alta, representando una fracción grande de los sólidos totales extractables. Para vinos envejecidos, su liberación por hidrólisis se espera que sea mayor, puesto que es un medio más acuoso y ácido.

Muchos de estos azúcares son pentosas que, en general, no presentan un alto sabor azucarado, pero también suelen encontrarse cantidades apreciables de glucosa y fructosa. Es bien conocido que un nivel de glucosa residual en vinos secos puede no ser reconocido como dulce, pero si como "abocado".

Los azúcares obtenidos en Whisky al 55% en etanol y añejados por cuatro años en barricas de roble fueron los siguientes: 11,9 mg/l de arabinosa, 8,5 mg/l de glucosa, 2,4 mg/l de xilosa, 1,7 mg/l de fructosa y 0,5 mg/l de galactosa (Reazin, 1981). Aumentando el nivel de alcohol al 70%, bajó uniformemente el contenido en azúcares hasta un 55%.

El estudio de estos compuestos en vinos es complicado puesto que se encuentran ya de forma natural en él (Liu y Davis, 1994). En todo caso, se debe considerar que: a) hay algunos carbohidratos poliméricos extraíbles que pueden continuar con una hidrólisis; b) los azúcares identificados en espirituosos envejecidos están presentes en cantidades altas; c) los vinos pueden extraer más que los espirituosos; d) los taninos hidrolizables rinden cantidades apreciables de glucosa.

Muchas investigaciones apuntan a un general enriquecimiento de los vinos añejados, aportado por los carbohidratos de la madera.

Ácidos y ésteres

Varios ácidos, algunos ya presentes en el vino, aumentan en los espirituosos como resultado de la maduración en roble, provocando una caída del pH en los primeros estadios del añejamiento debido a la acumulación de ácidos (Guymon y cols., 1943; Liebmann y Schert, 1949), de los cuales el mayoritario es el ácido acético (Onishi y cols., 1977).

Una parte de este incremento proviene de la hidrólisis directa y extracción de la madera. Reazin (1981, 1983) añadió a un whisky etanol marcado con C^{14} e hizo un seguimiento del ácido acético y del acetato de etilo formados durante el envejecimiento.

Capítulo I

Introducción

De esta manera encontró que del 27 al 55% del ácido acético proviene de la oxidación del etanol, vía la formación de acetaldehído como producto intermedio.

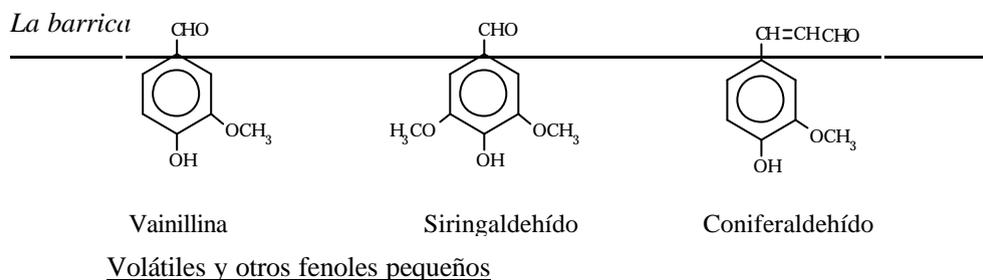
La oxidación del etanol sería producida por el peróxido de hidrógeno obtenido cuando los fenoles, como el ácido gálico, son oxidados (Tulyathan y cols., 1989; Wildenradt y Singleton, 1974). La acumulación de ácido acético por esta vía da lugar, particularmente en vino tinto, a la reacción de flavonoides con el producto intermedio acetaldehído.

En bebidas destiladas de graduación alcohólica alta el ácido acético se esterifica a acetato de etilo, de forma parcial. Sin embargo, en vinos, debido a su alto contenido en agua se favorece la hidrólisis de ésteres durante la fermentación (Ramey y Ough, 1980).

En las barricas de alta graduación, los ésteres etílicos tienden a incrementarse, mientras que los de otros alcoholes y de ácidos presentes en pequeñas cantidades, decrecen con el tiempo.

Para los ácidos grasos y sus ésteres, se ha reportado tanto su incremento como su caída durante el añejamiento de destilados (Guymon y Crowell, 1972; Onishi y cols., 1977).

Los ésteres volátiles, excluyendo el acetato de etilo, tienen olores afrutados agradables y tienen umbrales de percepción relativamente bajos. Por tanto, el aumento de estos productos durante la maduración con roble puede provocar una sobreimpresión afrutada en el sabor.



La mayor parte de los estudios realizados en este grupo han sido para la vainillina, siringaldehído, coniferaldehído, sinapaldehído, acetovainillona y acetosiringona (Figura 1.20) (Guymon y Crowell, 1968; Delgado y cols., 1990; Miller y cols., 1992). Todos ellos representan fragmentos de la lignina.

Según Maga (1985) el umbral de percepción de la vainillina en agua fue de unos 2 mg/l, de 0,5 para una solución al 10% en etanol y de 0,1 mg/l en 40% de etanol. Sin embargo, este umbral aumentó a unos 25 mg/l para siringaldehído, ácido vainílico y ácido siríngico en solución al 10% en etanol y a unos 80 mg/l para el sinapaldehído. Asimismo, las mezclas de ellos intensificaron el sabor.

En un estudio, se obtuvo en vino madurado en barricas nuevas un incremento de 0,4 mg/l de vainillina y los brandys unos 2 mg/l (Salagoity-Auguste y cols.).

En la fracción fenol de virutas tostadas, Dubois (1989) obtiene olores muy intensos a vainilla, a tostado y a caramelo. Los cuatro constituyentes mayoritarios son los aldehídos aromáticos clásicos: vainillina, siringaldehído, coniferaldehído y sinapaldehído. El olor a caramelo es debido a la presencia de cetonas. Por otra parte, los constituyentes mayoritarios de esta fracción fenólica son, en los vinos tintos envejecidos en barricas de roble, los ésteres de ácidos fenoles: vainillato de metilo, vainillato de etilo, siringato de etilo, siringato de metilo y el p-hidroxicinamato de etilo. Los aldehídos aromáticos no están presentes más que como trazas en los vinos, de los que la vainillina se encuentra en cantidades inferiores a 0,1 mg/l.

Capítulo I

Introducción

Los ácidos fenoles, especialmente el gálico, son probablemente importantes en las reacciones de oxidación de destilados. En vino, el ácido gálico preexiste, así como otros ácidos fenoles, especialmente los derivados del cafeico, eclipsando este cometido. Por otro lado, el ácido gálico representó el 7% del aumento en no flavonoides durante el envejecimiento de un vino blanco (Jindra y Gallander, 1987).

La pirólisis también puede formar otros fenoles de bajo peso molecular (guayacol, 2,6-dimetoxifenol, catecol, resorcinol e hidroxiquinona) que, aunque aportan olores medicinales y a tabaco, aparecen en los vinos en cantidades muy bajas para afectar al sensorial.

Otros fenoles que se cree relacionados con la madera (Boidron y cols., 1988) son el 4-etil y 4-vinil derivados de fenol y guayacol. El 4-etil-fenol ha sido descrito, respecto a atributos del olor, como no atractivo, "animal", a madera y fenólico. Las concentraciones encontradas en vinos van desde cero a 1,8 mg/l. Para vino tinto se encontró en cantidades de 0,4 mg/l (Dubois, 1983).

El 4-etil-guayacol tiene un umbral en agua de unos 20 µg/l y ha sido encontrado en vinos tintos a 400 µg/l o más. Tiene un olor menos desagradable y más complicado con atributos especiados, a clavo, medicinales y tostados.

La fermentación maloláctica puede ser una fuente de estos dos 4-etil-fenoles, puesto que algunas de estas bacterias pueden reducir el correspondiente hidroxycinamato y entonces descarboxilarlo. Un reciente estudio afirma que el crecimiento de *Brettanomyces* en vinos incrementa la suma de estos 4-etil-fenoles de 106 a 315% (Chatonnet, 1993a; Chatonnet, 1993b). Un tratamiento adecuado con SO₂ puede prevenir su aumento

La barrica

y por tanto la pérdida de calidad asociada. Por tanto, aunque asociado con contaminación de barricas, su producción es microbiológica.

Los 4-vinil derivados también provienen de vías diferentes a la maduración con barricas. El 4-vinil-guayacol viene del ácido ferúlico y tiene un olor especiado y a clavo más agradable, con un umbral de unos 10 µg/l en agua (Dubois, 1983). A partir de fermentaciones estándar se ha sabido que las levaduras tienen la habilidad de descarboxilar los hidroxycinamatos a sus correspondientes 4-vinil-fenoles (Chatonnet y cols., 1993; Humphries y cols., 1992). De hecho, un trabajo reciente atribuye el carácter especiado de los vinos Gewürztraminer a la conversión en la fermentación del alto contenido en ácido ferúlico (6 mg/l) a 4-vinil-guayacol (Grando y cols., 1993).

En vino blanco se han encontrado unas concentraciones de 70 a 1200 µg/l de 4-vinil-fenol y de 15 a 500 µg/l para 4-vinil-guayacol, mientras que en vino tinto su nivel es menor debido a la inhibición de la cinamatodescarboxilasa por los taninos (Chatonnet y cols., 1993).

El eugenol es un fenol que proviene de la madera, dependiendo su contenido del tipo de madera: en roble americano es mayor que en roble francés. Su umbral de percepción se estima que está alrededor de 11 µg/l en solución al 10% en etanol y de 50 µg/l en 20%. Su atributo predominante en el olor es a clavo, aunque se considera un indicador del tiempo a que se somete una bebida a madera de roble.

Oaklactonas

Los dos diastereoisómeros conocidos como oaklactonas son (3S,4S) cis y (3S,4R) trans gamma-lactonas del ácido 3-metil-4-hidroxiocetanoico (Günther y Mosandl,

Capítulo I

Introducción

1987). La relación para una muestra de roble europeo fue del 77% de cis y 23% de trans. Los umbrales encontrados han sido de unos 0,8 mg/l para la forma trans y de unos 0,07 mg/l para la cis (Otsuka y cols., 1974) y para una mezcla 1:1 de las dos formas en agua para un vino sintético fue de unos 0,02 mg/l (Chatonnet y cols., 1990).

El olor de las oaklactonas ha sido descrito como a coco. En vinos comerciales se ha encontrado este atributo relacionado al bouquet proporcionado por el roble. Sin embargo, hay evidencias de que a bajas concentraciones el olor detectado es a madera.

Un estudio realizado en vinos indicó la inexistencia de estos isómeros en un principio, aunque a los diez meses en barrica el tinto presentó 0,1 mg/l del cis y el blanco con dos meses de maduración tenía 0,15 mg/l y en cada caso un poco más de la mitad de trans (Marsal y Sarre, 1987). Por otro lado, Guymon y Crowell (1972) encontraron más lactona en maduración con roble americano. El carbonizado de la madera hizo descender la cantidad extraíble y el uso prolongado de las barricas provocó la exhaustividad (Guymon y Crowell, 1972; Onishi y cols., 1977). Asimismo, Sefton y cols. (1990) llegaron a la conclusión de que las condiciones de secado de la madera influyen en mayor medida que el origen y la especie de roble.

Compuestos misceláneos

Compuestos heterocíclicos del nitrógeno, en particular ciertas pirazinas, pueden estar provistos de sabores tostados y a nueces con un umbral bajo.

El furfural es producido con el calentamiento de pentosas: la ramnosa se convierte en 5-metilfurfural y las hexosas en 5-hidroximetilfurfural. Estos productos han

sido encontrados en madera de barrica, aumentando con el tratamiento de la madera con calor (Onishi y cols., 1977; Villarón y cols., 1991). Guymon y Crowell (1972) atribuyen a estos compuestos olor a caramelo, pudiendo contribuir en el sabor ardiente. En un estudio sobre virutas de roble tostadas obtenidas del cepillado de las duelas, se encuentra en la fracción neutra un olor a decocción unido a uno de almendra amarga, que se atribuye al furfural, 5-metilfurfural y acetil-2-furano, formados durante el tostado (Dubois, 1989).

Este mismo autor no encontró un aumento significativo del furfural y el 5-metilfurfural a lo largo de los meses de envejecimiento. De hecho, el furfural suele estar presente en todos los vinos, proveniente de la oxidación del ácido ascórbico; pero sus contenidos son siempre bastante bajos para que su composición odorante pueda contribuir al aroma de los vinos.

Asimismo, el furfural es un aldehído que puede reaccionar con el sulfuro de hidrógeno para formar furfuralmercaptano dando un olor muy próximo a las cremas aromatizadas con extractos de café. Este es un olor encontrado frecuentemente en casos de vinos envejecidos, pero es un olor que también desaparece progresivamente.

1.3. El tapón

El taponado con corcho debe tener un origen casi tan antiguo como la conservación de vino en botella. Hoy en día, el corcho sigue conservando su superioridad y su prestigio, y constituye el único sistema de taponado capaz de asegurar una conservación de larga duración de los vinos finos.

1.3.1. Estructura y propiedades del corcho

El corcho representa la corteza de una variedad de alcornoque, el *Quercus suber*, árbol que tiene la propiedad de reconstruir indefinidamente su corteza. Sin embargo, es necesario el paso de una decena de años entre cada recogida de planchas de corcho.

Este material está formado de pequeñas células hexagonales de una cuarentena de micrones. Se estima que 1 cm³ de corcho cuenta con unos 15 a 40 millones de células, donde el gas (nitrógeno y oxígeno) ocupan más del 85% del volumen. Esta elevada cantidad de gas permite al corcho una gran ligereza con densidades medias de 0,2 g/cm³.

El tejido suberoso está atravesado por poros o canales, llamados lenticelas, que son frecuentemente invadidas por mohos y otros microorganismos. Por tanto, los mejores corchos serán los que posean un menor número de lenticelas.

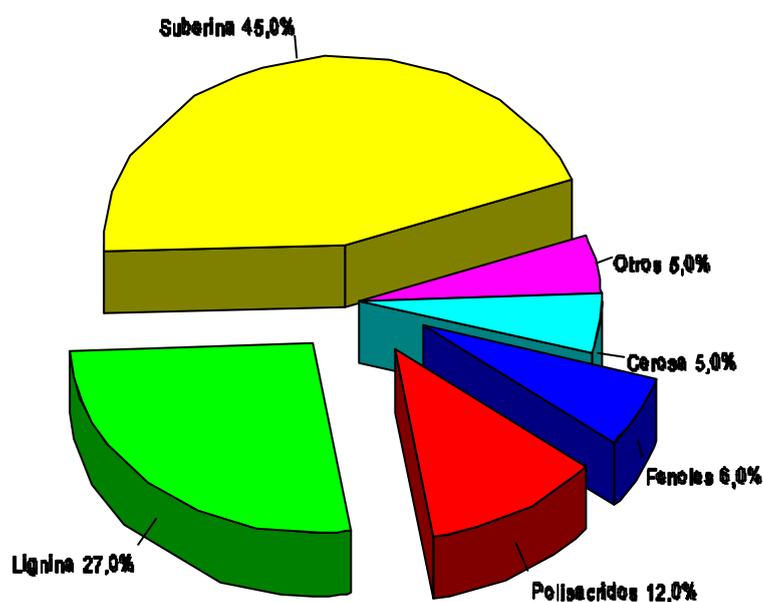
El tapón

Pero sus propiedades características residen en su gran flexibilidad, junto a su excepcional elasticidad, que le hacen recuperar rápidamente sus dimensiones después de una deformación.

La vuelta al volumen inicial se realiza en dos tiempos: desde que cesa su compresión un tapón vuelve rápidamente a los 4/5 de su primer diámetro; en una segunda fase, es necesario 24 horas para que recobre casi el total de su volumen. La fuerza de recuperación del tapón se puede observar después de haber sido descorchado. Si es flexible, presentará una forma acampanada al cabo de una hora y recuperará la uniformidad a las siete horas del descorche.

Su constitución química (Figura 1.21) le da al corcho las propiedades de impermeabilidad a líquidos y a gases y de imputrescibilidad. La suberina, que es la fracción principal con un 45%, es resistente a los disolventes. La parte cerosa constituye el 5% y es soluble en disolventes orgánicos.

Las paredes de las células contienen aún celulosa de los polisacáridos (12%), de la lignina (27%), de los compuestos fenólicos (6%), de las materias minerales... El corcho posee, además, los mismos taninos catéquicos de la madera de encina pero en menor cantidad.



En razón a su débil densidad, a su compresibilidad, a su elasticidad, a su impermeabilidad, a su larga conservación al contacto de los líquidos y a la estructura de la superficie pulida, el corcho constituye un material único para el taponado.

No existe una estadística fiable sobre la producción mundial de corcho. Las

estimaciones otorgan el 30% del potencial a Portugal, casi una cuarta parte a España (21%) y el resto repartido entre Argelia (20%), Marruecos (17%), Italia (4%), Francia (4%) y Túnez (4%) (Expansión, 1997). Sin embargo, otros lugares como Crimea y California están intentando aclimatar el alcornoque a sus hábitats.

El alcornoque portugués se desarrolla en zonas situadas al sur y norte del río Tago, beneficiándose de la influencia del océano Atlántico, que provoca una mayor flexibilidad y menor densidad del corcho respecto a los andaluces y extremeños.

Dentro de la producción española de corcho, Andalucía representa el 54% del total, Extremadura el 34%, Cataluña el 8% y Castilla-La Mancha el 3% (Vino y Gastronomía, 1997).

1.3.2. Proceso de fabricación

Desde que se planta un alcornoque hasta que se puede realizar la primera saca de extracción de corcho, pasan de 20 a 30 años y, normalmente, ésta primera es de mala calidad. Además, la extracción no debe realizarse en época de movimiento de la savia ya que quedarían impregnadas de ella.

El descortezamiento del alcornoque obtiene la corteza en planchas con mayor o menor espesor (2 a 6 cm). Estas planchas son puestas a secar durante dos o tres años, sometidas a las condiciones exteriores de sol y lluvia. Con el secado pierden su savia y su olor a madera verde, los polifenoles se oxidan y su textura se aprieta.

Capítulo I

Introducción

A continuación, las planchas de corcho son sometidas al hervido para desinfectarlas y limpiarlas de impurezas. Con este tratamiento el corcho se hincha y adquiere su elasticidad definitiva.

El descanso en una bodega fresca le aporta el grado necesario de humedad que facilite el proceso de cortado. Las planchas son expedidas en bandas cuya anchura sea la longitud del futuro tapón. Por entubado de las bandas con el sacabocados se obtienen unos cilindros, que cortados con las dimensiones adecuadas darán lugar a los tapones.

La superficie es pulimentada y los extremos son cortados y lijados de forma que sean perpendiculares al eje del tapón.

Después de su fabricación, los tapones son lavados sucesivamente con agua ligeramente clorada y con una solución de ácido oxálico para su esterilización y blanqueo respectivamente.

Los tapones son entonces clasificados según seis escalas de calidad, desde la "extra superior" o superfina, hasta la sexta y última categoría, atendiendo al número de defectos (graves, leves, agujeros, oquedades, grietas y necrosidades).

Es necesario mucho corcho bruto para hacer un buen tapón, de manera que la fabricación de 30 Kg de tapones requieren de unos 100 Kg de corcho. De esta porción, un 15% constituye la materia prima de los tapones de calidad superior, Los tipos Aflor@, Aprimera@ y Asegunda@, requeridos para los vinos envejecidos. Además, un buen corcho

tiene un precio elevado, que repercutirá de forma notable en el coste final del vino.

Debido a la inevitable escasez de corcho de alta calidad y a la dificultad de incrementar su producción, los cosecheros han buscado nuevas soluciones como son el baño de látex para tapar los poros o la utilización de corchos industriales de aglomerados muy resistentes y más homogéneo que el natural. Todos ellos han presentado algún tipo de problema, excepto el tapón de corcho expandido, fabricado a partir de partículas de corcho de primera calidad, aglomeradas con prepolímeros mediante un sistema que aplica la expansión en vez de la compresión. Este tapón presenta una densidad y un comportamiento similar o superior al de los naturales.

1.3.3. Factores que influyen en la calidad

La calidad del corcho viene marcada, como en el vino, por la elaboración y las características de cada cosecha. Al alcornoque le afectan las sequías y otros fenómenos meteorológicos, con el agravante de que las áreas de producción mundial del corcho se reducen a una franja relativamente pequeña.

Por otro lado, el conjunto de procesos mínimos que ocurren en un vino durante el embotellado pueden considerarse como una continuación de la crianza y, por lo tanto, están condicionados por la hermeticidad del recipiente. Esta a su vez depende de la calidad del corcho y del tipo de encorchadora utilizados y de la posición del corcho en el cuello de la botella.

Es preciso que el tapón posea la elasticidad suficiente para presionar sobre las paredes del cuello de la botella de forma permanente, y que no contenga fallos, quiebras o agujeros, a través de los cuales pueda penetrar con facilidad el aire. El tapón, sin

Capítulo I

Introducción

embargo, debe permitir el paso de aire del exterior en límites reducidos y uniformes para que el vino respire. Si llega más aire del necesario al vino, el proceso enzimático se acelera y el vino termina por enranciarse o avinagrarse.

La vida del tapón albergado en la botella viene limitada no solo por los ataques de mohos o de polillas desde el exterior sino también por el contacto con el vino que hace envejecer al corcho con contracción del tapón y pérdida de contacto con las paredes internas del cuello de la botella.

Desde un punto de vista práctico los corchos de baja densidad son propensos a hundirse al introducir el descorchador, ser expulsados en época de calor y ser fácilmente impregnables, que se traduce en un nivel oxidativo alto. Por otro lado, una densidad alta del corcho provoca, en principio, su agrietamiento al ser extraídos.

Las mediciones sobre elasticidad realizadas por Ruiz (1994) no parecen tener relación con la densidad, aunque sí con la velocidad y la fuerza de recuperación. Así, la zona de densidad 0,15-0,18 g/cm³ recupera satisfactoriamente con fuerza y garantiza el cierre en el menor tiempo posible. Una densidad más alta da lugar a recuperaciones muy lentas, mientras que la densidad baja provoca cierres sin fuerza, con envejecimiento rápido por contacto con el vino.

Tampoco parece tener relación directa con el gusto a tapón aportado al vino, ya que no se ha establecido una vinculación entre tamaño de célula y gusto. A pesar de ello, se ha observado la anomalía de gusto desagradable a tapón con mayor frecuencia al utilizar corchos de densidad inferior a 0,14 g/cm³.

El tapón

Este hecho se debe principalmente a gustos no deseados a mohos y residuos clorados que se desarrollan en oquedades del tapón a las que no llega la desinfección o enjuagues del tratamiento corchero. Desde este punto de vista, el gusto a tapón ocurre en tapones con cavernas y, por tanto, de baja densidad, aunque no por tamaño de célula.

Por el contrario, los cultivos de mohos se desarrollan con mayor facilidad en los tapones de menor densidad. Los mohos son la población microbiana normal del corcho y posteriormente del tapón fabricado, persistiendo después del embotellado. Sin embargo, no parece aportar aspectos indeseables al vino, salvo en casos de humedad muy alta en los corchos.

A este respecto, Ruiz (1994) en un estudio de la variación de dimensiones para tapones de distintas densidades, en función de la humedad, deduce que los cambios de humedad afectan de forma importante a los tapones de densidades superiores a 0,18 g/cm³.

Este mismo autor, utilizando tapones de iguales características pero de diferente origen comercial en la crianza de un mismo vino, hace notar la gran variación en algunos parámetros relacionados con el color, sin obtener uniformidad en los resultados.

Una anomalía muy habitual durante el envejecimiento del vino en botelleros rescos, con menos del 70% de humedad, es el ataque de la polilla del tapón, que se manifiesta como una acumulación de polvillo del corcho en el exterior del tapón.

Este insecto desarrolla una galería en la zona del corcho más próxima al cuello de la botella, hasta llegar a la zona humedecida por el vino. Esta alteración no suele afectar directamente al vino, aunque puede impedir en gran medida la resistencia de éste a los

Capítulo I

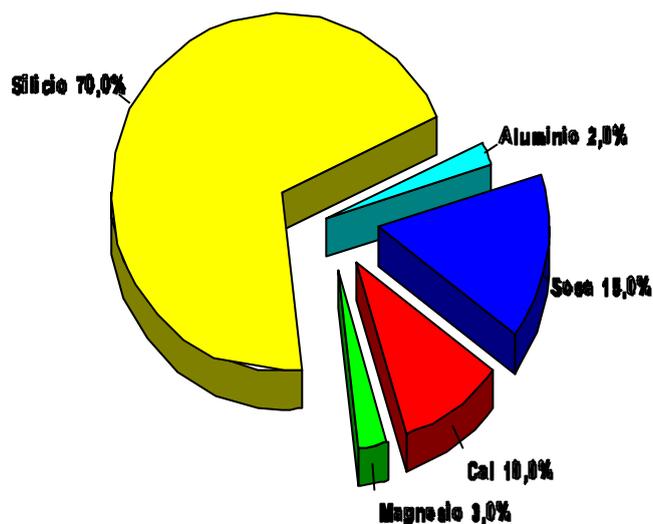
Introducción

cambios térmicos.

1.4. La botella

La botella permite la buena presentación del vino; pero no es solamente una forma cómoda de distribución. Se debe considerar que éste es el medio de desarrollar mejor y de conservar largo tiempo las cualidades sensoriales de un gran vino.

El embotellado es una operación empírica que plantea numerosos problemas enológicos: fuerte disolución del oxígeno, retención de microorganismos y partículas en suspensión por filtrado, contaminación por levaduras siempre presentes en las instalaciones, limpieza del vidrio, eficacia del taponado...



1.4.1. El vidrio: naturaleza y composición

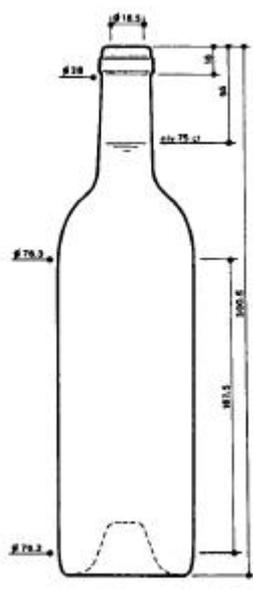
El vidrio es una sustancia amorfa, insoluble y resistente a la acción de los ácidos y las bases, obtenido por fusión a 1500°C de materias primas ricas en silicio, sosa, cal, aluminio, magnesio y otros óxidos metálicos utilizados como colorantes (Figura 1.22).

Desde el punto de vista químico, el vidrio de botella no es absolutamente neutro, sino que es alcalino con tendencia a hidrolizarse. Así, la capa superficial del vidrio nuevo contiene iones sodio y potasio, que puede presentar reacción con líquidos ácidos, dando cambios limitados de cationes. El vidrio debe su grado de coloreado principalmente a dos óxidos del hierro: FeO de tinte azul y Fe₂O₃ de tinte amarillo. El vidrio verde claro contiene de 0,8 a 1,2% de óxidos de hierro, mientras que el más oscuro presenta valores de 2 a 2,5%.

1.4.2.- *Proceso de fabricación*

Las principales etapas en la fabricación de una botella son las siguientes:

- a) Fusión de las materias primas del vidrio en un horno a 1500°C, trabajando en continuo.
- b) A continuación se obtiene la botella por moldeado, formando primero el cuello y el anillo y después por soplado es llevada a su forma definitiva.
- c) Recocido del molde en un horno-túnel para que no se quiebre el vidrio por enfriamiento rápido.
- d) Tratamientos de endurecimiento de la superficie, generalmente con azufre o con sales de titanio.
- e) Operaciones de control. Son eliminadas las botellas que se encuentran fuera de las normas concernientes a la forma, altura, peso, regularidad del espesor, nivel del gollete, etc (Figura 1.23).



1.4.3. *Factores que influyen en el vino*

Aunque el mantenimiento normal del vino embotellado supone un alto grado de penumbra, resulta inevitable el paso por situaciones de soleado que en función del vidrio de la botella tendrán mayor o menor trascendencia en la estabilidad del vino.

El tapón

Siguiendo su matiz y su intensidad, la botella deja pasar en menor o mayor grado diversas radiaciones del espectro. El vidrio blanco detiene el ultravioleta y parcialmente el violeta y es atravesado por las otras radiaciones. El vidrio verde detiene mejor el ultravioleta y el violeta, deja pasar poco el azul y mucho amarillo y retiene una fuerte proporción de otras fracciones.

Por todo ello, muchos autores recomiendan para el envejecimiento de vino tinto la utilización de botellas de color fuerte, rayando en la opacidad, hoy en día casi en desuso, en vez de las de tonos verdes o verde-azuladas.

Ruiz (1994) realizó una prueba sensorial en vinos tintos conservados en botellas de distinta tonalidad, obteniendo el mejor resultado en vinos con botella negro-amarilla (Tabla 1.13). Además observó una cierta inestabilidad cristalina al utilizar botellas incoloras.

Botella	Luz recibida	Cata
Verde-amarillo	1.800 L/m ²	Aceptable
Verde-azul	700 L/m ²	Aceptable
Negro-amarillo	160 L/m ²	Grato

Tabla 1.13. Evaluación sensorial de un vino añejado en botellas de diferentes tonalidades.

Capítulo I

Introducción

Existe además una influencia cuantitativa de la luz, ya que se observa un aumento de los fenómenos oxidativos a medida que se incrementan los lúmenes/m² recibidos.

El volumen de la cámara de aire formada en la botella es igualmente trascendente ya que con una cantidad mínima se mantiene fácilmente el nivel redox y se amortiguan moderados cambios térmicos, mientras que con una cámara grande de aire tiende a la oxidación.

Asimismo, los tapones de corcho de baja calidad forman pliegues, por defectuosa compresión al encorchar, que provocan en un principio una tendencia débil a la reducción para seguidamente incrementarse el potencial redox.

Es admitido como norma que las botellas han de permanecer tumbadas para que el vino moje el tapón de corcho y este no se contraiga. Sin embargo, la realidad evidencia que el tanino del vino, alcohol y acidez son factores de ataque del vino al tapón. En general, se ha encontrado que la permanencia de las botellas en posición horizontal producen diversas variaciones en el vino dependiendo de la calidad del tapón y su tratamiento (con o sin parafinado).

Para vinos de larga duración en la botella, el control de calidad del alojamiento del tapón es tan importante como las anteriores consideraciones. Así, un encorchado con tapones de muy baja densidad suponen un taponado imperfecto para cuellos de botella anchos, con débil estrangulación.

1.4.4. Modificaciones físico-químicas en el vino durante su estancia en

La botella

El envejecimiento del vino en botella presenta una serie de transformaciones que serán la continuación, de forma ralentizada, de los procesos comenzados en la bodega, sin la presencia de la extracción de la madera ni de la evaporación.

Esterificaciones

Las esterificaciones en botella están condicionadas por los valores de pH y la naturaleza del ácido. En el rango de pH existente en el vino, se favorece principalmente la esterificación entre ésteres ácidos y poliácidos, propiciándose en mayor medida en los ácidos tartárico y acético.

Sin embargo, a partir de un estudio realizado por Ruiz (1994) sobre vino envejecido durante un año en botella, se observa pocas variaciones en la concentración de ésteres totales, expresados en mg/l de acetato de etilo, a lo largo del tiempo (Tabla 1.14).

El acetato de etilo es el éster dominante en numerosos vinos, siendo básicamente un indicio de degradación de la calidad. Su umbral de percepción se estima entre 180 y 200 mg/l.

Tiempo en botella (Meses)	Ésteres totales (mg acetato etilo/l)
0 (bodega)	217
1	224

Capítulo I

Introducción

6	218
12	230

Tabla 1.14. Concentración total de ésteres en vino envejecido durante un año en botella.

Para la variedad tempranillo, se ha encontrado valores de 58 a 99 mg/l de acetato de etilo antes del embotellado, y de 134 a 161 mg/l al cabo de tres años de permanencia en botella.

Por tanto existe un incremento importante de este compuesto durante la conservación en botella, que parece estar relacionado con la acidez acética.

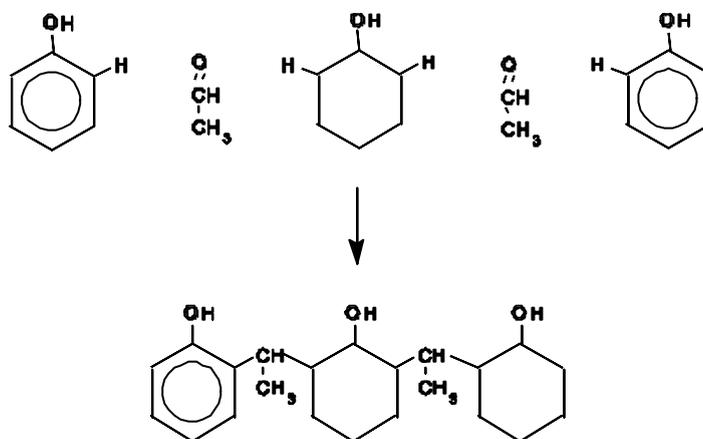
Polifenoles

En líneas generales, la evolución de este grupo de compuestos del vino en la botella es una continuación de las modificaciones producidas en la bodega, pero de forma más lenta y exceptuando la extracción de tanino del roble. Continúan, por lo tanto, la desaparición de antocianos monómeros hasta niveles inferiores a 50 mg/l y la acumulación de polímeros de coloración amarilla fundamentalmente, todo ello en un ambiente reductor.

Otra reacción siempre detectada en abundancia de polifenoles es la de éstos con compuestos carbonílicos y en especial, con el etanal (Johnston y Morris, 1997), con condensación, polimerización, evolución coloidal y sedimentación (Figura 1.24). El etanal se produce constantemente en el añejamiento en envase de madera por oxidación de etanol. Esta reacción es característica en los antocianos, pasando primero del estado

La botella

soluble al coloidal y por último al estado insoluble. La polimerización de estas moléculas ocurre más rápidamente a temperaturas elevadas, por el contrario, la precipitación se produce mejor con temperaturas bajas.



Estudios realizados sobre un mismo vino embotellado durante dos años, revelan la caída de antocianos mediante la lectura de la densidad óptica a 520 nm, y el incremento de tonos amarillos por el índice a 420 nm, pero con una variación interesante en el resultado dependiendo si el análisis se realiza una vez abierta la botella o si se realiza a las 24 horas de extracción del tapón (Tabla 1.15) (Ruiz, 1994).

La diferencia observada en la Tabla 1.15 para la medida a 520 nm con un intervalo de 24 horas, aumenta con el tiempo de embotellado del vino. En base a estas consideraciones, se podría pensar que el ambiente reductor de la botella favorece la decoloración de los antocianos remanentes de forma reversible.

Tiempo en botella	Determinación directa	Determinación a 24 horas
-------------------	-----------------------	--------------------------

Capítulo I

Introducción

Meses	DO 420 nm	DO 520 nm	DO 420 nm	DO 520 nm
0	0,95	1,04	0,95	1,08
1	0,97	1,07	0,96	1,10
3	0,99	0,93	0,98	1,06
10	1,01	0,89	1,03	0,97
24	0,93	0,77	0,96	1,12

Tabla 1.15. Datos periódicos del color de un vino conservado en botella durante dos años.

Estos fenómenos de evolución de antocianos y polimerización son sensibles a la temperatura ambiental de forma que a temperaturas menores que 5°C se detienen y alcanzan su punto óptimo cerca de los 30°C.

Sedimentos

Aunque los vinos hayan permanecido más de dos años en bodega, es posible que se produzcan precipitaciones en su estancia en botella. En estudios realizados sobre vino tinto español envejecido en bodega durante al menos un año, se ha encontrado la siguiente relación sobre la naturaleza del sedimento:

Bacterias	65%
Materia colorante	20%
Residuos clarificación.....	5%

Bitartrato potásico.....	3%
Otros (levaduras, corcho, tartrato cálcico).....	7%

1.4.5. Efecto sensorial en el vino durante su estancia en botella.

Al contrario de lo encontrado para la barrica, existen escasos estudios sobre la evaluación sensorial del vino durante su envejecimiento en botella. Sin embargo, en general se distinguen tres etapas bien diferenciadas en la vida de un vino embotellado:

- 10) Etapa de inducción, que comprende los procesos en barrica y el primer tiempo de estancia en botella.
- 20) La plenitud en la botella una vez recuperado el nivel redox desde el encorchado.
- 30) La decrepitud o fase de vino "pasado", que se produce en vinos con una excesiva permanencia en botella.

Estas etapas son cronológicamente sucesivas, aunque de distinta duración dependiendo, principalmente, del tipo de vino y de la temperatura del botellero.

Desde el punto de vista organoléptico, en la etapa de inducción se distinguen dos componentes gustativos en el tiempo. Así, se produce una pérdida de la calidad sensorial debido al proceso del encorchado, que se va recuperando a partir de los tres meses del embotellado, aproximadamente.

En cuanto el vino se recupera totalmente, entra en la fase de plenitud, que puede considerarse como un período de tiempo de estabilidad, donde el análisis sensorial no

Capítulo I

Introducción

detectará variaciones importantes. Por tanto, podría representarse como una "meseta" cuya extensión cronológica y altura se verán aumentadas en el caso de vinos pertenecientes a una excelente añada y estarán estrechamente relacionadas con las catas calificadoras.

Cuando el vino está en su decrepitud, la cata distingue tres etapas sucesivas de caída. En la primera de ellas, el vino pierde la capacidad para impresionar gustativamente en la zona posterior de la lengua y el paladar, dejando una sensación de vacío, con una impresión neutra o casi de agua, aunque el aroma y el color pueden seguir siendo aceptables.

En la segunda etapa, el aroma del vino pierde sus atributos relativos al roble y los sustituye por un olor rancio o resinoso. Por último y debido a una excesiva polimerización de los polifenoles, se produce una alteración del color hacia el amarillo intenso y turbidez.

Bajo el aspecto aromático, Ruiz (1994) explica la evolución del vino en la botella comenzando por una "crisis de unos meses del encochado. Toma carácter reductor después, mostrando con gran suavidad los aromas tomados en barrica y posteriormente genera en reducción un carácter aromático propio".

En cuanto al atributo del color se observa una disminución progresiva durante el envejecimiento, que se recupera en gran parte una vez abierta la botella, por pérdida del ambiente reductor.

El envejecimiento del vino en una comarca enmarcada bajo una denominación de origen debe seguir las pautas que establezca la legislación de la zona y, si procede, las indicadas por el Ministerio de Agricultura. En todo caso, es recomendable someter al vino a una serie de procesos relativos a la vinificación que son específicos del añejamiento, y realizar determinados análisis organolépticos y físico-químicos destinados al seguimiento y control de su calidad.

1.5.1. Legislación

La legislación que concierne al envejecimiento de vinos se remonta a la Orden del 1 de Agosto de 1979 publicada en el Boletín Oficial del Estado (Ministerio de Agricultura) referente al "VINO. Reglamento de Indicaciones Relativas a la Calidad, Edad y Origen".

De las indicaciones relativas a la crianza, expresadas en el capítulo III, se extraen los siguientes párrafos relacionados con el presente estudio:

Art. 9. *La indicación de "crianza" queda reservada a los vinos que han seguido un proceso de envejecimiento según las prácticas tradicionales de cada zona vitícola de suficiente duración, que principalmente modifica y mejora sus caracteres organolépticos como consecuencia del conjunto de fenómenos de orden químico, bioquímico y biológico, que caracterizan estos procesos.*

La indicación de "crianza" o las indicaciones de sus respectivas modalidades quedan reservadas a los vinos que efectivamente hayan seguido los citados procesos de envejecimiento según las siguientes especificaciones:

a) *"Crianza en madera".- El vino se mantiene en envase de madera produciéndose una lenta y suave oxidación a temperatura ambiente adecuada, a cuyo fin la madera a de ser del tipo y calidad convenientes y el envase de la capacidad idónea, según las características del vino y del período de envejecimiento. La indicación "Crianza en roble" podrá usarse exclusivamente cuando los envases sean de este tipo de madera.*

b) *"Crianza en botella".- El vino se mantiene en botella cerrada durante el período necesario, en condiciones ambientales adecuadas, y prácticamente constantes, en medio reductor, mejorando los caracteres organolépticos del vino. Este proceso es generalmente complementario y posterior a la crianza en roble.*

Art. 10. *La aplicación en los vinos de Denominación de Origen de los procesos de envejecimiento descritos, y la utilización de las indicaciones correspondientes, se ajustarán a las normas que establezca el Reglamento de cada D.O.; en defecto de tales normas, o para los vinos sin Denominación de Origen será exigida una duración mínima de los procesos de crianza de dos años naturales para que el vino pueda tener derecho a la indicación correspondiente.*

Art. 13. *Los períodos de permanencia del vino, tanto en envases de madera como en botella, a que se refieren los artículos 9 y 10 deberán ser continuados y sin interrupción.*

1.5.2. Elaboración de vinos tintos de crianza

El consumidor actual requiere en vinos tintos de calidad una estructura polifenólica concreta, en el que el color rojo de los antocianos se perpetúe y los taninos pierdan aspereza. Además se ha obtenido que, por reacciones de polimerización, los taninos protegen en cierto grado la caída de los antocianos y que estos últimos suavizan a los taninos.

En consecuencia, hacer vinos tintos de crianza de calidad es llevar a cabo los siguientes requisitos:

- Una viticultura que produzca antocianos y taninos.
- Una vinificación que los extraiga.
- Una crianza que los asocie, fijando el rojo y suavizando el tanino.

Viticultura

Es conocido que las viníferas tienen diferente capacidad para acumular en maduración antocianos y taninos, que además depende de la productividad del cultivo, ya que hasta cinco toneladas por hectárea se forman antocianos y taninos en equilibrio; superando las 6 Tn/Ha los antocianos ascienden en relación con los taninos y a altos rendimientos se produce una caída importante de los dos parámetros.

Por otra parte, los suelos arcillo-calcáreos forman más polifenoles, con preferencia de taninos sobre antocianos, que los aluviales y arcillo-ferrosos.

En cuanto a la climatología en la que se desarrolla la maduración de las uvas, Ruiz (1996) indica que una humedad normal el último mes antes de vendimia, tiende a facilitar la formación de polifenoles, pronto y en equilibrio, y un exceso de lluvia desarrolla

antocianos pero no taninos; mientras que una sequía severa en el mismo periodo de tiempo retarda la formación de antocianos y de taninos. Por otro lado, un exceso de lluvia en los días antes a la vendimia lava o diluye gran parte de los antocianos y de los taninos, dando como resultado mostos maduros en azúcar y no en color.

Vinificación

La vinificación en tinto implica tradicionalmente tres fenómenos principales: la fermentación alcohólica, la maceración y la fermentación maloláctica, que, por lo general, se desarrollan en cuatro etapas:

11) Operaciones mecánicas del tratamiento de las uvas: la uva es llevada de la viña a la bodega en diferentes recipientes y de forma inmediata para evitar su aplastamiento. La recepción puede hacerse de formas muy diversas, por medio de una plataforma de roble, de las tolvas de recepción o de los muelles de embarque.

A continuación, se procede al despalillado, que consiste en separar los granos de uva y apartar la madera del racimo, para evitar la disolución de elementos del raspón que aportan sabores astringentes y herbáceos. Un buen despalillado no deja uvas sin desgranar, separa la totalidad de los escobajos sin dañar la uva y los escobajos evacuados no deben ser impregnados por el jugo.

El siguiente tratamiento que se aplica a la uva es el de romper el hollejo de la uva de modo que libere la pulpa y el zumo. Este proceso de estrujado puede ser más o menos intenso, de manera que el hollejo sea simplemente aplastado o triturado. Así el grado de rotura repercute sobre toda la vinificación, la conducción de la fermentación, la maceración y, por último, sobre la calidad del vino obtenido. En todo caso, el estrujado

debe hacerse sin laminado de las pieles, trituración de las pepitas ni dislaceración de los raspones.

La vendimia recién estrujada debe sulfitarse a fin de evitar el desarrollo de bacterias en presencia de azúcar y como protección contra las oxidaciones. Sin embargo, el sulfitado puede tener consecuencias desfavorables si se utiliza en dosis demasiado elevadas. Su primer inconveniente es el de retrasar o impedir la fermentación maloláctica y, por lo tanto, obtener vinos tintos con una acidez fija demasiado elevada y con un matiz sensorial de "dureza". El éxito del sulfitado de la vendimia y de la conservación de los vinos es, ante todo, una cuestión de las dosis utilizadas de anhídrido sulfuroso.

21) El encubado: aglutina dos importantes procesos en la vinificación, la fermentación alcohólica y la maceración. Estos dos procesos no evolucionan de igual manera en los diferentes dispositivos de encubado. Los recipientes destinados a la vinificación se construyen generalmente con tres clases de material: madera, cemento y acero.

La madera fue uno de los primeros materiales empleados en la construcción de los depósitos de fermentación, pero ha sido poco a poco sustituido por otros materiales, puesto que además de ser fuente fácil de contaminaciones y malos sabores con el uso, es mala conductora del calor.

En los depósitos de cemento, el vino no debe estar nunca en contacto directo con este material, ya que el carbonato cálcico que contiene es atacado por la acidez del líquido, que recibiría elevadas dosis de calcio. Para solventar este problema, las paredes de los depósitos se deben tratar con, al menos, tres manos de una disolución de ácido tartárico (1 Kg en 10 litros de agua) o bien puede revestirse con diversos materiales como

son las placas de vidrio o de cerámica, parafinas, residuos epoxi y capas bituminosas.

Existen dos clases de acero inoxidable adecuados para la construcción de depósitos:

- Los aceros fáciles de soldar, pobres en carbono, estabilizados al titanio o al niobio. Este tipo, en general, solo resiste las corrosiones medias.
- Los aceros inoxidables más resistentes a la corrosión, que contienen molibdeno y una mayor proporción en níquel y cromo que los anteriores.

Para vinos tintos destinados a la crianza, hay que tener en cuenta que los depósitos de altura reducida respecto al diámetro facilitan la extracción polifenólica.

La duración del encubado es una de las características de la vinificación que más varían entre diferentes regiones, ya que tiene una gran influencia en la longevidad del vino. Atendiendo a ello se pueden establecer tres tipos de encubado:

- El descube se realiza antes de finalizar la fermentación, con densidades de 1010 a 1020. Se recomienda por lo general para vinos jóvenes.
- Se descuba inmediatamente después de terminar la fermentación. Se emplea con los vinos de calidad cuya dureza se desea evitar para conseguir una presentación y una comercialización rápida.
- Se prolonga la maceración varios días después de terminada la fermentación. Este es el método que se emplea para los vinos de envejecimiento. Ruiz (1996)

indica que prolongando la maceración con remontados hasta diez días más después de concluida la fermentación, se alcanza el 95% de los antocianos y el 80% de los taninos.

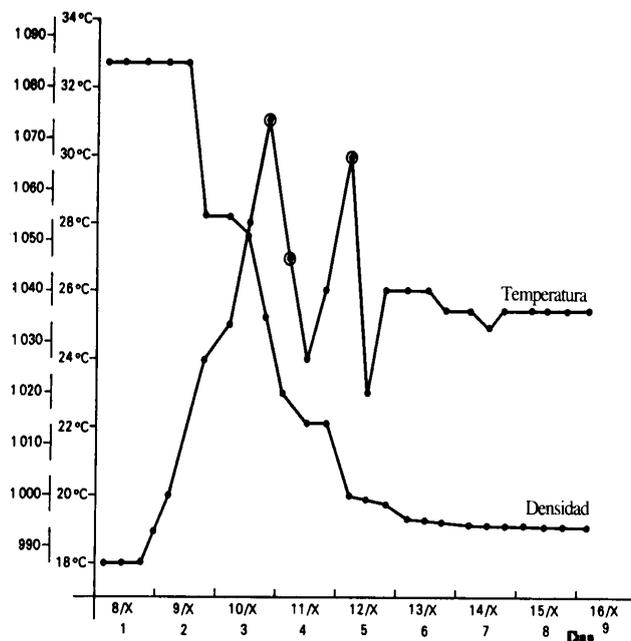
La fermentación alcohólica es un proceso de metabolización de los azúcares del mosto a etanol por medio de las levaduras, con liberación de anhídrido carbónico. La ecuación que totaliza el proceso, que se cumple tanto más cuanto las condiciones de anaerobiosis sean más estrictas, se da con el balance energético incluido:

Install Equation Editor and double-
click here to view equation.

Para conducir de forma correcta una fermentación hay que controlar frecuentemente la temperatura y la densidad. El descenso de densidad se sigue por medio de un densímetro sobre una muestra sacada de la parte media de la cuba, a través del grifo de degustación.

La temperatura de un depósito de fermentación no es homogénea, sino que es más elevada en la masa de los orujos y más baja en el fondo del depósito. Por ello, el modo correcto de tomar la temperatura consiste en introducir un termómetro enmangado hasta debajo del espesor de los orujos y tomar la medida preferiblemente después de un remontado. El control de temperatura requiere mediciones frecuentes, repetidas a intervalos regulares. Los datos de temperatura y densidad del vino son entonces llevadas a un mismo gráfico (Figura 1.25; Peynaud, 1989) para observar las evoluciones de manera que se pueda establecer cuando se debe enfriar.

La maceración es una extracción fraccionada que aporta al vino tinto sus cuatro



características específicas: color, taninos, compuestos del extracto y aromas.

Para estudiar el fenómeno de la maceración se deben tener en cuenta los que gobiernan la disolución de las diversas sustancias extraídas y los que influyen sobre la difusión de estas sustancias en la masa. Falta añadir los fenómenos de fijación, insolubilización, precipitación, cristalización y de floculación, que tienden a disminuir la concentración de las sustancias ya disueltas.

La disolución se facilita por la acción mecánica sobre el tejido de la uva y más tarde se ve altamente condicionada por la temperatura y la duración de su contacto con las partes sólidas. Este fenómeno se localiza a nivel del hollejo, siendo su líquido intersticial el más concentrado en todos los componentes, por lo que la difusión de estos al seno del líquido es muy importante, ya sea por medio de los movimientos internos y, sobre todo, por los remontados del mosto-vino a través del "sombrero".

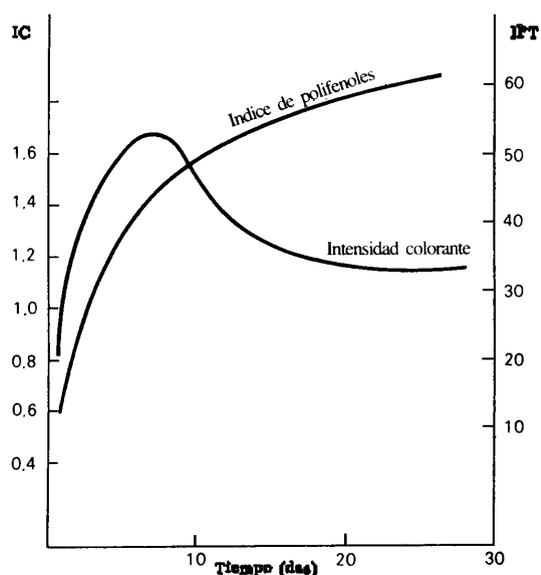
Sin embargo, los diferentes factores que gobiernan la maceración no actúan de igual modo sobre las diversas sustancias a disolver, en particular sobre los polifenoles. Ocurre que los antocianos se disuelven rápidamente mientras que los otros compuestos

fenólicos lo hacen de forma más lenta. Por esta razón, un encubado corto permite obtener vinos suficientemente coloreados pero poco astringentes.

En el transcurso de varios días, la disolución de antocianos pasa por un máximo, después disminuye y se estabiliza, mientras que los taninos aumentan de forma continua durante todo el encubado (Figura 1.26; Peynaud, 1989). En todo caso, se está muy lejos de extraer la totalidad de los pigmentos coloreados y los taninos que se encuentran en la piel y en las pepitas de las uvas. El vino no retiene más que del 20 al 30%.

Para vinos destinados al añejamiento, la buena conservación, la maduración del vino y la estabilidad del color, necesitan concentraciones suficientemente altas de taninos, por lo que es más conveniente un encubado largo. Además, la intensidad de la maceración depende tanto del tipo de vinificación como de la variedad de uva utilizada.

31) Separación del vino: en esta operación de descube se trasiega el vino del depósito de fermentación a otro recipiente, donde se terminará de fermentar si aún no ha finalizado. De este proceso se obtiene el vino de "yema". A continuación, el orujo escurrido se saca de la cuba y se prensa con el fin de extraer todo el vino que aún contienen. Este vino se llama vino de "prensa" y representa aproximadamente el 15% de la totalidad del vino elaborado.



Como es esencial poder mantener al vino en un pequeño intervalo de temperaturas para obtener una buena fermentación, es aconsejable darle salida con preferencia en depósitos de cierto volumen y no en barriles. Así se consigue, además, una mejor homogeneización del lote, aunque la limpidez se consigue con mayor dificultad.

41) Fermentación maloláctica: Se trata de un fenómeno bioquímico, de origen bacteriano, imprescindible para la vinificación en tinto, ya que desde el punto de vista sensorial, aporta sabores a fruta verde. Las bacterias lácticas son las responsables del paso de ácido málico a ácido láctico con desprendimiento de ácido carbónico, según la ecuación:

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

Envejecimiento

El vino es un producto alimenticio, por lo que debe permanecer, manipularse y almacenarse tomando las mismas precauciones que para otras bebidas alimenticias. Es por ello que los cuidados de limpieza deben empezar en la vinificación y han de continuar hasta el embotellado, aplicándolo a los locales y depósitos tanto de vinificación como de conservación y, en general, a todo el material.

En el caso de los toneles de madera nueva, se deben tratar con vapor, agua hirviendo o durante un tiempo con agua sulfitada para eliminar sustancias sensorialmente indeseables que se encuentran en la madera. Además la barrica nueva debe ser envinada durante unos días con un buen vino de calidad, antes de utilizarlo para el envejecimiento de vinos.

Durante este proceso de envejecimiento, hay que rellenar periódicamente los toneles a medida que desciende el nivel del vino por consumo, evaporación o absorción de la madera. Se debe prestar una gran atención en la elección del vino para reposición, ya que tiene que ser de calidad, pero sin que cambie las características del vino a envejecer.

Por otro lado, la crianza es un proceso cuidadosamente calibrado de oxidación. Si es corta, el vino queda reducido, pierde color y persiste áspero. Si es fuerte, el vino se enrancia o se avinagra. La utilización del roble como materia prima de la barrica, permite una microoxigenación del vino. Sin embargo, las barricas de más de diez años, es improbable que tengan efecto reactor en la crianza, sobre todo por la obturación de poros y huecos de las juntas exteriores.

Una labor que hay que realizar con cierta regularidad en los vinos almacenados son los trasiegos, proceso en el que se trasvasa el vino de un depósito a otro vacío, para separar el líquido de los sedimentos que aportan sabores y olores desagradables. La necesidad de trasegar es diferente según las regiones, según la temperatura de la bodega y la naturaleza de los vinos. En todo caso, en los depósitos de gran capacidad el vino debe ser trasegado con mayor frecuencia, mientras que en toneles normalmente se practican cuatro trasiegos durante el primer año.

Tanto la clarificación como la filtración deben reducirse a la mínima e imprescindible operación, para no perder polifenoles, que son los precursores de los polímeros en la crianza.

Una vez terminado el añejamiento del vino y si se desea dejar algún tonel vacío, debe de estar limpio, seco, asepticado con anhídrido sulfuroso, bien cerrado y mantenido en aislamiento del suelo, en un lugar que no sea ni húmedo ni demasiado seco, para conservarlo en buen estado.

El vino criado en barrica durante un determinado intervalo de tiempo, suele tener, a continuación, un tiempo de envejecimiento en botella. El proceso de embotellado requiere también de la limpieza en el material para embotellar. Con respecto a la botella basta con la simple inyección de agua caliente, mientras que parece insuficiente la despolvadura por insuflación de aire. El tapón de corcho, asimismo, debe ser enjuagado rápidamente y bien escurrido antes de su empleo.

Para tener una buena estanqueidad durante el almacenamiento en botella, ésta debe estar colocada horizontalmente a fin de que los tapones queden constantemente en contacto con el vino.

Temperatura de la bodega y el botellero

Durante la crianza de un vino se produce una sucesión lenta de reacciones, que se verán aceleradas o retardadas según sea la temperatura de la bodega. De este modo, la barrica puede beneficiarse de temperaturas ocasionales de 18°C, aunque existe riesgo de actividad bacteriana, y estando a 12°C constantemente puede no evolucionar el vino.

Se deriva, por lo tanto, la utilidad para el vino en barrica de la alternancia entre 8° y 18°C:

- A 8°C se contrae el volumen, dejando que el oxígeno pase a través de los poros de la madera seca, que se disuelve en el vino. Además contribuye a la estabilidad tártrica.

- A 18°C reaccionan taninos con antocianos con intervención del oxígeno absorbido, dando lugar a polimerizaciones.

Sin embargo, sobrepasar en el botellero los 15°C da lugar a una aceleración del proceso químico, pero, además, ocurre un aumento del volumen del vino, produciéndose una fuerte colisión con el tapón.

Tampoco debe descuidarse la humedad relativa de la bodega, ya que para niveles menores del 80% puede existir enranciamiento del vino en las barricas.

Por lo tanto, utilizar racionalmente la temperatura implica una crianza con bajas temperaturas para alargar la vida de un vino y a unos 15°C para alargar su madurez. Sin

embargo, esta temperatura en el botellero, representaría la "caída gustativa" del vino.

La Figura 1.27 expresa las curvas térmicas anuales, elaboradas con las medias mensuales, del exterior, de la bodega de superficie y de la bodega subterránea (Ruiz, 1994). Se observa que las oscilaciones en la curva de la bodega de superficie son más amortiguadas que las ocurridas en el exterior, con un intervalo de temperaturas anual de 8 a 16°C, aproximadamente. En cambio, la curva para la bodega subterránea, donde se encuentra emplazado el botellero, es prácticamente constante, oscilando entre los 12 y 13°C.

1.5.3. Principales parámetros físico-químicos

El análisis químico proporciona una información global acerca de la composición de los vinos. Aunque esta información pueda no estar directamente relacionada con la calidad del vino, resulta útil si se utiliza adecuadamente para ciertos objetivos concretos, como el estudio comparativo del contenido total en diversas sustancias de distintos vinos o la comparación de los efectos producidos por diferentes procesos a que se someten dichos vinos.

Frente al análisis sensorial, los análisis químicos presentan la ventaja de evitar la subjetividad de las evaluaciones organolépticas. Sin embargo, un análisis químico, por muy detallado que sea, no es suficiente ya que no distingue un gran vino de otro de consumo corriente. Es por ello que éste puede complementar y aclarar la degustación, pero nunca sustituirla.

Densidad

Envejecimiento del vino

La densidad (en rigor, densidad relativa) se define como el cociente de la masa de la unidad de volumen del vino a 20°C con la masa de la unidad de volumen del agua a la misma temperatura. Es una determinación muy corriente en vinos, que aunque no reviste importancia en si misma, nos permite determinar aproximadamente el extracto seco así como el contenido en azúcares.

Grado alcohólico

El conocimiento del contenido de etanol en vinos es importante por varias razones:

- Para comprobar el rendimiento de etanol a partir de una determinada concentración de azúcar.
- Para verificar que el vino cumple el límite legal.
- También es importante saberlo con vistas a las reacciones sensoriales: los vinos de mesa con un contenido bajo en alcohol poseen un carácter "sin cuerpo", y los que tienen demasiado alcohol son, generalmente, de carácter "insulso" y "ardiente".

Se produce etanol mediante la degradación biológica anaerobia de la glucosa y la fructosa; también se produce alcohol, aunque en pequeñas cantidades, por descomposición de ácido málico mediante la levadura *Schizosaccharomyces sp.* (Moyer y Temperli, 1963). Las pérdidas principales de etanol, aparte de las causadas por evaporación, se deben a la acción de las bacterias aerobias y de las acéticas.

Durante el envejecimiento, se han registrado pérdidas de etanol en el vino (Venter y Baumgarten, 1987), en algunos casos de hasta 0,3% en volumen (Laszlavik y cols.,

1995). Por el contrario, Aiken y Noble (1984b) indican un aumento significativo de 0,26% (vol) en el etanol de un vino tinto añejado, probablemente debido a pérdidas de agua por evaporación. Sin embargo, en otro estudio no se han observado más que ligeras diferencias en los niveles de alcohol entre un vino control conservado en botella y los vinos tratados con madera (Wilker y Gallander, 1988).

La medida de la graduación alcohólica se puede llevar a cabo por diferentes métodos analíticos, de los que el picnométrico es el más preciso, aunque también el más largo y tedioso. Por el contrario, el método ebullométrico es muy rápido pero presenta menor precisión a medida que aumenta el contenido de azúcar en el vino (Reyes y cols., 1996).

Sulfuroso libre y total

La utilización de dióxido de azufre como agente antiséptico en vinos es de origen muy antiguo. En un principio, el gas se obtenía por combustión del azufre, pero debido a la dificultad de medir bien la cantidad formada por este método o la cantidad absorbida por el vino, hoy se utilizan otras fuentes de dióxido de azufre como el metabisulfito potásico, las botellas de dióxido de azufre comprimido y las disoluciones del gas en agua. El sulfuroso se disuelve en agua como bisulfito, que puede estar combinado con otros compuestos del vino, o bien en estado libre. El sulfuroso libre y el combinado constituyen el sulfuroso total.

El control del nivel de dióxido de azufre presente en los vinos es importante por dos razones: No sobrepasar los máximos establecidos por las leyes de cada país. Seguir su desaparición en el vino durante el envejecimiento con vistas al control de las cantidades a adicionar.

Envejecimiento del vino

Cuando el dióxido de azufre se disuelve en agua se encuentra como bisulfito (HSO_3^-), sulfito (SO_3^{2-}) o dióxido de azufre (SO_2). Según Schroeter (1966), el ácido sulfuroso H_2SO_3 , no existe "per se". En los mostos y vinos, el ion bisulfito reacciona con acetaldehído, con los aldosas-azúcares, tales como la glucosa; con los ácidos glioxílico, pirúvico, etc...; con compuestos no saturados y con compuestos fenólicos tales como los ácidos cafeico y p-cumárico.

Entre las diversas formas inorgánicas del SO_2 hay un equilibrio que depende de

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

las cantidades presentes, del pH y de la temperatura:

Su determinación por el método Paul resulta muy precisa pero de larga duración,

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

mientras que el método de Ripper es más rápido y, aunque da valores superiores a los reales, resulta apropiado para vinos con un contenido en sulfuroso inferior a los límites legales (Reyes y cols., 1996).

La temperatura modifica este equilibrio de una manera compleja, puesto que el dióxido de azufre disuelto en agua en forma de bisulfito o sulfito, pasa a la forma gaseosa a temperaturas altas (Ribéreau-Gayon, 1932). Así mismo, al aumentar la acidez se

desplaza el equilibrio hacia la izquierda. La influencia del pH se puede calcular a partir de la ecuación siguiente:

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

siendo esta fracción del 10% para un pH de 2,8 y del 1% para pH de 3,8 en el vino (Moreau y Vinet, 1937).

Ácido tartárico

El ácido tartárico es el ácido orgánico más fuerte de los presentes en la uva y tanto es así, que tiende a actuar como tampón rebajando el pH a valores un poco por debajo del correspondiente a los demás ácidos. Este hecho es de gran importancia en orden al matiz del color del vino, a su resistencia a las enfermedades y al gusto ácido del mismo.

En la baya de la uva el ácido tartárico se acumula como resultado de migraciones que provienen del resto de las partes de la planta y por síntesis en la misma uva; por otra parte, su proporción disminuye por respiración durante la maduración. Así, temperaturas por encima de 30°C y escasez de agua favorecen la disminución de éste (Dupuy, 1960). El ácido tartárico de la uva es el isómero D y es específico de ésta.

Su concentración en el vino disminuye por precipitación de bitartrato potásico durante la fermentación, por acción del frío y, más lentamente, por precipitación de tartrato neutro de calcio. Las cantidades más usuales en el vino van desde 1500 a 4000 mg/l.

Por otro lado, en el envejecimiento de tintos durante seis meses, Laszlavik y cols. (1995), encuentran un aumento en ácido tartárico de 0,7 g/l en vinos univarietales de Egri Bikavér y de 1,3 g/l en vinos de Cabernet Franc. En general, el ácido tartárico en el vino aumenta cuando se utilizan barricas nuevas de roble (Junta de Castilla y León).

Acidez total y pH

La suma de las funciones ácidas libres no combinadas con bases, o sea, la suma de los hidrógenos ácidos procedentes de los ácidos totalmente libres, constituyen la acidez total del vino. Representa la suma de la acidez volátil y de la acidez fija.

Se debe conocer la acidez valorable a fin de determinar la cantidad adecuada de dióxido de azufre que se ha de añadir y también para decidir su corrección con ácido tartárico si fuera necesario. A partir de su contenido se pueden descubrir también alteraciones indeseables debidas a bacterias, fermentos, etc.

Los ácidos del vino están bastante poco disociados, es decir, son ácidos relativamente débiles. El pH viene a reflejar, precisamente la parte disociada de los ácidos constituyentes.

La determinación del pH en vinos es muy importante ya que está relacionado con la resistencia a las enfermedades, con el tinte o matiz de color, sabor, porcentaje del dióxido de azufre en estado libre, susceptibilidad al enturbiamiento por fosfato de hierro, etc. Lo más importante de todo ello quizás sea la resistencia a las enfermedades.

Tanto el descenso en el pH como el incremento en acidez total en el tiempo y en

roble, ha sido previamente descrito para brandys y whiskys añejados (Liebmann y Scherl, 1949; Guymon y Crowell, 1970; Onishi y cols., 1977). Aiken y Noble (1984b) muestran que la acidez total se incrementa a lo largo de doce semanas de una forma más significativa para vinos tintos conservados en barricas de roble francés.

Por otra parte, en un estudio de crianza de vino en barricas nuevas y usadas y en acero inoxidable con virutas de roble durante diez semanas se indican valores de pH significativamente menores para los vinos conservados en barricas, mientras que la acidez total se mantuvo similar para los vinos en acero inoxidable con virutas y en barricas usadas y fue mayor para los vinos alojados en barricas nuevas (Wilker y Gallander, 1988). Este hecho sugiere que aparecen otros componentes no titulables responsables del descenso del pH en las muestras de barricas usadas.

Sin embargo, en un estudio realizado en vinos tintos de diferentes variedades, envejecidos en barricas de distintas clases de roble durante seis meses, se consigue dos tipos de posibilidades: aumento de pH con disminución o con incremento de la acidez total (Laszlavik y cols., 1995).

Acidez volátil

La acidez volátil está constituida por la parte de los ácidos grasos pertenecientes a la serie acética que se encuentra en los vinos, ya sea en estado libre o de sal. Estos ácidos grasos son el ácido fórmico, acético, butírico, etc...

Se debe conocer la cantidad de acidez volátil por, al menos, tres razones:

Envejecimiento del vino

- Estar dentro de los límites legales.
- Seguir el desarrollo de la acidez volátil durante el almacenamiento.
- Como una medida del posible deterioro del vino.

El ácido acético, además de ser un producto secundario de la fermentación alcohólica, se forma siempre en pequeña proporción junto al ácido láctico, en cualquier desarrollo de bacterias lácticas sea la fermentación maloláctica, sean desarrollos de alteraciones del vino.

Su formación es continua hasta que se consume la mitad del azúcar, momento en que comienza su disminución reduciéndose a etanal y etanol.

En vinos con pH elevados, se puede producir ácido acético a partir de etanal. También se produce en pequeñas proporciones, por oxidación directa con aire, catalizada por metales plurivalentes (hierro, cobre), en vinos "rancios".

Un proceso específico de formación de este ácido orgánico es la oxidación de etanol, llevado a cabo por bacterias del género *Acetobacter*, que constituye el llamado "picado acético" o "avinagramiento".

Pasteur (1873) fue el primero en constatar la importancia de la medida de la acidez volátil en vinos enfermos. Se considera que el vino no va a ser de calidad si la producción de ácido acético en fermentación es superior a 0,5 g/l.

En un estudio de comparación entre vinos blancos criados en barricas y en acero inoxidable con virutas de roble se ha obtenido que la acidez volátil es significativamente mayor para los vinos en barricas (nueva y usada) que para vinos con virutas y vino con-

trol (Wilker y Gallander, 1988). Además los niveles de esta acidez son más elevados para el vino de barrica nueva que para la usada.

La falta de diferencias entre el vino con virutas y el control sugiere que solo un pequeño incremento de este parámetro puede ser atribuido a la extracción con madera. Por lo tanto, parece que el incremento en acidez volátil en las barricas es debido a la acción del oxígeno durante el envejecimiento (Vivas y cols., 1995).

Para vinos tintos criados en roble, también se ha reportado incrementos en la acidez volátil, mayores para las muestras en roble francés que en americano y que representan del 22 al 27% de la acidez total (Aiken y Noble, 1984b).

Laszlavik y cols. (1995) encuentran diferentes aumentos en este parámetro, dependiendo del tipo de variedad de uva utilizada en la vinificación del vino, para un mismo tipo de roble.

Existen distintas metodologías para la determinación de la acidez volátil, que no presentan diferencias significativas en cuanto a precisión de la medida (Reyes y cols., 1996).

Índice de polifenoles totales

Se denominan polifenoles a un grupo de compuestos químicos presentes en mostos y en vinos, con una estructura básica común: poseer todos algún anillo bencénico donde aparecen directamente unidos a carbonos del ciclo más de un hidroxilo. Los componentes fenólicos pertenecen a cinco grupos básicos:

- Antocianos, colorantes rojos del vino.
- Flavonas, de color amarillo
- Ciertos ácidos fenólicos bajo la forma de ésteres.
- Taninos condensados, presentes en las pepitas, hollejo y raspón.
- Taninos hidrolizables, que no existen en la uva sino que provienen de la madera de los toneles.

Por tanto, los compuestos fenólicos en el vino varían desde los relativamente simples producidos por la vid, hasta sustancias más complejas extraídas de la madera de los toneles durante el envejecimiento.

Su contenido en la uva varía de un tipo de cepa a otro (Bourzeix y Saquet, 1975). Sin embargo, las mayores fluctuaciones se dan en el contenido de una misma cepa de un año a otro, debido a las condiciones climáticas y de cultivo, a las horas de sol, etc. Estas fluctuaciones de los componentes polifenólicos son incontrolables (Poux y Aubert, 1969).

Los polifenoles son importantes por diferentes razones: proporcionan el color al vino, tienen un sabor astringente, posiblemente son la causa de los olores picantes y son una reserva para la reducción del oxígeno atmosférico.

Resultan trascendentes para entender la crianza, puesto que aunque se entiende que la materia polifenólica influye principalmente en el color y el sabor de los vinos, puede derivarse igualmente alguna responsabilidad en aromas.

En el envejecimiento de vinos durante diez semanas, se han encontrado incrementos en los niveles de fenoles totales, similares tanto para barricas nuevas como para usadas (Wilker y Gallander, 1988).

En contraste, también se reporta en bibliografía una disminución clara de fenoles totales en seis meses de crianza de vinos tintos (Laszlavik y cols., 1995), así como un descenso en el índice de polifenoles totales de 60 a 45 (Ruiz, 1994).

Para el envejecimiento de un vino durante un año en barricas fabricadas con diferentes tostados de la madera de roble, Artajona (1991) encuentra un incremento de la absorbancia a 280 nm y, por tanto, del índice de polifenoles totales, a medida que aumenta el grado de tostado.

Índice de polimerización de polifenoles

Bajo el punto de vista enológico, los polímeros tienen una gran importancia ya que denotan a lo largo del tiempo, la vida del vino como producto natural.

La unión de monómeros en polímeros supone una cierta pérdida del carácter inicial, ya que el monómero suele ser activo, mientras que el polímero presenta menor reactividad.

Los polímeros pueden formarse por etapas (condensación) o en cadena, es decir, por adición. La clasificación de inclusión/exclusión establece que:

- Son polímeros de condensación si su síntesis supone eliminación de pequeñas moléculas o contiene grupos funcionales en su cadena o se repiten periódicamente átomos presentes en el monómero. Se produce condensación, sobre todo, con monómeros que tengan dos grupos funcionales.

- Si no cumple estos requisitos se denomina polímero de adición. En general,

tienden a dar polímeros de adición aquellos monómeros que tengan, al menos, un doble enlace entre átomos de carbono. La unidad estructural es la misma, unida por enlaces covalentes por eliminación del doble enlace.

La polimerización fenólica del vino es de condensación (Figura 1.28). Esta polimerización de la materia fenólica que se produce entre antocianos y flavonoles (taninos y leucoantocianos), es imprescindible para la calidad del vino envejecido, mejorando los resultados sensoriales.

Los métodos para su determinación se basan en la propiedad de los polímeros de ser adsorbidos por resinas como la polivinilpirrolidona (PVPP) (índice Mitjavilla) o por la gelatina (índice Marigó).

Aplicando el índice Mitjavilla a vinos tintos de Rioja, Ruiz (1989) obtiene las siguientes conclusiones:

- Los valores altos de índice PVPP en tintos de Rioja se asocian en cata a vinos de paladar suave.
- Cada añada en vino nuevo viene definida por un índice diferente de PVPP.
- Las mejores añadas en base a la calificación oficial del Consejo Regulador son las de valor índice PVPP más alto.
- El envejecimiento supone un ascenso del índice PVPP (del 45% al 60%).

Los resultados fisicoquímicos y sensoriales obtenidos para estos vinos se muestran en la Tabla 1.16.

Roble	Edad	I PVPP	Cata
Americano	Nuevo	53%	Gran suavidad
Francés	Viejo	52,9%	Ligera aspereza
Americano	Viejo	52,1%	Ligera aspereza
Francés	Nuevo	54,5%	Suave

Tabla 1.16. Relación entre análisis sensorial e índice de polimerización de polifenoles para vinos tintos de Rioja envejecidos en roble.

En otro estudio, este mismo autor (1994) encuentra que un nivel muy bajo de hierro (2-3 ppm) parece entorpecer la polimerización de los fenoles.

Antocianos monómeros

Los antocianos libres son los responsables del color rojo intenso de los vinos tintos jóvenes.

La importancia en conocer su contenido exacto en vino se debe a estas importantes propiedades que posee:

- A mayor pH, menor coloración, debido a un equilibrio existente entre la forma coloreada e incolora de los antocianos.
- Los iones bisulfito, que provienen del sulfuroso añadido, se condensan con los antocianos acarreando una pérdida de color por formación de una molécula incolora.

- Los antocianos forman complejos insolubles con el hierro provocando la quiebra férrica.

La temperatura ambiente influye en la evolución de los antocianos durante la maduración de la uva de manera que una baja temperatura se traduce en un aumento de la coloración del fruto, mientras que si la temperatura es elevada se produce una inhibición de su formación. La disminución de temperatura que sufre la planta a partir de la floración hasta la maduración por dispersión de sus hojas y granos (Kliewer y Schultz, 1973), induce un aumento en la cantidad de pigmentos rojos.

Por otra parte, la igualdad de temperatura de día y de noche crea las condiciones óptimas para la biosíntesis de antocianos (Singleton, 1966; Kliewer y cols., 1972 y 1973).

La evolución de los antocianos en la crianza del vino es de destrucción, ya que en presencia de oxígeno se polimerizan con taninos, dan complejos con hierro III, con aluminio y con estaño, son sensibles a la lacasa y a la luz y se copolimerizan con taninos con intervención de acetaldehído. Por tanto, en bodega y en botella decae el nivel de antocianos monómeros del vino, pero no así el color rojo que resulta más estable con las condensaciones.

Además varían de color en función del pH, aunque esta propiedad se atenúa a medida que se polimerizan. Así, a pH 4 tienden a rojo morado mientras que a pH 3 tienden a rojo intenso.

Tradicionalmente, para la determinación de antocianos monómeros totales en vino, han sido usados diferentes tipos de métodos espectrofotométricos. Algunos se basan en el incremento de la intensidad del color cuando el pH decae (Niketic-Aleksic y Hrazdina, 1972; Ribéreau-Gayon y Stonestreet, 1965), y otros en la propiedad de

blanqueo de estos compuestos en presencia de SO₂ (Dickinson y Gawler, 1956; Ribéreau-Gayon y Stonestreet, 1965; Somers y Evans, 1977) o en presencia de H₂O₂ (Swain y Hillis, 1959).

Un estudio realizado acerca de las características de cada uno de estos métodos (Glories, 1984) ha demostrado que la determinación basada en el blanqueo por bisulfito es la más sensible y reproducible.

Actualmente, el uso de la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) permite la separación y cuantificación individual de los antocianos monómeros en vinos (Hebrero y cols., 1988; Rivas-Gonzalo y cols., 1992; Roggero y cols., 1986).

En general, los vinos tintos contienen, inmediatamente después de la vinificación, alrededor de 200 a 500 mg/l de antocianos, que disminuye aproximadamente a la mitad todos los años, hasta estabilizarse en 20 mg/l.

Laszlavik y cols. (1995) muestran descensos de hasta 110 mg/l en antocianos libres después de seis meses de envejecimiento de vinos tintos en barricas de roble.

Nagel y Wulf (1979) encuentran un incremento en la concentración de antocianos hasta alcanzar un máximo el tercer día de la fermentación, para después disminuir progresivamente en la crianza, de manera que a los 240 días solo queda el 10% de la cantidad original.

Pigmentos polímeros

El color de los vinos tintos añejados se debe principalmente a los antocianos

derivados de la uva (antocianos monoméricos o libres) y a los pigmentos poliméricos formados a partir de los monómeros por condensación con otros compuestos flavonoides y probablemente acetaldehído durante el envejecimiento de los vinos (Glories, 1978; Ribéreau-Gayon y cols., 1983; Somers, 1971; Timberlake y Bridle, 1976).

Somers y Evans (1974, 1977) desarrollaron un método de estimación de la formación de pigmentos poliméricos en vinos tintos jóvenes, basado en la propiedad que tienen estos polímeros a la resistencia al blanqueo en medio ácido y con metabisulfito potásico. El advenimiento de la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) ha permitido la medida directa de los antocianos en vino (Preston y Timberlake, 1981).

Las diferencias entre los dos métodos son mayores en vino joven y decrece con la crianza, aunque se coincide para ambos como más adecuado para la obtención de la velocidad de envejecimiento, la medida de la pérdida de antocianos antes que la formación de pigmentos poliméricos (Bakker y cols., 1986). La evolución de los pigmentos totales del color y de los antocianos totales es logarítmica con el tiempo, durante la crianza de vino tinto.

En un estudio sobre la determinación de antocianos en vino envejecido, Bakker y cols. (1986) confirman la ausencia de pigmentos poliméricos inicialmente en el mosto (99% de antocianos monoméricos). Después de una fermentación corta, indican una polimerización de, al menos, el 35% y trascurridas 45 semanas de crianza del vino sólo queda un 20% de los antocianos libres.

Taninos

Desde el punto de vista químico los taninos provienen de la polimerización de

moléculas elementales de función fenol (catequinas y leucoantocianos). En los vinos existen, básicamente, los taninos condensados que no se descomponen por hidrólisis ácida, mientras que los provenientes del roble son taninos hidrolizables.

Se caracterizan por su propiedad de combinarse con las proteínas y otros polímeros tales como los polisacáridos. Esta propiedad explica su astringencia, provocada por una pérdida de las propiedades lubricantes de la saliva después de la precipitación, por los taninos, de las proteínas y glicoproteínas que contiene.

A bajo peso molecular son ásperos pero se vuelven astringentes cuando es moderado. Aumentando su peso molecular pasan a suaves y vuelven a muy astringentes al superarse las 10.000 uma.

Además, las formas monómeras son de poco color amarillo o incoloras, mientras que las polímeras aumentan este color.

Por tanto, la medida de la cantidad de tanino en el vino es muy importante ya que nos da una medida cuantitativa de su astringencia y aspereza y cualitativa de su color.

Ruiz (1994) señala la concentración de 3 g/l de tanino de la uva como cantidad más habitual en vinos tintos destinados a la crianza. Al paso del tiempo éstos se polimerizan y en contacto con el roble el vino extrae taninos hidrolizables.

Puech (1987) señala que el roble de Bulgaria cede taninos a una disolución hidroalcohólica tampón de pH 3,5 similar a la de un vino, con un porcentaje de taninos extraídos de aproximadamente el 26% de lo disponible en la madera. Sin embargo, el roble viejo no cede prácticamente ninguna cantidad de taninos.

Color

La materia colorante representa uno de los elementos más importantes para los vinos tintos y son los que le confieren ese aspecto tan característico.

Realizando el espectro de absorción de un vino joven se observa un mínimo de absorbancia a 420 nm de longitud de onda y un máximo a 520 nm. Con el envejecimiento del vino este máximo y este mínimo se vuelven menos marcados y tienden, para vinos muy viejos, a dar una curva de tendencia decreciente continua del ultravioleta al rojo.

La variación del espectro de absorción significa un cambio en el color del vino, que queda bien representado por el valor de la relación entre la densidad óptica (que es el logaritmo con signo cambiado de la fracción de luz transmitida) a 420 nm y la densidad óptica a 520 nm: $E_{420\text{nm}}/E_{520\text{nm}}$. Este valor indica la relación entre la absorción del vino en el azul y la absorción en el verde, es decir, la riqueza del vino en color amarillo, respecto a aquella en color rojo-púrpura. Esta razón entre longitudes de onda es baja para un vino joven de color rojo vivo (entorno a 0,7) y elevada para un vino viejo en el cual prevalece el amarillo (alrededor de 1,7) y se le denomina índice de edad.

Asimismo, mediante la medida de estas absorbancias por espectrofotometría con cubetas de 10 mm de espesor, puede obtenerse la intensidad colorante y la tonalidad de un vino, aplicando las Ecuaciones 1.6 y 1.7:

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

donde I es la intensidad colorante, T la tonalidad y A_{520} y A_{420} las absorbancias medidas a 520 y 420 nm de longitud de onda respectivamente.

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

Aiken y Noble (1984b) indican un incremento considerable en la intensidad del color con el añejamiento de vinos tintos durante doce semanas, con un incremento mayor en las muestras de roble francés. Este aumento del color ha sido previamente descrito también durante el envejecimiento de brandys y whiskys (Guymon y Crowell, 1970; Reazin, 1981). Además se obtienen densidades ópticas más elevadas para vinos criados en roble de tostado fuerte que con un quemado ligero (Artajona, 1991).

El incremento en la absorbancia a 420 nm es mayor para el roble francés según algunos resultados encontrados en estudios de brandy (Guymon y Crowell, 1970) y de vino (Aiken y Noble, 1984b), que refleja la extracción de compuestos coloreados de la madera a lo largo del tiempo (Reazin 1981).

Similar tendencia ascendente ha sido también avalada para vinos blancos envejecidos durante diez semanas, respecto a un vino control conservado en botella (Wilker y Gallander, 1988).

Del incremento de las absorbancias a 520 nm y a 420 nm se deduce un aumento en la intensidad colorante, dato también reportado en la literatura (Laszlavik y cols., 1995). Sin embargo, para envejecimientos largos se observa una tendencia global descendente en la intensidad colorante (Ruiz, 1994). Asimismo, este autor obtiene la misma tendencia para la absorbancia a 520 nm y 620 nm, indicador de la pérdida de color rojo y morado respectivamente, mientras que la tonalidad amarilla aumenta por un ascenso progresivo de la densidad óptica a 420 nm.

Fenoles no flavonoides

La composición fenólica del vino depende en principio de las uvas usadas para la vinificación (Singleton y Draper, 1961). Sin embargo, pueden ocurrir cambios cualitativos y cuantitativos en el vino durante la fermentación, procesado y envejecimiento (Amerine y cols., 1980; Singleton, 1974, 1982).

Durante la crianza en bodega, la composición fenólica del vino cambia debido a un incremento en fenoles extraídos de la madera. Los fenoles presentes en el vino incluyen compuestos incoloros de bajo a medio peso molecular, flavonoides, pigmentos y taninos de mayor peso molecular.

Algunos fenoles extraídos de la madera, llamados no flavonoides (Singleton y Noble, 1976), incluyen ligninas, taninos hidrolizables, ácido gálico, ácido elágico y ácidos y fenoles aromáticos (Quinn y Singleton, 1985). La cantidad extraída del vino depende del tiempo de crianza, del tipo de roble (americano y francés) y en ambos casos del tamaño y del uso previo de la bodega (Amerine, 1950; Rous y Alderson, 1983; Singleton, 1974, 1981).

Algunos de los fenoles no flavonoides más comunes se encuentran en el vino como derivados de los ácidos benzoico y cinámico. El aumento en ácidos fenoles en brandys y vinos criados en roble ha sido atribuido no solo a la simple extracción, sino también a la oxidación de aldehídos aromáticos, los cuales han sido considerados como productos de degradación de la lignina (Pontallier y cols., 1982; Puech, 1981, 1984).

Aún hoy, la composición cualitativa y cuantitativa completa de los fenoles y su

relación con la calidad sensorial no está completamente entendida (Clemens, 1985). Se piensa que los ácidos fenoles contribuyen al global de amargor y de astringencia de los vinos (Singleton y Draper, 1961). El umbral sensorial individual para estos ácidos fenoles es alto según se ha descrito previamente (Maga, 1985; Singleton y Draper, 1961). Sin embargo, Maga (1985) demostró que para muestras de ácidos fenoles estos umbrales pueden ser bastante más bajos dependiendo de los niveles de etanol.

Por esta razón, los ácidos fenoles pueden hacer contribuciones significativas a diferencias en calidad sensorial de vinos criados en roble francés y americano.

El uso de la cromatografía líquida HPLC es muy adecuada para, simultáneamente, obtener cantidades y tipos de fenoles en vino o en extractos de vino (Singleton y Trousdale, 1983). Procedimientos usando el HPLC han sido previamente descritos para el análisis de compuestos fenólicos (Banwart y cols., 1985; Seo y Morr, 1984; Cartoni y cols., 1991; Woodring y cols., 1990).

El ácido gálico, inicialmente se incrementa en los primeros meses de crianza para los vinos en roble (Jindra y Gallander, 1987; Rous y Alderson, 1983), produciéndose el mayor aumento en barricas nuevas (Wilker y Gallander, 1988).

Laszlavik y cols. (1995) obtienen diferentes cinéticas de extracción para este ácido fenol, dependiendo no sólo del tipo de roble utilizado en la maduración, sino también del tipo de variedad con que se vinificó.

Asimismo, un mayor grado de tostado de la madera durante la fabricación de la barrica, rindió una concentración más elevada de este ácido en vinos conservados un año en toneles de roble francés y americano (Artajona, 1991).

Ha sido probado que el ácido gálico aumenta también en vinos sin crianza en barrica (Singleton y cols., 1971). En algunos casos, esto puede ser atribuido a la hidrólisis de catequinas y epicatequinas también presentes en el vino (Singleton y Esau, 1969).

Globalmente el ácido gálico representa aproximadamente el 7% del incremento total en no flavonoides, sin entrar en el 93% restante (Jindra y Gallander, 1987; Quinn y Singleton, 1985).

Los ácidos protocatéuico, vainílico, cafeico, sirínico y p-cumárico resultan relativamente constantes para los vinos durante el periodo de crianza, permaneciendo invariables de los niveles originalmente presentes (Jindra y Gallander, 1987; Puech, 1981; Wilker y Gallander, 1988). Este hecho indicaría muy poca extracción de estos compuestos de la madera de las barricas.

Estos resultados están en contraste con los encontrados por Laszlavik y cols. (1995), que obtienen curvas de evolución ascendentes para estos ácidos fenólicos con diferentes cinéticas de extracción, excepto para los ácidos protocatéuico y cafeico.

Estos compuestos pueden estar químicamente unidos a la estructura de la madera. Así, la cantidad extraída dependería no solo de la velocidad de hidrólisis de las formas enlazadas sino del periodo de crianza. Rous y Alderson (1983) consideran que la hidrólisis es una etapa limitante en la transferencia de fenoles de la madera al vino. En efecto, la cantidad relativa de los ácidos protocatéuico, vainílico, cafeico, sirínico y p-cumárico puede estar más afectada por la oxidación de estos componentes inicialmente presentes en el vino que por una extracción de la madera del roble.

En cuanto a los aldehídos fenólicos, se han observado pequeños aumentos en el 5-

hidroxi-2-metilfurfural y en el siringaldehído, mientras que la vainillina desciende o permanece prácticamente constante, para vinos añejados durante 200 días en diferentes robles (Laszlavik y cols., 1995). Para diferentes grados de tostado de la madera, se reporta un incremento de extracción de aldehídos furánicos en vinos añejados en barricas de quemado fuerte (Artajona, 1991).

Delgado y cols. (1990) en un estudio sobre las relaciones entre compuestos fenólicos de bajo peso molecular como indicadores del añejamiento en brandys, concluyen que un mayor contenido en los compuestos siríngicos totales que en vainílicos totales indican un envejecimiento genuino con roble. Además, un alto porcentaje en la relación ácido gálico/vainillina indican calidad media o alta del brandy.

Catequinas

Las catequinas son componentes que se hallan en la piel y pepitas de las uvas y son los componentes porcentuales mayores que se engloban en los polifenoles totales.

Conocer la evolución de las catequinas es importante como medida de la polimerización con los antocianos y los taninos, dando moléculas de peso molecular más elevado y, por tanto, como señal de la suavidad y estabilidad del color que va adquiriendo el vino.

En efecto, durante el envejecimiento se produce la condensación de antocianos con catequinas monómeras, por lo que se produce una disminución progresiva de estos fenoles hasta desaparecer en periodos muy largos de crianza.

Según Rabelein el contenido promedio en vinos tintos es de 2,150 g/l. Otros

autores como Herrmann y Berger sugieren valores de 1 g/l en los tintos.

Por otro lado, al final de seis meses de crianza de vinos tintos de Hungría se obtuvo, mayoritariamente, un descenso en los niveles de catequinas libres, aunque también se reportó en una de las muestras un aumento de hasta 29 mg/l (Laszlavik y cols., 1995).

Nagel y Wulf (1979) encuentran que el contenido en catequinas para vinos de Merlot y de Cabernet Sauvignon es similar, elevándose hasta alcanzar un máximo el cuarto día de la fermentación y decreciendo muy despacio con la edad del vino.

Hierro

Por su origen, los vinos no deben tener más de 10 mg/l de hierro; hay más en los vinos que proceden de vides situadas en suelos ricos en este metal. No obstante, por la elaboración industrial, por el contacto del mosto y del vino con materiales de hierro sin proteger, las concentraciones habituales pasan a 20 mg/l y 30 mg/l, siendo el riesgo a las quebras férricas de estos vinos muy grande. Un estudio de Cordonnier (1953) permitió distinguir el hierro proveniente de las partes de la uva del externo.

En un trabajo de investigación realizado sobre la evolución de la maduración de vinos de la variedad Tinto del País de la Denominación de Origen Ribera del Duero durante 22 meses, se ha señalado un comportamiento prácticamente constante para el hierro, con pequeños máximos y mínimos a lo largo del tiempo (Herrera y cols., 1993), aunque señalan que podría ser posible una notable disminución por efecto del sulfuro.

Sodio y potasio

Conocer los niveles de sodio en el vino es importante para verificar que está dentro de los límites legales. En el caso del potasio, para prevenir, con la estabilización, la posible precipitación de sales de bitartrato potásico cuando concurren concentraciones altas de este catión.

Herrera y cols. (1993) estudiando la evolución de estos cationes en vinos envejecidos, deducen que, en general, su concentración permanece constante, aunque con máximos y mínimos a lo largo del tiempo. Además señalan que debería producirse un descenso más pronunciado del potasio por precipitaciones de bitartrato potásico.

Por el contrario, Aiken y Noble (1984b) obtienen un incremento en potasio, significativamente mayor para vinos añejados en roble americano que para los de francés y deducen que este aumento indicaría su extracción de la madera, aunque no haya sido anteriormente probado.

Aromas

Las sustancias volátiles que representan el olor del vino pertenecen a cinco familias: ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres y derivados terpénicos. Con respecto al aroma de los vinos jóvenes, es necesario distinguir, por un lado, el carácter aportado por la uva, específico de la cepa y, por otro lado, el perfume aportado por las levaduras en el curso de la fermentación, debido principalmente a la formación de alcoholes superiores y ésteres. Los alcoholes con más de dos átomos de carbono se denominan alcoholes superiores. Presentes en el vino en dosis que pueden variar entre 150 a 500 mg/l, esos alcoholes pueden cumplir, en si mismos y sobre todo por sus ésteres, un papel importante en el bouquet. Los principales alcoholes superiores del vino, componentes de los aceites

de Fusel, son el 1-butanol, el 1-propanol, el alcohol isobutílico y los alcoholes amílico e isoamílico.

El estudio individual de los componentes de la fracción aromática de los vinos requiere el empleo de una técnica separativa. La más empleada es la cromatografía gaseosa, por ser idónea para la separación de mezclas de sustancias volátiles presentes en pequeñas cantidades (Boidron y cols., 1988; Chisholm y cols., 1995; Dubois, 1989; González y cols., 1993, 1994; Towey y cols., 1996).

El análisis físico-químico ha permitido demostrar que la utilización de madera de roble en el envejecimiento de vino tinto influye en su composición en sustancias volátiles.

En un estudio sobre la evolución de los aromas de vinos tintos durante una estancia de aproximadamente dos meses en barricas de roble, Herrera y cols. (1993) encuentran que la concentración de acetaldehído es muy variable, mientras que la de acetato de etilo y de metanol se mantienen constantes o aumentan ligeramente. Por otro lado, según el tipo de roble utilizado, se obtiene un aumento mayor de estos tres parámetros para roble americano fino (Estación Enológica de Requena).

La concentración de los alcoholes superiores dependen de un gran número de factores entre ellos, la variedad de la uva (Mesias y Ough, 1984), las operaciones prefermentarias (Bertrand y cols., 1978; Wagener y Wagener, 1968), el control de la temperatura de fermentación (Bisson, 1985). Así, en la bibliografía encontramos concentraciones en alcoholes superiores que oscilan entre 81,9 mg/l en un vino tinto Italiano (Usseglio-Tomasset, 1970) y 309 mg/l de un vino de California (Ough y cols., 1966).

A lo largo del periodo en barrica se ha observado, en general, un comportamiento constante para los alcoholes superiores (Herrera y cols., 1993).

1.5.4. Análisis organoléptico

En materia de apreciación de vinos, el término calidad es bien difícil de definir. Es, en efecto, interpretado de forma diferente por el productor, el negociante, el analista responsable de la aplicación de la legislación vigente en el país, o el consumidor (Puisais, 1982).

Se llama análisis sensorial, análisis organoléptico, cata o degustación, a la aplicación de los sentidos al conocimiento de aquello que se va a ingerir. Se trata de un análisis de captación múltiple, sensible o muy sensible, según el órgano y la sustancia que lo impresiona.

Existen diversos tipos de evaluaciones organolépticas, pero casi todas pueden encuadrarse en alguno de los siguientes grupos:

- a) Análisis de las preferencias del consumidor.
- b) Determinación de diferencias entre varias muestras.
- c) Evaluación de grados de calidad.

El análisis sensorial presenta, sin embargo, inconvenientes debido a la subjetividad de la información que proporciona y a la imposibilidad de cuantificar, por lo que se hace necesario complementarlo con otras medidas objetivas, químicas o

instrumentales.

Poco se conoce acerca de la influencia de cada uno de los componentes, ni siquiera de los principales, sobre las características organolépticas del vino, que en definitiva son las que definen su calidad. Por otra parte, las sensaciones que se perciben no son globales, puesto que la presencia de algunos componentes enmascara o potencia la de otros (Peypnaud, 1987).

Tradicionalmente los análisis organolépticos se apoyan en análisis fisicoquímicos tales como grado alcohólico, acidez volátil, color, acidez total, etc. Estos componentes, si bien mayoritarios, no logran definir completamente las características sensoriales de los vinos, pues en estas influyen de forma principal algunos componentes minoritarios. Por otra parte, en muchos casos el compuesto mayoritario puede tener una repercusión pequeña o nula en la cata a pesar de su alta concentración, puede pasar inadvertido ante alguno o todos los sentidos usados en la degustación.

La vista es un sentido rápido e instantáneo que produce sensación de realismo y de seguridad, al contrario del olfato y el gusto que dan impresiones fugaces, progresivas y evolutivas, fluctuantes e inciertas.

La vista permite medir algunos aspectos importantes del vino:

- La intensidad del color.
- La vivacidad.
- El matiz o tonalidad.
- Consistencia del fluido: fluidez y movilidad que se aprecia al agitar en el vaso un vino, que hace que una parte del vino suba hacia las paredes del vaso y caiga

hacia la superficie en forma de gotas que forman columnas irregulares, y que se conoce con el nombre de "lágrimas" del vino.

- Limpidez del líquido, que casi se podría decir que es sinónimo de transparencia y brillantez.
- Enturbiamiento, presencia de partículas en suspensión que dan lugar a un fenómeno óptico llamado turbidez.
- Efervescencia, si hay o no pequeños desprendimientos de gas carbónico.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que el vino, en lo que a sabor se refiere, es el más variado de los productos que el hombre consume. El gusto del vino puede considerarse como el resultado de una serie de equilibrios entre las sustancias aromáticas y los elementos sápidos que regulan la armonía del olor y del sabor entre los agradables gustos azucarados y los sabores ácidos y amargos. La calidad de un vino la proporciona la armonía de estos diferentes sabores.

Las células sensibles al gusto se hallan localizadas sobre la lengua, en unas diminutas prominencias llamadas papilas y sólo detectan cuatro sabores:

- Sabor azucarado, que lo proporcionan los alcoholes y, eventualmente sus azúcares.
- Sabor ácido, que lo proporcionan sus ácidos orgánicos libres.
- Sabor salado, que se debe a las sales de los ácidos minerales y de algunos ácidos orgánicos.
- Sabor amargo, que lo proporcionan los compuestos fenólicos, conocidos antiguamente con el nombre de "materias tánicas".

Los caracteres olfativos son un elemento importante en la evaluación del vino,

y son, por tanto, objeto de numerosas investigaciones. Estas sensaciones olfativas son mil veces más sensibles que las gustativas e infinitamente más variadas.

Cordonnier (1971), distingue tres tipos diferentes de aroma:

1.- Aroma primario, es el aroma aportado por la uva, específico de cada variedad, en el que intervienen probablemente los derivados terpénicos. Es el aroma que nos recuerda a flores y frutos; así los vinos de Moscatel, ricos en terpenos, poseen un aroma afrutado y los vinos de Cariñena recuerdan siempre a la violeta (Torres, 1980).

2.- Aroma secundario, es el aroma procedente de la fermentación. Es debido principalmente a la formación de ésteres y alcoholes superiores. Está muy influenciado por el tipo de levadura que realiza la fermentación (Soufleros y Bertrand, 1979).

3.- Aroma terciario, es el aroma formado en el envejecimiento de los vinos, también llamado "bouquet". Se debe a transformaciones del aroma de los vinos jóvenes. Estas transformaciones pueden ser de tipo oxidativo, como en los vinos envejecidos en barricas de madera, o de tipo reductor, como en los vinos con largas estancias en botella.

El análisis químico intenta descubrir qué componentes son los causantes de cada una de las sensaciones. En los últimos años, aprovechando el desarrollo de nuevas técnicas de análisis fisicoquímico, principalmente la cromatografía de gases, cromatografía de líquidos de alta resolución y espectrofotometría de absorción atómica, diversos autores han estudiado las relaciones entre ciertas características organolépticas y los componentes del vino encontrados mediante estas técnicas, entre los cuales se pueden citar los trabajos de Castino (1983), Santa María y Diez de Bethencourt (1984), Bertuccioli y cols. (1984), Montedoro y Bertuccioli (1984), Paronetto (1984), Kluba (1985), Tapias y cols. (1987),

Useglio-Tomasset (1988), González y cols. (1994) y Chisholm y cols. (1995).

Hay una sustancial cantidad de literatura sobre la composición química de los compuestos extraíbles de la madera de roble (Boidron y cols., 1988; Chatonnet y cols., 1989; Maga, 1989a; Puech y Moutounet, 1990; Sefton y cols., 1990), pero hay pocos datos sobre los caracteres sensoriales que aporta la madera de roble y los procesos a la que se le somete, sobre el vino añejado.

En algún estudio (Feuillat, 1987; Rous y Alderson, 1983) se ha conseguido por medio de la evaluación sensorial, distinguir diferentes barricas de roble de acuerdo a su origen. En contraste, en una comparación de vino Cabernet Sauvignon madurado en barricas de roble de Nevers y Missuori, ambos fabricados de igual manera, no se encontró diferencias significativas (Aiken y Noble, 1984b). Similar resultado encuentran Francis y cols. (1992), aunque indican una menor intensidad aromática de las muestras de roble americano respecto al roble francés.

Sin embargo, si se obtuvieron diferencias claras entre un vino control conservado en botella y su homólogo añejado en roble, de manera que este último incrementaba los atributos a especias y a vainilla, con un descenso en el carácter vegetal (Aiken y Noble, 1984a).

Menos datos han sido publicados de las consecuencias sensoriales que el secado de roble tiene sobre las cualidades organolépticas del vino. Aún así, Pontallier y cols. (1982) realizaron una evaluación sensorial informal de vinos tintos de Burdeos envejecidos en roble Allier y Limousin, indicando la superioridad del roble cuando ha sido naturalmente secado con aire seco.

A esta misma conclusión llegan Francis y cols. (1992), que atribuyen un mayor carácter a vainilla y a caramelo en muestras de roble secadas en ambientes más secos y calurosos que en ambientes húmedos. Además han encontrado que el roble verde no presenta un carácter dominante, aunque sí un cierto atributo a especias.

Los estudios indican que el tratamiento por calor de la duela de roble es la variable con más impacto sensorial, potenciando los atributos a vainilla, caramelo, mantecoso, a nueces y cedro, y haciendo descender el carácter vegetal (Francis y cols., 1992).

En cuanto a las características sensoriales que debe presentar un vino destinado a la crianza, Ruiz (1996) indica los siguientes atributos: color intenso y persistente, con evolución atemperada; impresión palatina suave y fijación tánica en la lengua. Asimismo señala que un vino envejecido "no gusta decrepito, de color cuero, ácido, áspero, ni abrumado por el sabor a roble. No es admisible tampoco un espectro aromático dominado por los ésteres."

Muy significativos son los resultados obtenidos de una experiencia de Ribéreau-Gayon realizada con un vino Merlot, de la vendimia de 1966. Así, en el mes de noviembre, una vez terminada la fermentación alcohólica y la maloláctica, se repartió el vino en tres recipientes: una barrica bordelesa de 225 litros de roble nuevo, una barrica bordelesa de 225 litros de roble usado y un depósito de acero inoxidable de 125 litros.

El examen de los resultados analíticos no aportó grandes diferencias, mientras que el organoléptico descrito por Ribéreau-Gayon, fue expuesto como sigue:

- a) El vino conservado en el recipiente de madera nueva ha presentado en el curso

de toda la experiencia el olor más fino, más rico, más complejo y más desarrollado. En enero de 1969, algunos meses después del embotellado, se advierte netamente en el "bouquet" algo que recuerda ya al vino de crianza: la nota de vainilla de la madera. En diciembre de 1967, después de un año de permanencia en barrica, la componente procedente de la madera predomina sobre el gusto de manera excesiva; sin embargo se armoniza en seguida con los otros sabores, salvo un predominio de la astringencia del tanino.

b) El vino conservado en la barrica de madera usada presenta olores que recuerdan a aquel del vino anterior, pero menos acentuado y menos fino, asumiendo un carácter más vulgar. Además revela una diferencia más importante al confrontar la fase gustativa: a partir de diciembre de 1967 se advierte cierto sabor extraño y una brusquedad que se acentúa en el curso de la conservación. Esta característica está ligada al aumento de la acidez.

c) El vino conservado en acero inoxidable se caracteriza por una evolución más lenta que el precedente, necesitando mucho más tiempo para adquirir el carácter de vino viejo y presentando un color menos intenso. Después de un año de conservación, en diciembre de 1967, presenta un olor menos complejo que el de los vinos anteriores, pero más afrutado, aunque la intensidad olorosa enseguida decae, estando además menos provista de matiz. El gusto de este vino, en confrontación con el segundo, es más fresco, más carnosos, más redondo y más suave, aunque sin la complejidad del primero. Además la acidez total, la acidez volátil y la cantidad de acetato de etilo es menos elevado que para los conservados en madera.

1.6. La comarca Tacoronte-Acentejo

La comarca Tacoronte-Acentejo está situada en la vertiente norte de la isla de Tenerife y comprende los municipios de Tegueste, Tacoronte, El Sauzal, La Matanza de Acentejo, Santa Úrsula, La Victoria de Acentejo y algunos pagos de La Laguna. Con un área cultivada de 2.422 hectáreas de viñedo, representa el 20% de la superficie vitivinícola de Canarias. La superficie media de viña por viticultor es de 0,83 Has.

Al igual que el resto de las zonas vitivinícolas del archipiélago canario, el viñedo de la comarca Tacoronte-Acentejo presenta una serie de particularidades que lo definen:

- Por una parte, su baja productividad debida, principalmente, al tipo de cultivo artesanal y de secano, donde la pluviometría es un factor limitante, así como por el alto porcentaje de viñedo envejecido.

- El reducido tamaño de las parcelas, donde la vid se cultiva en terrazas o en laderas con ligeras pendientes y muy someramente niveladas, dificulta la renovación de las plantaciones, el cambio a sistemas de cultivo de mayor rendi-

miento y más saneados, y la introducción de la mecanización en las labores de cultivo.

- En contraposición, el cultivo de la vid ejerce un importante papel ecológico, ya que permite proteger amplias zonas frente a la presión urbanística y la erosión del suelo.

- Por último, cabe señalar que este cultivo contribuye a la economía de muchas familias ya que, a pesar de la poca productividad y mecanización, el precio de la uva en la comarca es de los más altos de toda España y Europa (alrededor de 200 pts/Kg en 1995).

La comarca Tacoronte-Acentejo es la mayor productora de vinos de Tenerife y su consejo regulador el más antiguo de la isla. Las gestiones para la obtención de la denominación de origen se remontan al año 1985, momento en el que los agricultores de la zona hacen la primera solicitud formal a la Consejería de Agricultura. Es en ese mismo año cuando al Ministerio ofrece la denominación específica provisional.

El 4 de octubre de 1989, y una vez cumplidos los requisitos necesarios, se les otorga la denominación específica definitiva y el 31 de enero de 1990 en el B.O.C.A. (Boletín Oficial de la Comunidad Autónoma) la denominación de origen.

Mediante regulación de la Denominación de Origen, no se permite exceder por hectárea las 3.400 plantas o los 10.000 kilos de uva.

La labor realizada por su Consejo Regulador ha sido decisiva para el desarrollo vitivinícola de la zona, en la que se ha aumentado un 76 % la superficie de viñedo inscrita

y se ha multiplicado por 7,7 el número de miembros, desde el año 1988 hasta 1996. Además, en este mismo periodo de tiempo, se pasó de la existencia de cuatro bodegas amparadas por la denominación de origen, con una producción de 14.000 botellas, a las 41 bodegas que en el año 1996 produjeron 928.774 botellas (Publicidad del Consejo Regulador de la Denominación de Origen Tacoronte-Acentejo, 1996).

1.6.1. Ecosistema de la viña.

A pesar de estar situadas en plena zona desértica, el clima de las islas Canarias es básicamente mediterráneo. Ello es posible por la influencia benigna principalmente de dos factores:

- los vientos alisios de dirección NE a SW, más intensos en verano, cargados de humedad y que refrescan el ambiente.
- El influjo del Atlántico, con la corriente fría de Canarias, que dulcifica las temperaturas.

Las condiciones climáticas en las que se desarrolla y madura la uva en la comarca Tacoronte-Acentejo son las que se expresan en la Tabla 1.17.

Precipitación media anual (mm).....	424
Temperatura media anual	21
Tipo de suelo	Volc
Superficie de viñedo en producción (Ha).....	2422

Tabla 1.17. Características climáticas y de producción del viñedo de la comarca Tacoronte-Acentejo.

En general, el clima de las islas Canarias es muy variable, con multitud de microclimas en función de la altitud, de la orografía, etc. Las islas orientales son muy áridas y las occidentales más húmedas, aunque existen importantes variaciones dentro de cada isla según las exposiciones NW y SE.

Los inviernos son muy suaves y estables, sin producirse heladas invernales (excepto a cierta altitud) con reposo invernal para la viña muy escaso. Las primaveras son también suaves y estables, con temperaturas mínimas siempre superiores a 10°C. Los veranos no son demasiado calurosos, aunque en pequeños intervalos de tiempo pueden alcanzarse temperaturas máximas de hasta 35-40°C. Se puede afirmar, por tanto, que existe periodo vegetativo activo de la viña durante todo el año.

Las precipitaciones son muy bajas (de 200 a 500 mm), con periodos de sequía muy largos, que principalmente abarcan de Abril a Noviembre y que es variable según la zona. Las lluvias primaverales son bastante escasas, con un grado higrométrico elevado, sobre todo en la vertiente norte de la isla.

Se observan altos niveles de insolación, sobre todo en las vertientes sur de las islas, con un elevado porcentaje de días despejados.

El suelo donde se desarrolla toda la viña es volcánico, muy rico en sustancias minerales y de alta fertilidad, pero muy variable en cuanto a estado de evolución y

composición. Los terrenos son, frecuentemente, ligeros, permeables, pobres en cal y con pH ligeramente ácido, presentando características muy favorables para el desarrollo de las plantas.

En la comarca Tacoronte-Acentejo, de altas pendientes y orientaciones diversas, el cultivo de la vid abarca desde cerca del nivel del mar hasta más de los 1000 m de altitud.

El cultivo es tradicional, con sistemas de conducción muy variados, predominando las formas con gran desarrollo y distancias variables entre plantas. Así, el 86% del viñedo de la provincia de Santa Cruz de Tenerife y el 98% del de Las Palmas de Gran Canaria no presentan marcos de plantación uniformes (Indo 1983a, Indo 1983b).

Técnicamente, el cultivo se ha basado en la rutina y en la aplicación de prácticas en cierto modo arcaicas. Esto, unido a un régimen hídrico con frecuencia deficiente, se traduce en una producción muy baja, con cifras medias en Canarias de producción de unos 20 a 25 HI de vino por Ha, teniendo su máximo en el norte de Tenerife (30-50 HI/Ha).

El viñedo está muy envejecido, encontrando en 1982 que alrededor de un 70% de la viña tenía más de 30 años (Indo 1983a, 1983b), siendo relativamente frecuente encontrar plantas centenarias, en parte debido a la ausencia de filoxera y a las buenas características del suelo.

1.6.2. Las variedades de vid

Existe un rico patrimonio en cuanto a variedades de vid en las islas Canarias,

como consecuencia de los intercambios de material mantenido desde hace siglos con otras áreas del mundo y por la ausencia de filoxera que destruyó varios millones de hectáreas de viñedos en el continente europeo, ocasionando la desaparición de muchas variedades cultivadas hasta entonces. En Canarias no se ha desarrollado esta plaga, por lo que se ha podido mantener en cultivo los tipos primitivos de variedades introducidas en las islas a lo largo de la historia.

Según los Catastros Vitivinícolas de S/C de Tenerife y Las Palmas de Gran Canaria (Indo 1983a, 1983b), existen en la región más de 30 variedades con importancia, de las cuales ocho de ellas ocupan aproximadamente el 90% de la superficie cultivada. Estas variedades más habituales son: Listán Blanco, Listán Negro, Malvasía, Negra Común, Negramoll, Forastera, Diego y Vijariego.

Hay que tener en cuenta que algunas variedades incluyen varios tipos, como por ejemplo la Negramoll que incluye la mulata, la negra y la peluda o la Listán que engloba el corto, gacho, grifo, menudo, blanco, negro, etc.

En un estudio reciente (González E. y cols., 1996), y teniendo en cuenta todos estos aspectos se han localizado y recogido 296 variedades, repartidas entre las islas según se indica en la Tabla 1.18.

Isla	N1 cultivares	Isla	N1 cultivares
Tenerife	124	Gran Canaria	15
La Palma	69	Lanzarote	31

La Gomera	15	Fuerteventura	10
El Hierro	32	total.296	

Tabla 1.18. Número de cultivares diferentes detectados en el archipiélago canario.

Dentro de la comarca Tacoronte-Acentejo, las principales variedades cultivadas son la Listán Negro con un 80,5% de viñedo, seguida de la Listán Blanco y la Negramoll con un 10 y un 4% respectivamente.

En relación a las diferencias varietales físico-químicas de la uva en esta comarca, García (1995) encuentra que:

- La cepa Listán Negro se caracteriza por un pH alto, una acidez total baja, y por niveles de potasio excesivos si se tiene en cuenta posibles problemas de estabilización en futuras vinificaciones.
- La variedad Listán Blanco presenta valores igualmente altos en este catión, mientras que pH y acidez total se encuentran en niveles aceptables.
- Por último, la uva Negramoll parece tener una buena acidez, con una baja concentración en potasio y el mayor contenido aromático de las tres variedades.

Sin embargo, en otro estudio (González A. y cols., 1996b) realizado en la misma zona, pero en una cosecha diferente, se obtienen niveles altos de potasio similares para las tres cepas y un pH elevado. Además, las variedades tintas presentan un mayor contenido en aromas libres y la Listán Blanco en aromas enlazados y en totales. En general, el rendimiento en mosto se encuentra alrededor de los 0,670 ml/kg de uva.

Por otro lado, en un estudio de la evolución de ciertos parámetros analíticos durante la maduración en la cepa Listán Negro, se ha observado que las zonas donde la uva presenta mayor rapidez en la síntesis de azúcar y en la degradación de ácidos, que se corresponde con los viñedos de mayor altitud, presentan mayor concentración de aromas (González A. y cols., 1996a).

1.6.3. Los Vinos

El desorden varietal existente y la diversidad climática debido a la altura justifican las diferencias analíticas y organolépticas de los vinos elaborados.

Las variedades dominantes en la producción de vinos en la comarca Tacoronte-Acentejo son la Listán Negro, que confiere a los vinos riqueza en aromas primarios; la Negramoll que produce vinos secos, suaves y redondos, y la Listán Blanco que armoniza bien con las anteriores. En menor medida se vinifica con otras variedades como Malvasía, Gual, Tintillo y las llamadas Forasteras. Los vinos tintos son los de mayor prestigio, perteneciendo casi exclusivamente a la clase de tinto joven.

Aunque se han hecho estudios sobre aislamiento, abundancia relativa y poder fermentativo de las levaduras naturales en los mostos de la zona (De Blas y cols., 1981; Salvadores, 1991), en la mayor parte de las bodegas se propicia la fermentación espon-

tánea debida a la flora natural, de la cual se han identificado más de trece especies.

Recientemente se ha realizado un estudio del comportamiento en vinificación de levaduras autóctonas seleccionadas de la comarca Tacoronte-Acentejo (Cardell y cols., 1996), concluyendo que la siembra de estas levaduras mejora notablemente el proceso fermentativo con respecto a una muestra testigo de fermentación espontánea. Así, se observó un acortamiento del período de latencia y una disminución del tiempo de fermentación a valores más adecuados, pero conservando todos ellos las características propias de esta comarca.

Tradicionalmente, para la vinificación de los vinos tintos del año en la zona, la maceración y fermentación se realizaba tanto en barricas de madera como en depósitos de acero inoxidable de pequeña capacidad, con una adición de metabisulfito potásico de unos 10g/100lt de vino y una adición de ácido tartárico en el 85% de los vinos. La duración de la maceración era, en general, de 72 horas, utilizando en el 90% de los casos el bazuqueo (2-3 diarios), frente al 10% que realiza los remontados como medio de obtención de color. La temperatura de fermentación se controlaba en 24-28°C. Las prácticas de bodega consistían en 2-3 trasiegos (cada mes y medio) y una clarificación con clara de huevo (en Diciembre), corrigiendo el sulfuroso periódicamente. El proceso de elaboración de estos vinos puede apreciarse, en su conjunto, en la Figura 1.29 (Pomar, 1993).

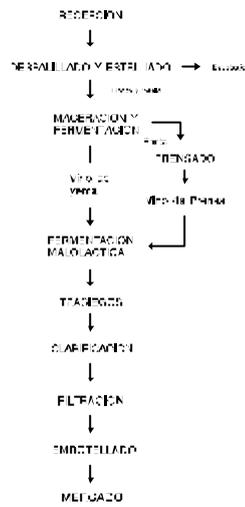
Los vinos resultantes de estas prácticas bodegueras presentan, en muchos casos, una graduación alcohólica relativamente alta, así como una acidez total y una intensidad colorante baja. Además, se caracterizan por un contenido elevado en alcoholes superiores y muy similar al obtenido para vinos de California, con ausencia del 2-butanol (Pomar y

La comarca Tacoronte-Acentejo

cols., 1994).

En la actualidad, las bodegas de la zona han realizado una importante inversión en equipamiento, que les permite, entre otros, vinificar en depósitos de acero inoxidable de gran capacidad, con control de temperatura por camisas de refrigeración y con atmósfera inerte.

ELABORACION DE VINO TINTO



2. Objetivos

2. OBJETIVOS

En los últimos años, el sector vitivinícola ha tenido el mayor crecimiento cuantitativo y cualitativo dentro del total de la agricultura en Canarias.

Se ha pasado de una producción puramente artesanal a una situación de renovación de todo el proceso, aplicando la tecnología más moderna.

De esta manera, se ha conseguido un vino de calidad con garantía de origen, que está mejorando día a día. Prueba de ello son los numerosos premios que tanto a nivel nacional como internacional se han recibido en los últimos años.

Muy importante ha sido también el salto cuantitativo en la producción de vinos embotellados, alcanzando en 1996 alrededor de siete millones de kilos de uva, controlados por todos los Consejos Reguladores de Canarias, que darán lugar a unos cinco millones de litros de vino (Diario de Avisos, 1996).

Desde la administración se ha realizado un importante apoyo al sector. Concretamente, el Cabildo Insular de Tenerife ha desarrollado una labor importante dentro de la viticultura de la isla por medio de Cultesa, que produce "in vitro" las mejores

variedades de vid, para proporcionárselas posteriormente al viticultor, y por medio de la instalación de estaciones de aviso para la prevención de cualquier enfermedad en la viña.

Asimismo, este Cabildo se ha preocupado por la promoción de este sector, poniendo en marcha la Casa del Vino de la Baranda, donde el consumidor puede conocer y apreciar los vinos tinerfeños.

Todo ello hace que desde la Consejería de Agricultura y Aguas del Cabildo Insular de Tenerife, estime que el futuro de los vinos canarios es esperanzador, aunque insistiendo en ser cada día más competitivos, con una buena relación calidad-precio (La Gaceta de Canarias, 1996).

En la misma línea se manifiesta la Consejería de Agricultura, Pesca y Alimentación del Gobierno de Canarias, en el sentido de que hay que hacer "un esfuerzo para incrementar el porcentaje de vinos de calidad...Esto significa que hay que incrementar los mercados."

Es por ello, que la producción de nuestros vinos debe orientarse, en primer lugar, hacia una mayor diversidad de caldos, ampliando el espectro existente hoy en día basado, principalmente, en la elaboración de vino joven.

A partir de esa premisa, se debe realizar un esfuerzo para aumentar la calidad sensorial, que permita la introducción de los caldos Canarios en los mercados más exigentes, dando una óptima relación calidad-precio.

A este respecto, Michel Rolland (Sobremesa, 1996), enólogo francés de fama

Objetivos

internacional, puntualiza que "la elaboración de los grandes vinos pasa por la crianza en barrica, pues este tipo de crianza aporta una complejidad única e indiscutible".

Ahora bien, es preciso saber controlar y administrar adecuadamente el gusto a madera, cogiendo de ella lo que tiene de mejor y no ser excesivos. Para ello, hay que tener en cuenta la edad de la barrica: no es lo mismo utilizar un tonel nuevo u otro que lo hemos sometido a sucesivos llenados. Sucede además que la aceptación sensorial del aporte de la madera a la bebida, depende en gran medida del tipo de vino.

Atendiendo a ello, puede optarse por alguno de los tipos de envejecimiento que contempla la legislación: crianza, reserva o gran reserva.

El roble ha sido y es el material más utilizado para la conservación de vinos y brandys. Además de aportar los caracteres olfativos y gustativos particulares del roble, el envejecimiento en barricas presenta otros aspectos positivos: clarificación por sedimentación natural, pérdida del gas carbónico en exceso, penetración del oxígeno necesario para los fenómenos redox, etc.

Desde un punto de vista técnico, tanto el nivel de oxidación como la disolución de algunos componentes de la madera son función, no solo de las características del roble utilizado para la fabricación de la barrica, sino también del tipo de vino utilizado. En líneas generales, un vino es más propicio a la crianza cuanto más alto es su contenido inicial en antocianos y en polifenoles totales: mayor resistencia a oxidaciones desde el punto de vista organoléptico.

Bajo un prisma puramente económico, la compra de toneles supone una importante inversión inicial para las bodegas, además de acarrear una inmovilización

financiera (vino en stock) no desdeñable. Tampoco se deben echar en saco roto los elevados costes de mano de obra que supone la crianza en barrica (limpieza, reparación de fugas, rellenos, trasiegos...) ni las pérdidas por evaporación.

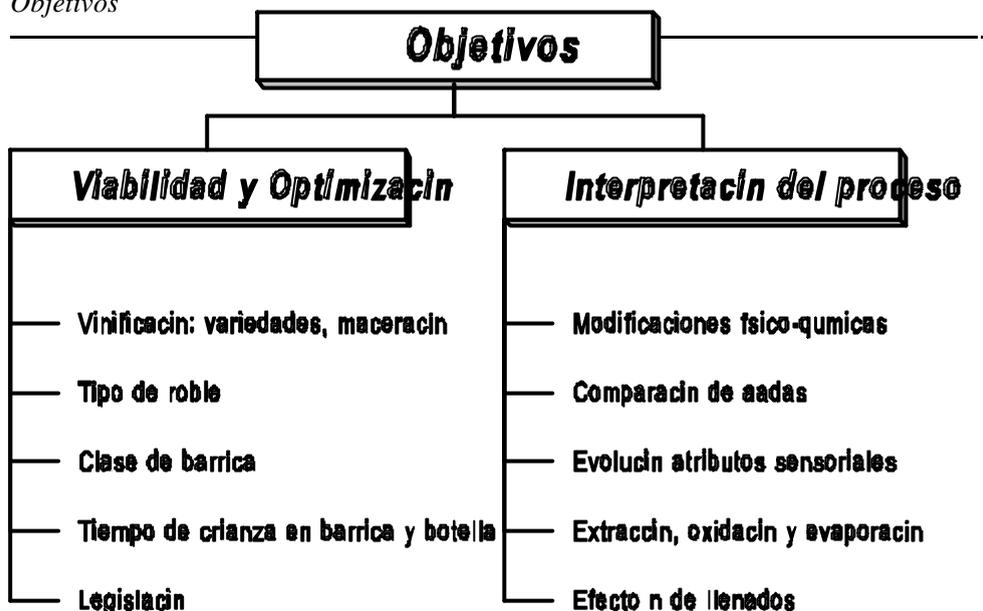
Las anteriores consideraciones justifican sobradamente el interés del Departamento de Ingeniería Química y T.F. de la Universidad de La Laguna, que junto con Bodegas Insulares S.A. y con la financiación del Cabildo Insular de Tenerife y de la Consejería de Educación, Cultura y Deportes del Gobierno de Canarias, han llevado a cabo un riguroso estudio sobre añejamiento de vinos de la Denominación de Origen Tacoronte-Acentejo, con el fin de proporcionar al enólogo los criterios objetivos para una vinificación y envejecimiento adecuado del vino, que redunde en una mejora en la calidad final de este.

Puesto que se trata de la primera experiencia de envejecimiento en vinos canarios, el principal objetivo (Figura 2.1) fue el estudio de la viabilidad de someter a procesos de añejamiento a los vinos de la citada comarca vitivinícola, finalizando éste con un nivel organoléptico aceptable.

Partiendo de esta premisa, se debía llevar a cabo la optimización del proceso, con el fin de mejorar la calidad del producto final, es decir, en el momento de su salida al mercado. Así, el análisis organoléptico realizado periódicamente a lo largo del envejecimiento debe servir como pauta o punto de referencia para la consecución de estos dos importantes objetivos.

Asimismo, sería importante el intentar ajustar el proceso de envejecimiento a los requisitos necesarios e indispensables que establece la legislación española para la clasificación de este tipo de vinos, ya sea crianza, reserva o gran reserva.

Objetivos



Con todo ello, se pretende establecer las características más adecuadas a tener en cuenta para la elección del vino que destinar a crianza. Este término se debe decidir desde la elaboración, con selección de uvas, variedades, etc. Dentro de la vinificación, el tiempo de maceración de los hollejos en el mosto-vino es el factor determinante en la elección del vino más adecuado para un añejamiento en barrica.

Por otro lado, en la comarca Tacoronte-Acentejo se vinifica tradicionalmente con mezclas varietales que suplen las deficiencias que ocasionarían cada una de ellas por separado. En consecuencia, se pretende estudiar aquellas variedades de uva con mejor comportamiento para la crianza en madera.

Paralelamente se pueden realizar una serie de análisis físico-químicos que ayudarían a la interpretación de todo el proceso de añejamiento. Se establece, así, la determinación periódica de una serie de parámetros de interés enológico que revelarán la situación general del vino, y la de otros más específicos que darán cuenta de fenómenos

de extracción de sustancias de la madera, de oxidación y de evaporación de la bebida a lo largo de todo el proceso.

Según esto, y considerando los diferentes factores que influyen en el envejecimiento, se establecieron una serie de objetivos secundarios:

1) Estudio de la influencia que tiene la materia prima empleada en la construcción de barricas y toneles sobre la calidad de los vinos sometidos a crianza. En primer término se debe tener en cuenta el origen y el tipo de roble utilizado en la fabricación de la barrica. En este trabajo, estas variables se han reducido a dos tipos de roble diferentes, francés o americano. Dentro del proceso de fabricación, existen tres factores principales que influirán decisivamente en el desarrollo del vino dentro de la barrica, el modo de secado de la madera, el tipo de cortado de las duelas y el calentamiento o quemado de estas piezas para realizar su ensamblado.

2) Estudio de las modificaciones que se producen en la composición físico-química de los vinos de la Denominación de Origen Tacoronte-Acentejo durante el contacto con la madera y su posterior envejecimiento en botella. Con ello, se puede establecer la influencia de los fenómenos de oxidación, evaporación y extracción a los que se ve sometido el vino a lo largo del proceso.

3) Se pretende estudiar el efecto del número de llenados o tiempo de uso de las barricas en el proceso extractivo que se produce en el vino en los primeros meses de contacto con la madera.

4) Estudio organoléptico de la evolución del vino durante su envejecimiento en barricas de roble y en botella. En el sector alimentario, todo estudio físico-

Objetivos

químico debe ir acompañado de la cata o análisis sensorial, mucho más realistas respecto a las preferencias del consumidor y a la calidad global de la bebida. En el caso del vino, es importante que se realice un examen cuidadoso de parámetros relacionados con la vista, el olfato y el gusto, los tres sentidos que influyen más directamente en el consumidor.

5) Establecer comparaciones entre las diferentes añadas, ya sea respecto a las determinaciones físico-químicas como a los atributos sensoriales y la relación entre ellos.

5) Intentar establecer posibles relaciones entre la clase de roble y los métodos empleados en la fabricación de la barrica, con los parámetros organolépticos y físico-químicos estudiados. Para ello, es imprescindible la aplicación de un tratamiento estadístico que no solo permita establecer relaciones entre parámetros, sino que posibilite el agrupamiento de los casos respecto a diferentes variables, ya sean de vinificación o del posterior envejecimiento.

3. Parte experimental

3.1. Material

3.1.1. Bodegas Insulares S.A.

3.1.2. Vinos

3.2. Métodos

3.2.1. Análisis físico-químicos

3.2.2. Análisis organoléptico

3.2.3. Tratamiento de datos

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Material

Las muestras de vino tinto utilizadas para la realización de este estudio fueron vinificadas, envejecidas y proporcionadas por Bodegas Insulares S.A. (enmarcada en la denominación de origen Tacoronte-Acentejo) a lo largo de tres cosechas consecutivas.

3.1.1. Bodegas Insulares S.A.

La historia más reciente de esta bodega tiene como punto de partida la redacción por parte del Cabildo Insular de Tenerife del Plan Sectorial Vitivinícola de la isla de Tenerife, confeccionado en octubre del año 1987 y que planteaba como objetivo general del plan el dotar al subsector de estructuras modernas en todas sus fases, acordes a las exigencias del mercado. Como consecuencia de ello, el 8 de noviembre de 1987, la S.A.T. Viticultores del Norte de Tenerife hizo petición al Cabildo de la redacción del proyecto y posterior dirección de obra de la bodega comarcal.

El 10 de diciembre de 1987, el pleno del Ayuntamiento de Tacoronte aprueba su apoyo a esta bodega, comprometiéndose a poner a disposición del Cabildo el suelo necesario para su ubicación. Una vez terminada la bodega comarcal, su gestión, propiedad del Cabildo Insular de Tenerife, se encomienda, mediante arrendamiento, a Bodegas

Insulares de Tenerife S.A., sociedad de naturaleza mixta, constituida en escritura pública el 7 de agosto de 1992.

Bodegas Insulares de Tenerife S.A., con un capital social de 52.060.000 de pesetas, tiene como accionistas a 478 viticultores, a los Ayuntamientos de la Comarca Tacoronte-Acentejo, al Cabildo Insular de Tenerife y a dos Entidades Asociativas Canarias.

La Bodega Comarcal se encuentra ubicada en una parcela con una superficie total de 13.669 m², de la cual 3.659 m² corresponden a superficie construida, con un 89% destinado a la elaboración, almacenamiento y embotellado del vino y al laboratorio, y el 21% restante a la parte de dirección y administración. El lugar de su emplazamiento está en una zona relativamente fría y húmeda, de manera que la temperatura en bodega a lo largo del año varía entre 13 y 19°C, aproximadamente.

La capacidad máxima prevista de elaboración es de 2.000.000 de litros por cosecha, aunque en la actualidad está dimensionada para albergar la mitad de esta cantidad. En su interior está equipada con la última tecnología en materia enológica, por lo que puede calificarse como una de las bodegas más modernas de España y la primera en Canarias.

Los vinos elaborados por la Bodega Comarcal, que se comercializan bajo las marcas Viña Norte y Brezal, han obtenido importantes galardones a nivel nacional e internacional, que la sitúan entre las más premiadas de España, si se tiene en cuenta la pequeña trayectoria de tiempo que lleva introducida en el mercado del vino. A continuación se detalla su palmarés, en los cuatro únicos años que lleva en funcionamiento:

Material

Año 1993

Viña Norte Tinto Madera 1992

A 1^{er} Premio VI Concurso Regional Alhóndiga.

Viña Norte Tinto 1992

A 21 Premio VI Concurso Regional Alhóndiga.

Viña Norte Rosado 1992

A 3^{er} Premio VI Concurso Regional Alhóndiga.

A Club Gourmets: seleccionado como uno de los mejores vinos españoles de la cosecha.

Año 1994

Viña Norte Tinto Maceración 1993

A Baco de Oro U.E.C. (Unión Española de Catadores), Madrid.

A Distinción de Excelencia U.F.E. (Unión Francesa de Enólogos), París.

A 1^{er} Premio VII Concurso Regional Alhóndiga (Tenerife).

A Mejor Vino Canario, II Semana Cultural del Vino (Gran Canaria).

A Finalista IV Cata Nacional de Vinos, Concurso Zarcillo (Junta de Castilla y León).

A Club Gourmets: seleccionado como uno de los mejores vinos españoles de la cosecha.

A Revista Restauradores: seleccionado como uno de los mejores vinos de España.

Viña Norte Rosado 1993

A Club Gourmets: seleccionado como uno de los mejores vinos rosados de España de la cosecha.

Brezal Tinto 1993

A 3^{er} Premio VII Concurso Regional Alhóndiga (Tenerife).

Año 1995

Viña Norte Tinto Maceración 1994

A Distinción de Excelencia U.E.F. (París).

A Baco de Bronce U.E.C. (Madrid).

A Diploma de Honor Concurso Mundial de Bruselas (Bélgica).

A Medalla de Oro Concurso Internacional Lubjancka (Eslovenia).

A Zarcillo de Plata V Cata Nacional de Vinos (Valladolid).

A Club Gourmets: seleccionado como uno de los mejores vinos españoles de la cosecha.

A Revista Restauradores: seleccionado como uno de los mejores vinos de España.

A Cena de los 11 vinos: seleccionado.

Brezal Tinto 1994

A 3^{er} Premio VIII Concurso Regional Alhóndiga (Tenerife).

Brezal Rosado 1994

A 21 Premio VIII Concurso Regional Alhóndiga (Tenerife).

Material

Brezal Blanco 1994

A Finalista Concurso Regional Alhóndiga (Tenerife).

Año 1996

Viña Norte Tinto Maceración 1995

A Medalla de Oro 1^{er} Concurso Internacional Bacchus-96.

A Medalla de Bronce Concurso Mundial de Bruselas-96 (Bélgica).

A Medalla de Plata Concurso Internacional Lubjancka (Eslovenia).

A Revista Restauradores: seleccionado como uno de los mejores vinos de España.

Viña Norte Rosado 1995

A Zarcillo de Bronce VI Cata Nacional de Vinos (Junta de Castilla y León).

Viña Norte Tinto 1995

A Finalista VI Cata Nacional de Vinos "Premios Zarcillo" (Junta de Castilla y León).

Viña Norte Tinto Madera 1994

A Medalla de Plata Concurso Mundial de Bruselas-96 (Bélgica).

Brezal Tinto 1995

A 3^{er} Premio IX Concurso Regional Alhóndiga (Tenerife).

De su producción, los vinos tintos jóvenes, que son los mayoritarios, presentan

un color rojo cereza con abundantes tonos violáceos, poseen aromas frutales intensos y originales y en boca resultan amplios, carnosos, suaves, con buen equilibrio y ricos en matices aromáticos. Una vez añejados en madera resultan vinos de agradables aromas y bouquet de abundantes sabores, únicos por su singular personalidad.

3.1.2. Vinos

Las primeras muestras de vino tinto proporcionadas por Bodegas Insulares S.A. para la realización de este estudio correspondían a la cosecha de 1993. Fueron vinificadas según las prácticas habituales de la comarca Tacoronte-Acentejo (Pomar M., 1993) y obtenidas mediante mezcla varietal de Listán Negro y Negramoll, en proporción de 90:10, aproximadamente. La uva utilizada provenía de diferentes fincas de la comarca con distintos marcos de plantación, tanto en tradicional como en espaldera.

Inmediatamente después de almacenadas las uvas en la tolva de recepción, se procedió a su estrujado mediante la utilización de una despalilladora-estrujadora, durante el cual se llevó a cabo la adición de 4 g/Hl de metabisulfito potásico y de 0,5 g/l de ácido tartárico. Con la pasta resultante, se llenaron a sus 3/4 partes aproximadamente los depósitos de acero inoxidable de 27.000 litros, equipados con camisas de frío para el control de temperatura.

La fermentación se realizó a 27°C y la maceración tuvo una duración de unos dos días, llevando a cabo dos remontados por día y con un descube a una densidad de 1005. Una vez separados los hollejos, se procedió a su prensado mediante la utilización de una prensa neumática.

Después de terminada la fermentación, las prácticas bodegueras realizadas al vino

Material

consistieron en una estabilización por frío, una clarificación con albúmina de huevo, dos filtrados con tierra de diatomeas y placas y cinco trasiegos antes de su conservación en barricas.

Para el envejecimiento se almacenó el vino durante unos ocho meses y medio aproximadamente en barricas de roble francés Allier y de roble americano fino, para seguidamente conservarlo en botella durante el resto del tiempo hasta un total de 21 meses. Las barricas utilizadas en esta cosecha son nuevas, no habiéndose sometido a llenados previos. El embotellado se realizó por separado, provenientes de cuatro vinos criados en las barricas en estudio.

Para la realización de las determinaciones físico-químicas y sensoriales, se recogieron cuatro muestras de los vino de esta cosecha, cada tres meses aproximadamente, provenientes de dos barricas de roble francés y dos de americano.

Los vinos de la añada del 94, fueron vinificados con una duración mayor de la maceración, aunque descubando aún en el transcurso de la fermentación (con densidad próxima a 1000) y con similar proporción varietal a los del año anterior. También el resto de la vinificación y de las prácticas bodegueras realizadas al vino, así como los aparatos utilizados fueron iguales. Se le sometió a un añejamiento de un año en barricas de roble francés usada con dos llenados previos y de un tiempo similar en botella. El embotellado se llevó a cabo por mezcla de los vinos envejecidos en las cuatro barricas en estudio.

Con el fin de llevar a cabo los análisis organoléptico y fisicoquímico, se recogieron cuatro muestras de estos vino cada tres meses aproximadamente, provenientes de cuatro barricas de roble francés.

Asimismo, se realizó ese mismo año una prueba de envejecimiento corto para vinos univarietales elaborados con la variedad Negramoll, vinificados mediante igual procedimiento que los de mezcla varietal y almacenados en contacto con la madera durante aproximadamente 3-4 meses.

Se recogieron también muestras de la cosecha de 1995, que habían sido vinificadas con un periodo largo de maceración, llevando a cabo el descube después de terminada la fermentación alcohólica. La mezcla varietal del vino fue similar a la de años anteriores, así como el resto de las prácticas bodegueras. El vino se añejó durante siete meses en barricas de roble francés o americano que habían sido sometidas con anterioridad a cuatro llenados, y se conservaron en botella durante un tiempo similar, llevándose a cabo el embotellado por mezcla de los vinos procedentes de los dos tipos de roble.

Se recogieron, cada tres meses, dos muestras de vino de esta cosecha, correspondientes a un envejecimiento en roble francés y otro en americano, para la determinación de parámetros analíticos y sensoriales.

El roble francés de las barricas utilizadas en estos ensayos provenía de la zona de Allier. Para la fabricación de la barrica, las piezas se cortaron mediante el método del hendido, se secaron al aire libre durante 22 meses y se les sometió a un quemado ligero para su doblado.

El roble americano utilizado en esta experiencia es de la zona de Missouri y fue sometido a un cortado de las piezas de la barrica por aserrado, mientras que el secado y quemado fueron iguales que para el francés.

3.2. Métodos

Las muestras de vino obtenidas trimestralmente de las tres experiencias de envejecimiento en estudio se sometieron a una serie de análisis físico-químicos y organolépticos. Con los datos así obtenidos se llevó a cabo un estudio estadístico de regresión múltiple y de análisis discriminante.

3.2.1. Análisis físico-químicos

Los análisis de aromas y fenoles no flavonoides, determinados mediante la técnica de cromatografía, fueron llevados a cabo en el Departamento de Ingeniería Química y Tecnología Farmacéutica de la Universidad de La Laguna, mientras que la mayor parte de las restantes determinaciones físico-químicas se realizaron en el Laboratorio Agrario (sección vinos) del Instituto Canario de Investigaciones Agrarias (ICIA).

Densidad 20/20

Determinación de la masa volúmica a partir de la lectura del aerómetro que flota introducido en el vino (Métodos Oficiales de Análisis, 1986, a partir de aquí MOA-86).

Para el análisis de la densidad, colocar en la probeta 250 ml de vino e introducir el aerómetro y el termómetro. Agitar para uniformar la temperatura. Retirar el termómetro

y realizar la lectura del aerómetro, después de un minuto de reposo. Cálculo de la masa

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

volúmica referida a 20°C:

(- si t es inferior a 20°C)

(+si t es superior a 20°C)

donde:

ρ_{20} = masa volúmica referida a 20°C.

ρ_t = lectura aerómetro.

c = valor de la corrección correspondiente a la temperatura del vino en el momento de la lectura. Este valor se encuentra en tablas.

t = temperatura del vino en el momento de la lectura.

pH

Su obtención se realizó por medio de un pH-metro (MOA-86), mediante la medida directa del pH del vino.

Grado alcohólico (% vol)

El grado alcohométrico o alcohólico es igual al número de litros de alcohol etílico contenidos en 100 litros de vinos, siendo ambos volúmenes medidos a 20°C. Se determina por destilación simple del vino alcalinizado y medida por medio del alcoholómetro introducido en el destilado (MOA-86).

Para su obtención, eliminar primero el gas carbónico. Destilar 250 ml de vino

Métodos

medidos con matraz aforado, al que se le añade placa porosa, 10 ml de lechada de cal y las porciones de lavar 4 veces con 5 ml de agua el matraz. Recoger el destilado hasta 200 ml en el matraz de 250 ml, previamente llenado con 10 ml de agua. Rellenar con agua hasta 250 ml y realizar la lectura con el alcoholómetro al menos tres veces.

Se calcula el grado alcohólico haciendo las correcciones correspondientes a la temperatura medida antes y en el momento de la lectura, mediante la utilización de tablas correctoras.

Acidez total (g ácido tartárico/l)

La acidez total se considera como la suma de los ácidos titulables cuando se lleva el vino a pH 7 por adición de un licor alcalino valorado (NaOH 0,1N). El ácido carbónico y el anhídrido sulfuroso libre y combinado no se consideran comprendidos en la acidez total. El gas carbónico se elimina por agitación y vacío (MOA-86).

El procedimiento a seguir es el siguiente: tomar 20 ml de vino sin CO₂, introducir el electrodo, poner en marcha el agitador y valorar con NaOH 0,1N, hasta pH 7. La operación no debe durar más de cinco minutos.

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

Se calcula la acidez total a partir de la Ecuación 3.2:

donde:

V = volumen en ml de NaOH 0,1N.

Acidez volátil (g ácido acético/l)

Este parámetro se determina por el método de García-Tena, mediante la separación de los ácidos volátiles por destilación (García Barceló, 1976).

Para su determinación, se destilan 11 ml de vino. Una vez desechada la primera fracción de 5 ml, se recogen los 3,2 ml siguientes de destilado y se valoran con NaOH 0,02N, usando fenolftaleína como indicador, hasta viraje a color rosado.

Se calcula la acidez volátil mediante la Ecuación 3.3:

$$\text{Acidez volátil} = 0,375 V \quad (3.3)$$

donde:

V = Volumen en ml de NaOH gastado.

Sulfuroso libre y total (mg/l)

La obtención de estos dos parámetros se llevó a cabo por el método de Ripper (Amerine y Ough, 1975), que consiste en una valoración iodométrica del SO₂, según la

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

reacción:

La reacción se realiza en medio ácido para que el iodo no ataque a los polifenoles del vino y en el caso del sulfuroso libre para evitar la oxidación del combinado.

Métodos

En un erlenmeyer se echan 50 ml de vino, 5 ml de ácido sulfúrico diluido a 1/3 y unas gotas de indicador de almidón. Se valora entonces, con iodo N/50 hasta coloración violácea o azulada, obteniendo el sulfuroso libre.

Se toman 20 ml de vino y se le añade 10 ml de disolución alcalina de KOH 1N, se cierra el recipiente y se deja reposar durante 1/4 hora. Se adicionan 5 ml de H₂SO₄ a 1/3 y unas gotas de almidón y se valora con iodo N/50 hasta viraje de color, obteniendo el sulfuroso total.

Los cálculos a realizar son los siguientes:

$$\text{Sulfuroso libre} = 0,0128 \ V$$

(3.4)

$$\text{Sulfuroso total} = 0,032 \ V'$$

(3.5)

donde:

V = Cantidad iodo gastado para el sulfuroso libre.

V' = Cantidad iodo gastado para el sulfuroso total.

Ácido tartárico (g/l)

Su determinación se realizó por el método Rebelein modificado (Vidal y Blouin, 1978). El ácido tartárico reacciona con el ácido vanádico para dar una coloración amarillo-naranja medible por espectrofotometría a 500 nm.

La coloración de los antocianos, dependiente del pH, influye en esta medida, por

lo que hay que realizar una segunda medida en las mismas condiciones de pH para, por medio de correcciones, eliminar su efecto.

También absorbe a esta longitud de onda el ácido vanádico disuelto en medio ácido, por lo que se debe restar su absorbancia realizando las mediciones oportunas.

Para el análisis del ácido tartárico se preparan cuatro tubos de ensayo, añadiendo en cada uno de ellos los volúmenes (en ml) que se indican en la Tabla 3.1.

	A	B	C	D
Vino	1	0	1	0
Agua	0	1	0	1
Disolución 1	10	10	0	0
Disolución 2	10	10	0	0
Disolución 3	0	0	20	20

Tabla 3.1

donde:

Disolución 1: Ácido acético al 30%.

Disolución 2: Disolver 10 g de metavanadato amónico en 150 ml de NaOH 1N, añadir 200 ml de disolución al 27% de acetato sódico y enrasar a un litro con agua destilada.

Disolución 3: Disolver 4,5 g de cloruro amónico en 150 ml de NaOH 1N y 200

Métodos

ml de disolución al 30% de ácido acético y completar hasta 1 litro con agua. Mezclar volúmenes iguales de esta disolución y la de acético al 30%. Ajustar el pH al mismo valor que tenga una disolución de iguales volúmenes de acético al 30% y disolución 2, mediante el empleo de una disolución de NaOH.

Mezclar bien cada tubo, dejar reposar 15 minutos y medir en espectrofotómetro de UV-Vis a 500 nm de longitud de onda y con cubetas de 10 mm de paso de luz.

Se prepara una curva con patrones desde 0,5 g de ácido tartárico por litro. Los tubos C y D no son necesarios cuando se utilizan patrones.

Para el cálculo de la absorbancia hay que anotar:

(A-B) para vinos blancos y patrones.

(A-B) - (C-D) para vinos tintos.

Disolución patrón: disolver 10 g de ácido tartárico puro en un litro de agua destilada. Preparar 10 matraces de 100 ml, añadiendo 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60 y 90 ml de la disolución anterior, enrasando con agua. La disolución que contiene cada uno de los matraces tendrá unas concentraciones de ácido tartárico de 0,2, 0,5, 1, 1,5, 2, 3, 4, 6 y 9 g/l respectivamente. La disolución estándar sin diluir corresponde a una concentración de 10 g por litro.

Tanino (g/l)

Se realizó por el método de Lowenthal, modificado por Carpenne y Pi oficial (García Barceló, 1976), que se basa en la precipitación del tanino como tanato de cinc, disolución del precipitado en medio ácido y valoración con permanganato potásico y sulfo-indigotina como indicador.

Los reactivos necesarios para su determinación son los siguientes:

- Ácido sulfúrico concentrado.
- Acetato de cinc: disolver 22,5 g de acetato de cinc puro, en agua destilada y añadir amoníaco hasta redisolución del precipitado y agua hasta 1 litro. La mezcla debe resultar alcalina; si no, añadir unas gotas de amoníaco.
- Permanganato potásico: 0,558 g en un litro de agua.
- Disolución sulfo-indigota: en 30 ml ácido sulfúrico disolver 1,50 g de indigotina (dejar reposar toda la noche). Rellenar con agua hasta 1 l.
- Disolución patrón de tanino: 1 g de tanino puro en un litro de agua.

El procedimiento a seguir consiste en tomar 5 ml de vino en una cápsula de porcelana, añadir 5 ml de disolución de acetato de cinc y reducir el volumen a la mitad al baño maría. Reemplazar el volumen inicial con agua caliente y hervir durante 1 minuto. Filtrar y recoger el precipitado de tanato de cinc en un vaso de 2 l con la ayuda de un poco de agua. Añadir 10 ml de ácido sulfúrico, agitando hasta descomposición del precipitado. Añadir 10 ml de sulfo-indigotina y completar con agua hasta 1 l. Valorar con permanganato hasta color amarillo. Valorar también 10 ml de ácido sulfúrico, 10 ml de sulfo-indigotina y agua hasta 1 l. Valorar una disolución igual que la anterior pero añadiendo 10 ml de tanino puro.

Los cálculos necesarios para la obtención de la cantidad de tanino en vino se

recogen en las Ecuaciones 3.6 a 3.8:

Install Equation Editor and double - [click here to view equation.](#) donde:

Install Equation Editor and double - [click here to view equation.](#)

Install Equation Editor and double - [click here to view equation.](#)

Métodos

V_v = Volumen de permanganato gastado por el vino.

V_i = Volumen de permanganato gastado por el indicador.

V_t = Volumen de permanganato gastado por el tanino.

Índice de polifenoles totales

Para su obtención se ha utilizado el método basado en el máximo de absorción a 275-280 nm que presentan los polifenoles del vino, y que resulta directamente proporcional a la cantidad de éstos (Índice de Masquelier) (Ruiz M., 1994).

El procedimiento de análisis es muy sencillo: añadir 1 ml de vino en un matraz aforado de 50 ml y enrasar con agua destilada. Leer la absorbancia a 275 nm con cubetas de 1 cm de espesor.

A partir del valor de absorbancia se puede calcular tanto el índice de polifenoles totales (Ecuación 3.9), como los taninos de Masquelier (Ecuación 3.10):

$$I. \text{ Polifenoles totales (Masquelier)} = A_{275nm} \times 50 \quad (3.9)$$

$$\text{Taninos (Masquelier)} = A_{275nm} \times 50 \times 0,07 \quad (3.10)$$

donde:

$$A_{275} = \text{densidad óptica a 275 nm}$$

Antocianos (mg/l)

El método de análisis de antocianos utiliza la propiedad que tienen de combinarse

en forma incolora con el ion bisulfito. Se puede admitir que la variación de color provocada por la adición de un exceso de bisulfito, es proporcional al contenido en pigmentos. Esta variación de intensidad colorante se mide por espectrofotometría a 520 nm (Ribéreau-Gayon y Stonestreet, 1965).

Para su obtención, poner en un tubo de ensayo 1 ml de vino, 1 ml de alcohol etílico acidulado (0,1% HCl) y 20 ml de HCl al 2%. Tomar dos porciones de 10 ml de la disolución precedente y colocar cada una de ellas en un tubo de ensayo. A uno de ellos (tubo A) añadir 4 ml de una disolución de bisulfito sódico al 27%. Al otro (tubo B) añadir 4 ml de agua destilada. Esperar 20 minutos y determinar sus densidades ópticas a 520 nm con cubeta de 1 cm de espesor.

Los cálculos a realizar son los siguientes:

$$D O = D O_B - D O_A \quad (3.11)$$

$$\text{Antocianos (mg/l)} = D O \times 870 \quad (3.12)$$

donde:

$D O_B$ = Densidad óptica de la mezcla del tubo B (agua).

$D O_A$ = Densidad óptica de la mezcla del tubo A (bisulfito).

Antocianos polímeros (%)

Su determinación se basa en la resistencia que tienen los antocianos polímeros a la decoloración en medio ácido y con bisulfito sódico (Somers y Evans, 1977). De esta manera, el color rojo debido a pigmentos poliméricos se considera como el color residual después de blanqueo con bisulfito sódico.

Los pasos a seguir para su determinación son los siguientes:

Métodos

a) Se adicionan 5 μ l de NaHSO_3 al 15% a 330 μ l de vino filtrado. Se mezclan bien y después de un minuto se mide la absorbancia a 520 nm con una cubeta de 0,1 cm de paso óptico. Los valores obtenidos se multiplican por 10 por referencia a una cubeta de 1 cm de paso de luz ($E_{520} \text{SO}_2$).

b) Se añaden 10 ml de HCl 1N a 0,1 ml de vino. Se espera un periodo de 3,5 a 4 horas y después se mide la absorbancia a 520 nm con cubeta de 1 cm de paso de luz. El valor obtenido es multiplicado por 101 ($E_{520} \text{HCl}$).

Se puede realizar una serie de cálculos que indican los diferentes estados de los pigmentos, hasta llegar a la Ecuación 3.13 que determina el parámetro de interés:

Color natural debido a pigmentos poliméricos (PPC): apartado a.

Color del vino debido a pigmentos totales (WCA): apartado b.

Color de los pigmentos poliméricos en ácido: $\text{PPCA} = 5/3 \text{ PPC}$.

Color de los antocianos monoméricos en ácido: $\text{ACA} = \text{WCA} - \text{PPCA}$.

Concentración de antocianos monoméricos en mg/l de cloruro de Malvidina 3-glucósido: $C = 18,9 \text{ ACA}$.

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

Porcentaje de desaparición de antocianos monoméricos:

Hierro (mg/l)

Después de una adecuada dilución del vino, el hierro se determina directamente por espectrofotometría de absorción atómica, a una longitud de onda de 248,3 nm (García Barceló, 1990).

Los reactivos necesarios para su determinación son las disoluciones patrón de hierro:

Disolución patrón de hierro III de 1 g/l: disolver 8,634 g de sulfato férrico y amonio en agua destilada ligeramente acidulada con HCl 1 M y completar el volumen hasta 1 l.

Disolución patrón de hierro de 100 mg/l: por dilución de la anterior.

En una serie de matraces aforados de 100 ml, colocar: 1, 2, 3, 4 y 5 ml de la disolución patrón de 100 mg de hierro por litro y completar a volumen con agua destilada. Las disoluciones obtenidas contienen respectivamente: 1, 2, 3, 4 y 5 mg de hierro/l. Estas disoluciones deben conservarse en frascos de polietileno.

Para la obtención de este metal, seleccionar la longitud de onda de 248,3 nm. Regular a cero la escala de absorbancias, con agua destilada y aspirar directamente la muestra preparada con su dilución correspondiente.

Se traza la gráfica de las absorbancias resultantes de las disoluciones patrón. Contrastar el valor de la absorbancia de la muestra en la gráfica y de estos valores se deduce la concentración de hierro.

Sodio y Potasio (mg/l)

Se analizaron por fotometría de llama después de la correspondiente dilución. Esta es una de las metódicas más usuales. Con este aparato pueden analizarse, además del potasio, el calcio, sodio y magnesio, empleando los filtros ópticos necesarios (Ribéreau-Gayon y cols., 1980).

Métodos

Para la determinación de potasio se necesita la preparación de las disoluciones patrón, que se expone a continuación:

Disolución patrón de 100 mg de K/l: disolver 481,3 mg de tartrato ácido de potasio en 500 ml de agua destilada. Aparte se disuelven en 400 ml de agua:

Alcohol absoluto	10 ml
Ácido cítrico.....	700 mg
Sacarosa.....	300 mg
Glicerol.....	1000 mg
Fosfato monosódico.....	20 mg
Cloruro cálcico seco.....	10 mg
Cloruro magnésico seco.....	10 mg

Se mezclan los dos volúmenes y se completa a 1 l con agua.

A continuación, estandarizar el instrumento empleando la disolución patrón. - Someter a diferentes diluciones, tanto el vino como la disolución patrón hasta lograr lecturas comparativas.

Índice de polimerización de polifenoles

Este método está basado en la absorción de fracciones de polifenoles de cierta polimerización a través de polivinilpolipirrolidona, que actúa sobre los polifenoles como una molécula proteica (Ruiz, 1994).

Los pasos a seguir son los siguientes:

a) En un tubo de ensayo se añaden 2 ml de vino diluido a 1/5 y 2 ml de polivinilpirrolidona (PVPP) al 0,6% en agua. Agitar y esperar 10 minutos a 0°C. Añadir 6 ml de ácido tricloroacético al 20%; agitar y esperar 10 minutos. Centrifugar a 4700 rpm durante 5 minutos. El líquido resultante se diluye a 2 y se mide la absorbancia a 275 nm con cubetas de 1 cm de paso de luz.

b) Medir a 275 nm la densidad óptica del vino diluido 1/50 con el ácido tricloroacético correspondiente (15 ml de tricloroacético al 20%, 1 ml de vino y llevar a 50 ml con agua).

c) Para el reglaje a cero y para el blanco se utiliza 15 ml de ácido tricloroacético al 20%, diluídos hasta 50 ml en agua.

Install Equation Editor and double-
click here to view equation.

El índice de polimerización de polifenoles resulta de la Ecuación 3.14:

donde:

DO = densidad óptica a 275 nm..

Catequinas (g/l)

La determinación de catequinas se basa en la reacción del anillo floroglucínico con la vainillina, que produce un color rojo, relativamente estable y medible mediante la utilización de un espectrofotómetro de UV-Vis a 500 nm (García Barceló, 1990).

Métodos

La coloración de los antocianos, dependiente del pH, influye en esta medida, por lo que hay que realizar una segunda medida en las mismas condiciones de pH y así, por medio de correcciones, eliminar su efecto.

Para su obtención, en un matraz aforado de 25 ml se añade 1 ml de vino, 10 ml de HCl, 5 ml de vainillina al 1% en alcohol etílico del 96% y alcohol etílico absoluto hasta 25 ml. Dejar en reposo entre 10 y 30 minutos, en el transcurso del cual, se mide la absorbancia colorimétrica a 500 nm y cubetas de 10 mm de paso de luz.

Para el ensayo en blanco y para el reglaje a cero se utiliza una disolución con 1 ml de vino, 10 ml de HCl y llevar a 25 ml con etanol absoluto, ya que el color rojo de los antocianos absorbe a la longitud de onda utilizada para la lectura de las catequinas.

Se prepara una gráfica con (+)Catequina pura y alcohol etílico del 96% en concentraciones que alcanzarán un máximo de 3 mg de catequina, en el volumen de la disolución a leer. La disolución patrón necesaria será de una concentración de 5 g/l, disolviendo 0,25 g de catequina en 50 ml de alcohol etílico. De esta disolución se cogen 12, 10, 8, 6, 4 y 2 ml y se lleva a 20 ml obteniéndose disoluciones de 3; 2,5; 2; 1,5; 1; 0,5 g/l de catequina.

Intensidad colorante

Medida directa de las absorbancias del vino a 420, 520 y 620 nm, utilizando cubetas de 0,2 cm de espesor (Métodos de análisis comunitarios aplicables en el sector

Install Equation Editor and double-
click here to view equation.

del vino, 1991) y aplicando la Ecuación 3.15.

donde:

A_{420} = absorbancia a 420 nm.

A_{520} = absorbancia a 520 nm.

A_{620} = absorbancia a 620 nm.

b = espesor en cm de la cubeta.

Tonalidad

La tonalidad se expresa por el ángulo que forma con el eje de longitudes de onda la cuerda que une los puntos de la curva espectrofotométrica representativos de las absorbancias correspondientes a las longitudes de onda de 420 y 520 nm.

La tonalidad se mide por el ángulo cuya tangente es igual a la diferencia del valor numérico de las dos absorbancias $A_{520} - A_{420}$. Conocido este valor se puede determinar el valor del ángulo por tablas expresadas en grados sexagesimales (Métodos de análisis comunitarios aplicables en el sector del vino, 1991).

Índice de edad

El índice de edad se entiende como la relación entre la absorción del vino en el azul y la absorción en el verde o, dicho de otra manera, la riqueza de color amarillo del

Install Equation Editor and double-
click here to view equation.

vino respecto a aquella en rojo intenso. La Ecuación 3.16 expresa este concepto.

donde:

Métodos

A_{420} = absorbancia a 420 nm.

A_{520} = absorbancia a 520 nm.

Ácidos y aldehídos fenoles (mg/l)

La extracción de estos fenoles se llevó a cabo según el método descrito por Delgado y cols.(1990). Se extraen 100 ml de vino 3 veces con 20 ml de éter etílico cada vez y se reúnen las fracciones, que se secan con sulfato sódico. Concentrar a vacío y a 35°C hasta sequedad, recoger con 1 ml de Etanol/Agua 1:1 y filtrar a través de un filtro de tamaño de poro de 0,45 μm para su análisis por cromatografía de líquidos (HPLC).

La separación y detección de estos fenoles no flavonoides se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo Waters 600E *Multisolvent Delivery System*, equipado con una bomba y un controlador de gradiente de la serie 600, con un inyector manual rheodyne y un detector de UV modelo Waters 486.

Las características del método utilizado para la separación cromatográfica son las siguientes:

Columna Waters $\mu\text{Bondapak C}_{18}$ de 3,9 x 30 cm.

Flujo: 1,7 ml/min.

Volumen de inyección: 5 μl

Detección: a 280 nm.

Fase móvil:

- A: ácido acético/agua 2:98
- B: ácido acético/agua/metanol 2:68:30

Gradiente de elución: Tabla 3.2

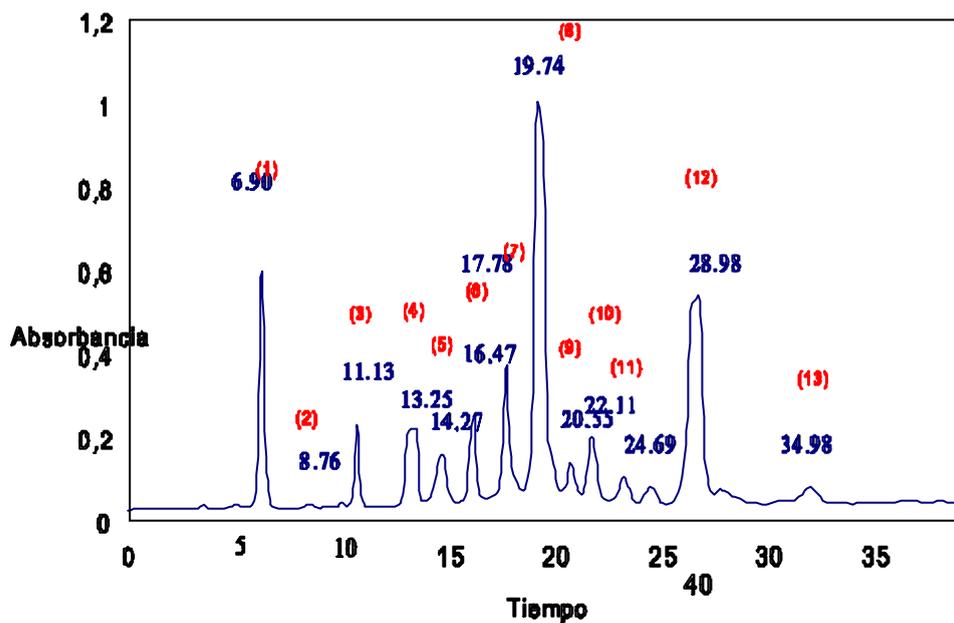
<i>Tiempo</i>	<i>% A</i>	<i>% B</i>
INICIAL	99	1
3	99	1
10	35	65
15	30	70
25	30	70
38	20	80
42	99	1

Tabla 3.2

La identificación de los fenoles se realizó por comparación de los tiempos de retención de los patrones con los de los picos cromatográficos de las muestras de vino (Figura 3.1). Los patrones utilizados para la identificación fueron suministrados por *Sigma-Aldrich*.

Métodos

La cuantificación se llevó a cabo por el método del estándar externo, por lo que hizo falta el estudio de los porcentajes de recuperación (Tabla 3.3) añadiendo concentraciones conocidas de los patrones a diferentes muestras de vino, sometiéndolas a todo el proceso de análisis y comparando los resultados con los obtenidos para los mismos vinos sin adición de patrones.



Componente	% Recuperación	Desviación estándar
Ácido gálico	27,5	4,44
Hidroximetilfurfural	6,07	2,29
Ácido protocatéquico	52,5	7,27

Métodos

Aldehído protocatéquico	52,2	9,52
Ácido p-hidroxibenzoico	60,8	11,2
Aldehído p-hidroxibenzoico	51,1	6,93
Ácido vainílico	53,1	3,73
Ácido cafeico	61,3	8,85
p-Vainillina	59,7	10,5
Ácido siríngico	8,12	1,75
Siringaldehído	26,7	6,02
Ácido p-cumárico	61,9	15,2
Ácido ferúlico	64,4	7,38

Tabla 3.3. Porcentajes de recuperación obtenidos para los ácidos y aldehídos fenoles del vino.

Aromas (mg/l)

Se lleva a cabo una extracción en fase sólida usando la resina Amberlita XAD-2 para el aislamiento del grupo de compuestos volátiles del vino (Günata y cols., 1985). Para su separación individual y su identificación se utiliza la técnica de Cromatografía de gases-Espectrometría de Masas (GC-MS) (Figura 3.2), mientras que para la cuantificación se

utilizó un detector de ionización de llama (FID).

150 ml de vino son pasadas a través de 10 g de la resina donde los alcoholes y ésteres son eluidos con 50 ml de pentano y concentrados a 0,2 ml usando una corriente de N₂ gas. Los extractos así obtenidos, se guardan en viales de cristal con tapón de teflón y se almacenan a 0°C para su análisis por cromatografía.

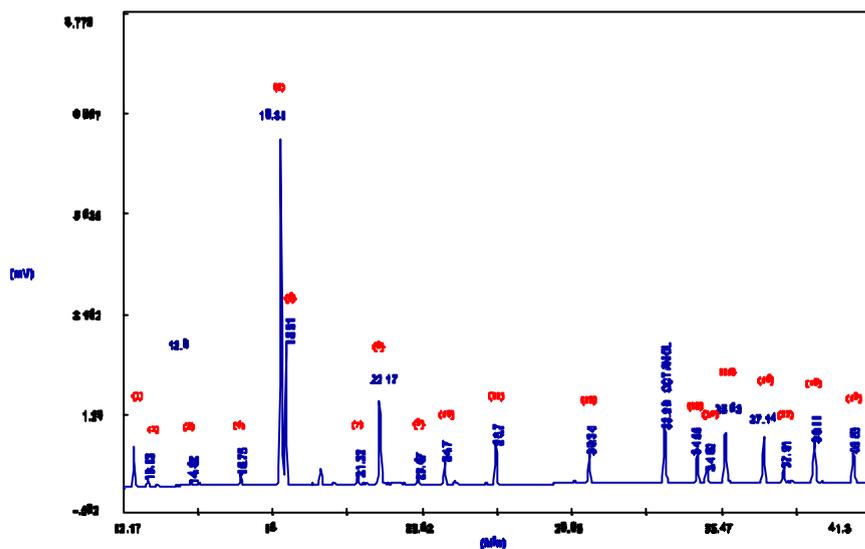
Para la separación y detección de los aromas se utilizó un cromatógrafo de gases *Fisons* de la serie *GC 8000*, equipado con un detector de ionización de llama *FID-80* y que tiene acoplado un espectrómetro de masas *Fisons MD 800*.

La identificación se llevó a cabo por comparación con espectros de masas obtenidos y archivados en una librería a partir de sustancias patrón. Para ello, la energía de los electrones fue de 70 eV, la corriente electrónica de 100 μ A y una temperatura de la fuente de 280 °C. Los patrones de los aromas estudiados fueron suministrados íntegramente por *Sigma-Aldrich*.

La cuantificación se realizó por medio del método del estándar interno, adicionando 1-octanol como patrón interno una vez terminada la extracción. Puesto que la adición no se produce anterior al proceso de extracción, se llevó a cabo el estudio de los porcentajes de recuperación (Tabla 3.4) añadiendo concentraciones conocidas de los patrones a diferentes muestras de vino, sometiéndolas a todo el proceso de análisis y comparando los resultados con los obtenidos para los mismos vinos sin adición de patrones.

Para el análisis de los aromas se utilizó una columna capilar del tipo DB-5 de 50 m y 0,32 mm de i.d. La temperatura se programó de 40 °C (2 min.) a 240 °C a 5 °C/min. El caudal de gas portador (helio) fue de 1,3 ml/min; la temperatura del inyector de 250 °C

Métodos



y la del detector de 300 °C.

<i>Componente</i>	<i>% Recuperación</i>	<i>Desviación estándar</i>
Acetato de etilo	8,01	2,76
Isobutanol	1,14	0,09
Butanol	0,77	0,53

Heptano	1,93	0,41
Alcohol isoamílico	14,9	3,08
Alcohol amílico	14,6	3,19
3-Hexanol	14,9	1,97
Acetato de n-butilo	27,4	0,49
3-Metilpentanol	10,4	2,62
1-Hexanol	8,14	1,09
Acetato de n-amilo	21,3	1,35
Hexanoato de etilo	23,4	0,86
2-Feniletanol	8,07	3,88
Succinato de dietilo	16,1	1,12
Octanoato de etilo	15,3	6,76
Naftaleno	20,5	2,44
Acetato de 2-etilfenol	7,97	0,47
Ácido decanoico	45,1	5,39
Decanoato de etilo	12,6	0,92

Tabla 3.4. Porcentajes de recuperación obtenidos para los aromas del vino.

3.2.2. Análisis organoléptico

El análisis sensorial de las muestras de vino fue realizado por el comité de cata de la Estación de Viticultura y Enología de Navarra (EVENA). Este comité de cata está constituido por personas entrenadas por una gran cantidad de ejercicios repetidos, que les han proporcionado una gran experiencia.

El análisis organoléptico se llevó a cabo utilizando la ficha de cata recomendada por la Organización Internacional del Vino, en la que cuanto más elevada es la puntuación de un vino, mejor es éste.

Para puntuar se tiene en cuenta una primera fase visual, dividida en cuatro cualidades: fluidez, transparencia, tonalidad y vivacidad; una fase olfativa en la que se califica por separado su limpieza, su intensidad y la finura y la armonía; una fase gustativa que se puntúa, así mismo, teniendo en cuenta los dos primeros atributos mencionados para la fase olfativa; por último, se califica el combinado de gusto-olor por medio del cuerpo, la armonía, la persistencia y la sensación final.

Cada uno de estos atributos se puede puntuar de acuerdo a siete niveles de indicadores de calidad: excelente, óptimo, bueno, suficiente, insuficiente, mediocre y negativo. Se puede asociar, además, cada atributo defectuoso a cuatro causas distintas: no correspondencia, exceso, carencia y desequilibrio.

La suma de los puntos asignados a cada atributo constituye la puntuación dada por un catador a un vino. La media aritmética de las puntuaciones asignadas por todos los

catadores a un vino, es su puntuación definitiva.

3.2.3. *Tratamiento de datos*

Para una mejor interpretación de los resultados analíticos y organolépticos de los vinos, se procedió al tratamiento informático de los mismos mediante el estudio de regresión y de discriminante, por medio de los programas P9R y P7M del paquete estadístico BMDP.

En primer lugar, se procedió al agrupamiento de los resultados derivados de las determinaciones físico-químicas de acuerdo a una de estas cuatro características: parámetros tradicionales, relativos al color, ácidos y aldehídos fenoles y aromas. Cabe destacar que varios parámetros fueron incluidos tanto entre los tradicionales como en los de color, por tratarse de determinaciones importantes para la interpretación de ambos grupos. Así, las agrupaciones quedaron establecidas de la siguiente manera:

- Parámetros tradicionales: densidad, grado alcohólico, acidez volátil, acidez total, taninos, sulfuroso total, sulfuroso libre, antocianos monómeros, ácido tartárico, hierro, índice de polifenoles totales, pH, sodio y potasio. En total catorce parámetros.

- Parámetros del color: taninos, antocianos monómeros, antocianos polímeros, índice de polifenoles totales, índice de polimerización de polifenoles, densidad óptica a 420 nm, densidad óptica a 520 nm, densidad óptica a 620 nm, índice de edad, intensidad colorante, tonalidad, taninos de Masquelier y catequinas. En total son trece determinaciones relativas al color.

Métodos

- Ácidos y aldehídos fenoles: ácido gálico, hidroximetilfurfural, ácido protocatéquico, aldehído protocatéquico, ácido p-hidroxibenzoico, aldehído p-hidroxibenzoico, ácido vainílico, ácido cafeico, vainillina, ácido siríngico, siringaldehído, ácido p-cumárico y ácido ferúlico. Un total de trece fenoles no flavonoides.

- Aromas: acetato de etilo, isobutanol, butanol, heptano, alcohol isoamílico, alcohol amílico, 3-hexanol, acetato de n-butilo, 3-metilpentanol, 1-hexanol, acetato de n-amilo, hexanoato de etilo, 2-feniletanol, succinato de dietilo, octanoato de etilo, naftaleno, acetato de 2-etilfenol, ácido decanoico y decanoato de etilo. Un total de diecinueve compuestos volátiles.

En segundo lugar, a cada uno de estos grupos por separado se les sometió a diferentes estudios estadísticos atendiendo a las siguientes variables:

- Análisis sensorial: total, color, olor, gusto y gusto-olor (puntuación).
- Tiempo de envejecimiento: 0, 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 y 24 (meses).
- Añada o cosecha: 1993, 1994 y 1995.
- Tipo de depósito: acero inoxidable, roble francés y roble americano.

El análisis de regresión múltiple fué utilizado para relacionar los resultados analíticos con las dos primeras variables (análisis sensorial y tiempo de envejecimiento), mientras que el discriminante se llevó a cabo mediante el uso de las tres últimas variables (tiempo de envejecimiento, añada y depósito).

La utilización de la técnica de regresión para el estudio de la relación sensorial-parámetros analíticos en vinos ha sido ampliamente utilizada en los últimos años (Casp y cols., 1986; Haba y cols., 1989; Clementi y cols., 1990; Pinho y cols., 1994; Ferreira y

cols., 1995), mientras que no es usual el relacionar el instrumental con el tiempo de añejamiento (Cruz y cols., 1996).

Por otro lado, una gran cantidad de trabajos han sido publicados utilizando la discriminación de vinos como técnica de reconocimiento de diferentes áreas geográficas o de diferentes variedades en base a parámetros analíticos. Con menor asiduidad se han clasificado vinos de la misma variedad y zona geográfica en base a su añada (Scarponi y cols., 1982; Heymann y Noble, 1989; Seeber y cols., 1991), mientras que resulta difícil encontrar alguna referencia al estudio discriminante de las determinaciones físico-químicas con las variables tiempo de envejecimiento y tipo de depósito (González y cols.,).

Análisis discriminante

El análisis discriminante tiene por objeto delimitar, con la mayor nitidez posible, la composición de varios grupos de individuos que hayan sido definidos con anterioridad.

Su utilización requiere de la selección de un conjunto de variables (llamadas discriminantes) que se prevean de interés y que sean capaces de medir características en las que los grupos puedan diferir entre sí lo más posible.

El objetivo matemático del análisis discriminante es la formación de funciones discriminantes a partir de las variables discriminantes seleccionadas. Estas variables se usan para encontrar funciones discriminantes (combinaciones lineales de las variables) que mejor caractericen las diferencias entre los grupos previamente definidos. Esta selección se efectúa a partir de la relación varianza entre grupos y varianza dentro del grupo para cada variable (F-Estadística), que se compara con el valor teórico de la F de Fischer Snedecor obtenida a partir del número de grados de libertad considerados en cada

Métodos

caso. El valor adoptado por las funciones discriminantes (para cada muestra) va a ser el criterio que decide si esta muestra debe permanecer en el grupo inicial en el que ha sido clasificado, o por el contrario debe ser traspasado a otro distinto. Estas funciones se utilizan también para clasificar nuevos casos.

A partir de las matrices de covarianza entre grupos y de covarianza dentro del grupo de los parámetros analizados, se calculan unas nuevas variables llamadas canónicas Z_p , relacionadas con las variables escogidas x_j , mediante una relación lineal (Ecuación 3.17):

Install Equation Editor and double -
click here to view equation.

Los coeficientes C_{pj} son obtenidos de manera que la varianza de los factores Z_p sea máxima, es decir que las distancias entre los grupos sean lo más grande posible.

Al final del análisis, los grupos obtenidos poseerán la mayor homogeneidad posible en los elementos que los componen, y la mayor heterogeneidad respecto a los demás grupos.

El programa *P7M* del paquete estadístico *BMDP-79* (Biomedical computer programs), "Análisis Discriminante Paso a Paso" (*Stepwise Discriminant Analysis*), es usado para encontrar las variables que maximicen las diferencias entre grupos.

Este programa dispone de una salida de resultados donde se indica, para los grupos, los elementos de partida que lo integran y aquellos que lo abandonan, señalándose,

además, el grupo donde se incluyen. Una matriz de clasificación informa sobre el número de casos que componen los nuevos grupos y su porcentaje respecto a los grupos iniciales, y el porcentaje de la varianza explicada por cada función discriminante. Por último, una salida gráfica señala la situación de proximidad de los diferentes elementos respecto a la media de cada grupo.

Análisis de regresión

El análisis de regresión estudia las relaciones entre una variable dependiente "y" y una o más variables independientes, "x". El modelo utilizado es el de mínimos cuadrados lineales con parámetros o coeficientes de regresión, que para "n" variables independientes puede ser expresado por la Ecuación 3.18:

Install Equation Editor and double-click here to view equation. donde Y es la variable dependiente, X_1, X_2, \dots, X_n son las variables independientes y $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ son los correspondientes parámetros o coeficientes de regresión.

Los valores que puede adoptar un coeficiente de correlación son:

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

de manera que si:

- * $\beta = + 1$, la correlación es máxima.
- * $\beta = - 1$, la correlación es máxima, siendo la pendiente de la recta de regresión negativa.
- * $\beta = 0$, no existe correlación entre la variable dependiente y la/las variables independientes.

Métodos

* - $1 < \beta < 1$, la correlación será mejor cuanto más se aproxime a $\forall 1$ el valor del coeficiente de regresión.

El programa *P9R* del paquete estadístico *BMDP-79* (Biomedical computer programs), "Todas las Regresiones Posibles" (*All Possible Regression*), se ha utilizado para este análisis. Así, teniendo "K" variables independientes, este programa computa todas las posibles ecuaciones de regresión conteniendo 1, 2, 3,..., ó K de las variables independientes. Por ejemplo, cuando $K = 5$, se obtienen 5 ecuaciones de regresión simple, 10 ecuaciones conteniendo 2 variables, 10 con 3 variables independientes, 5 con 4 variables independientes y una ecuación que incluye a todas las variables. Tenemos, por tanto, 31 ecuaciones de regresión posibles. En general habrá $2^K - 1$ ecuaciones de regresión posibles para K variables independientes. Utilizando la medida de la R^2 (correlación múltiple al cuadrado), que constituye el cuadrado de la correlación entre la variable dependiente y el valor previsto de Y, se puede determinar la ecuación que mejor predice.

Cuando todos los datos necesarios no están disponibles, la técnica de regresión es útil para predecir la información referida a la variable dependiente de un determinado caso, a partir de los valores adoptados por las variables independientes.

4. Resultados y discusión

- 4.1. Viabilidad y optimización del proceso de envejecimiento de los vinos tintos de la comarca Tacoronte-Acentejo
- 4.2. Estudio e interpretación del proceso de envejecimiento de los vinos tintos de la comarca Tacoronte-Acentejo
 - 4.2.1. Comparación de añadas
 - 4.2.2. Estudio estadístico de las añadas
 - 4.2.3. Evolución de parámetros físico-químicos
 - 4.2.4. Estudio estadístico de los parámetros físico-químicos
 - 4.2.5. Evolución de los atributos sensoriales
 - 4.2.6. Análisis estadístico de las características sensoriales
 - 4.2.7. Interrelaciones estadísticas entre los atributos sensoriales y los parámetros

Métodos

físico-químicos

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las sesenta y tres muestras de vino tinto, suministradas por Bodegas Insulares S.A. durante tres añadas, para la realización de este primer estudio de añejamiento de vinos en la denominación de origen Tacoronte-Acentejo, fueron sometidas a una serie de análisis físico-químicos tradicionales, análisis de aromas y ácidos fenólicos, así como a una

cata organoléptica, de forma periódica cada 3-4 meses, de manera que se llevara a cabo el seguimiento del envejecimiento.

Los datos analíticos de los parámetros físico-químicos tradicionales para los vinos estudiados en la cosecha de 1993 se muestran en las Tablas 4.1 a 4.4, correspondientes dos de ellas a los añejados en roble americano (n1 26 y 31) y los otros dos en roble francés (n1 15 y 36).

Los resultados de las determinaciones tradicionales obtenidas cada 3-4 meses de los vinos de 1994 destinados a crianza, que se envejecieron en cuatro barricas de roble francés (n1 7, n1 8, n1 9 y n1 10) y después se embotellaron por mezcla de las cuatro, se ilustran en las Tablas 4.5 a 4.8.

En la Tabla 4.9 se recogen los datos analíticos para la experiencia de crianza de seis meses que se realizó con un vino univarietal de Negramoll en 1994.

La Tabla 4.10 muestra los resultados físico-químicos tradicionales del vino de la cosecha de 1995, que fue envejecido en barricas de roble americano y francés durante seis meses y embotellado por mezcla de todos.

En el mismo orden de aparición, se recogen los datos obtenidos para los aromas (Tablas 4.11-4.20), ácidos fenoles (Tablas 4.21-4.30) y análisis sensorial (Tablas 4.31-4.37).

Todas las tablas referidas en este apartado (Tablas 4.1 a 4.37) se muestran en el Anexo que se incluye en este trabajo.

4.1. Viabilidad y optimización del proceso de envejecimiento de vinos de la comarca Tacoronte-Acentejo.

La obtención de estos dos importantes objetivos, viabilidad y optimización de la crianza, se ha llevado a cabo a partir de tres ensayos diferentes, realizados en años consecutivos. Puesto que el análisis organoléptico es el indicador más realista de las preferencias del consumidor, ha sido el que ha marcado la pauta de vinificación y envejecimiento en las tres añadas. Para su mejor interpretación, se ha representado gráficamente la puntuación total de cata frente al tiempo de añejamiento de los vinos.

Con la intención de obtener vinos envejecidos de calidad a partir de la materia prima y las prácticas bodegueras de la comarca Tacoronte-Acentejo se realizó una primera experiencia en el año 1993, utilizando dos clases de roble, francés Allier y americano fino, cortados por hendido y aserrado respectivamente, y ambos con un tostado ligero e igual duración de secado de la madera. El envejecimiento en madera tuvo una duración de ocho meses y medio en dos barricas de roble francés y dos de americano. Posteriormente, el vino de cada barrica se embotelló por separado, permaneciendo unos doce meses y medio en botella.

La evolución del análisis organoléptico global (Gráfico 4.1) en este primer estudio revela un mínimo a los seis meses de crianza del vino en roble francés (n115 y n136 en el gráfico), mientras que en roble americano (n126 y n131 en el gráfico) experimenta un

máximo. Una vez superado este añejamiento en madera, el vino conservado en roble francés mejora su puntuación y el de americano pasa por un mínimo. Posteriormente, la conservación en botella mejora las cualidades organolépticas de todos los vinos, aunque los criados en roble americano están ligeramente peor puntuados y comienzan antes su descenso en la calidad sensorial.

Esta caída en la puntuación de cata podría indicar que el roble americano es más apropiado para envejecimientos cortos (Nioncel, 1996) con un tiempo en madera máximo de unos seis meses y en botella aproximadamente un tiempo similar. Sin embargo, el roble francés parece más adecuado para envejecimientos largos, aunque sin poder establecer exactamente el tiempo más adecuado de permanencia en barrica y en botella.

Por ello, durante el envejecimiento de los vinos del 94 se intentó establecer este tiempo exacto de contacto con roble francés y, puesto que se trataba del mejor puntuado, estudiar la posibilidad de elaborar vinos que se adaptaran a la calificación de Crianza según la reglamentación establecida por el Ministerio de Agricultura referente al AVINO. Reglamento de Indicaciones Relativas a la Calidad, Edad y Origen (BOE, 1979). Atendiendo a ello, se sometió al vino a doce meses en barrica de roble francés Allier y a otra duración similar en botella.

Para llevar a cabo este segundo ensayo se vinificó de forma más adecuada para vinos destinados a una larga crianza, por lo que se sometió al mosto-vino a una maceración de mayor duración, que dio como primer resultado una puntuación de cata inicial superior a la obtenida en los vinos de la cosecha de 1993.

La evolución del sensorial durante la crianza (n194 en el Gráfico 4.1) indica un

mínimo a los nueve meses, para después recuperarse una vez puesto el vino en botella, aunque sin alcanzar nunca la puntuación inicial y permaneciendo en valores similares a los obtenidos en la experiencia del 93. Además, a partir de los 21 meses de envejecimiento comienza a decaer la puntuación.

Por tanto, parece excesivo un añejamiento en bodega de roble francés mayor de nueve meses y, aunque la estancia en botella resulta beneficiosa, no consigue que el vino recupere su calidad inicial. Asimismo, un tiempo superior a los nueve meses en botella parece ser poco favorable.

Atendiendo a todas estas consideraciones, para el último estudio se establece una permanencia en madera y en botella intermedio entre los períodos de tiempo considerados recomendables para los dos tipos de roble según los resultados obtenidos en los ensayos de las añadas anteriores. Se llevó a cabo con el vino de la cosecha del 1995 (n195 en el Gráfico 4.1) y, puesto que de las experiencias previamente realizadas se resaltaba especialmente la falta de estructura tánica del vino, se le sometió a una mayor maceración que los anteriores durante su vinificación, que le proporcionó una óptima puntuación de partida. Se establece un tiempo de unos siete meses aproximadamente en bodega, tanto en roble francés como en americano, y después se embotella conjuntamente por mezcla de ambos, para conservarlo así durante un período similar de tiempo.

Se observa en la gráfica de evolución un mínimo a los siete meses, justo en el momento del embotellado de la mezcla de vinos. Después de unos tres o cuatro meses de estancia en botella la puntuación sensorial se recupera, alcanzando un valor superior al de partida y mejor, en todo momento, al obtenido para las dos experiencias previas.

Por tanto, el sometimiento de los vinos de la comarca Tacoronte-Acentejo a procesos de envejecimiento en barrica de roble y posteriormente en botella, es viable. En cuanto a su optimización, el período de siete meses en la barrica, así como el embotellado de la mezcla de los vinos añejados en roble francés y roble americano durante un periodo similar de tiempo, parece el proceso de añejamiento más adecuado de los aquí estudiados, puesto que proporciona la mejor puntuación final con diferencias que van desde 7 a 15 puntos respecto a los vinos de las cosechas anteriores. Sin embargo, no parece tan adecuada la Acrianza®, si se parte de la definición que proporciona de ella la legislación (BOE, 1979).

Por otro lado, mediante el estudio estadístico de estos datos se obtiene que la variable añadida es la que mayor contribución presenta en la optimización del proceso de envejecimiento, seguido del tipo de roble utilizado en la fabricación de las barricas y del tiempo de maduración. Estos aspectos del análisis estadístico se desarrollan en mayor profundidad en el apartado 4.2.6. de este trabajo.

4.2. Estudio e interpretación del proceso de envejecimiento de los vinos de la comarca Tacoronte-Acentejo.

Los cincuenta y seis parámetros físico-químicos analizados, así como las diferentes puntuaciones establecidas para cada atributo del análisis sensorial, han sido utilizados para explicar los fenómenos que se producen durante el añejamiento en barrica y en botella y, de esta manera, obtener una visión global del proceso.

4.2.1. Comparación de añadas.

Con el fin de obtener una mejor interpretación de las características de partida de los vinos utilizados en estas tres experiencias de envejecimiento, los datos de los parámetros físico-químicos iniciales y de los sensoriales, en las diferentes añadas y para el vino univarietal Negramoll, se presentan a modo de gráficos de barras.

Dado que los vinos de la cosecha de 1994 fueron vinificados con una maceración de mayor duración que los del 93, más adecuada para vinos que van a ser sometidos a envejecimiento, y los de la añada de 1995 con una aún superior a las dos anteriores, se pueden establecer comparaciones, tanto en los parámetros físico-químicos como en los sensoriales, de acuerdo a esta diferencia en el tiempo de contacto con los hollejos.

Así, de la comparación de parámetros analíticos para las tres añadas se obtiene que la cantidad de polifenoles totales (IPT) (Gráfico 4.2) en vino aumenta a la par que el tiempo de maceración utilizado durante la vinificación. Igual comportamiento presentan los taninos y las catequinas (Gráfico 4.3).

Sin embargo, la cantidad de antocianos monómeros (Gráfico 4.3) pasa por un máximo correspondiente a los vinos con una maceración media, para disminuir de nuevo cuando el contacto con los hollejos se alarga mucho en el tiempo. Todas estas observaciones están en concordancia con las encontradas en la bibliografía (Peynaud, 1989).

A pesar del menor contenido de antocianos libres en los vinos 1995, el color rojo (expresado en la densidad óptica a 520 nm) (Gráfico 4.4) aumenta claramente respecto a las otras dos cosechas, dando lugar a una mayor intensidad del color (IC) (Gráfico 4.3) y tonalidades más oscuras (TN) en el color de los vinos.

Este hecho podría deberse a que el índice de polimerización de los polifenoles (IPP), además del porcentaje de antocianos polímeros (AP), muestran en el Gráfico 4.2 un comportamiento totalmente inverso a los antocianos libres respecto a la maceración. Así, los vinos del 95 parten con una polimerización mayor, que proporciona estabilidad a la materia colorante (Ruiz, 1996) y, con ello, al color del vino. Prueba de ello se encuentra en la comparación del análisis sensorial (Gráfico 4.5), donde la puntuación del color aumenta con el incremento en la maceración. Además el índice de edad (IE) (Gráfico 4.4) indica un mayor envejecimiento de partida en los vinos con menor polimerización.

También presenta el mismo comportamiento la puntuación para el gusto, paralelamente a la evolución de taninos y catequinas, que están relacionados estrechamente con atributos sensoriales como la astringencia o la aspereza, pero que una vez polimerizados proporcionan suavidad al vino (Singleton y Trousdale, 1992). De igual

manera, el carácter ácido, representado por la acidez total y el pH (Gráfico 4.6), parece relacionarse con este atributo, de forma que existe una mayor acidez y, por tanto un menor pH, a medida que se incrementa la maceración, provocando una mejora gustativa.

Asimismo, los fenoles de bajo peso molecular influirán decisivamente en las características gustativas y olfativas del vino. En la comparación de añadas de estos compuestos (Gráficos 4.7, 4.8, 4.9) se obtiene, excepto para el ácido protocatéquico, la mayor extracción en el vino con la maceración más larga, tanto en la mayoría de los ácidos fenoles minoritarios como en todos los aldehídos fenoles, entre los que se encuentran la vainillina, siringaldehído e hidroximetilfurfural, que aportan sabores y olores característicos a vainilla, almendra tostada y caramelo (Boidron, 1988; Dubois, 1989) y que, presumiblemente, influirán en la mejora gustativa reflejada en la puntuación para el atributo del gusto en los vinos de 1995.

Por otro lado, se observa un comportamiento contrario a los anteriores en los ácidos fenoles mayoritarios (vainílico, cafeico y p-cumárico) (Gráfico 4.10) que presentan un contenido superior en los vinos con un menor macerado de los hollejos. Estos tres fenoles experimentan un mínimo para maceraciones medias, aumentando ligeramente para largas. Su contribución al sensorial del vino se desarrolla principalmente en el gusto, aportando amargor y astringencia (Singleton y Draper, 1961). Este hecho, podría resultar decisivo en la armonía del vino de la añada del 95 que, aunque se ve favorecida por la presencia de los aldehídos fenoles aromáticos, también sufrirá un retroceso en su calidad debido a los aspectos negativos aportados por los ácidos mayoritarios, resultando de ello una menor puntuación inicial del gusto-olor respecto a la del 94.

En los vinos de la cosecha de 1993, la baja presencia de los aldehídos fenoles junto a la elevada concentración de los ácidos mayoritarios pueden ser, en parte, los causantes de la baja aceptación observada en el sensorial del olor, gusto y gusto-olor.

En general, la puntuación para el atributo del olor evoluciona pasando por un máximo para maceraciones medias, al igual que se observa para el combinado de gusto-olor. Presentan una tendencia inversa a estos dos aspectos del sensorial, tanto el grado alcohólico como la acidez volátil (Gráficos 4.6 y 4.11 respectivamente), que resultan evidentes ya que los ácidos volátiles derivados del ácido acético proporcionan matices negativos al olor (Peynaud, 1976), mientras que el grado alcohólico alto da un sabor-olor ardiente al vino, que en exceso resulta no deseable.

También al ácido tartárico muestra en el Gráfico 4.11 este mismo comportamiento respecto al atributo del gusto-olor, de manera que una mayor concentración da lugar a una peor puntuación.

En los aromas analizados, al igual que obtuvieron Casp y López (1987), se observa una clara relación entre una menor concentración a medida que aumenta la maceración en tres de los más abundantes alcoholes del vino: el 2-feniletanol (Gráfico 4.12) con su característico olor a rosas (Chisholm y cols., 1995) y los amílicos (Gráficos 4.13 y 4.14) que aportan aspectos negativos al vino (Tienda e Hidalgo, 1990).

Similar tendencia, obtenida por Cabaroglu y cols. (1997) en un estudio reciente, presentan el octanoato de etilo de olor agradable y el succinato de dietilo que se caracteriza por su aroma a madera (González y cols., 1994), dando al vino sensación de

vinosidad (Casp y cols., 1991). Tanto su aumento como su disminución ha sido encontrado durante la maceración para vinos univarietales de diferentes variedades en un estudio previo de Casp y cols. (1991).

También el naftaleno (Gráfico 4.15) presenta el mismo efecto con relación a la duración de la maduración, al igual que el acetato de butilo y al ácido decanoico (Gráfico 4.12) que tiene olor a orín y especias (González y cols., 1994).

La tendencia contraria a la comentada sólo se encuentra claramente en el 3-hexanol (Gráfico 4.16) que presenta aromas herbáceos y amargos (Tienda e Hidalgo, 1990), mientras que no parecen estar afectados por la duración de la maceración los siguientes compuestos: isobutanol, butanol, heptano, hexanoato de etilo, acetato del 2-etilfenol, decanoato de etilo, 1-hexanol y acetato de etilo (Gráficos 4.12, 4.13, 4.16, 4.17).

Puesto que la relación mayoritaria entre los aromas y la maceración es la que proporciona una mayor concentración con el menor macerado, parece lógico que sean los volátiles que presenten esta tendencia los que establezcan la calidad olfativa del vino.

Atendiendo a ello y teniendo en cuenta la puntuación obtenida para la fase aromática, podría pensarse que en los vinos de 1993 se produce una concentración excesiva de alcoholes y ésteres aromáticos no deseable, mientras que en la cosecha del 95 sería su deficiencia la causante de la pérdida de puntuación del olor. Para la añada intermedia se obtiene, sin embargo, el mejor equilibrio olfativo.

Respecto al vino univarietal de Negramoll, que se vinificó de igual manera que el

de mezcla de variedades de 1994, sólo supera a este último en la puntuación del color. Para los parámetros analíticos relacionados con este aspecto del sensorial se observa que, aunque para una igual maceración se extraen menos antocianos libres, taninos y catequinas y, por consiguiente, menor IPT para el univarietal, la polimerización tanto de antocianos como del total de polifenoles es superior, no solamente respecto a los vinos de 1994 sino a las tres cosechas. Esto permitirá una alta estabilidad del color, que se traduce en una mayor intensidad y tonalidad del color del vino, que posiblemente haya provocado la mejora en la puntuación visual.

En los otros aspectos del sensorial, la baja concentración de ácidos fenóles mayoritarios y de tanino puede dar lugar a un defecto de estructura y de complejidad en boca del vino. Por otro lado, la pequeña cantidad de fenóles minoritarios, que aportan olores y sabores deseables, como por ejemplo el ácido siríntrico, el siríntricoaldehído y la vainillina, junto con los altos niveles de acidez volátil de partida y, con ello, de acetato de etilo, así como de los alcoholes amílico e isoamílico, pueden influir de manera negativa en la calidad olfativa y del gusto-olor del vino de Negramoll.

Todo ello en conjunto podría ser el causante de la inferior puntuación de cata obtenida para el vino univarietal respecto a su homólogo del 94 vinificado con mezcla de Listan Negro/Negramoll 90:10. Este hecho, así como su posterior evolución hacia un empeoramiento, provocaron que se descartara dentro de las posibilidades reales de envejecimiento de los vinos tintos de la comarca Tacoronte-Acentejo.

4.2.2. Estudio estadístico de las añadas.

Se ha llevado a cabo el análisis discriminante de cada uno de los cuatro grupos

en los que se han dividido los análisis físico-químicos (parámetros tradicionales, parámetros del color, fenoles y aromas) respecto a los tres años de cosecha de los vinos utilizados en esta experiencia: 1993, 1994 y 1995. Los cuatro estudios muestran resultados óptimos para la diferenciación de la añada del vino mediante combinaciones lineales de diversas determinaciones analíticas.

Así, para los parámetros tradicionales las variables índice de polifenoles totales, grado alcohólico, antocianos monómeros, densidad y acidez total proporcionan una serie de ecuaciones que clasifican correctamente el 100% de las muestras de vino en su añada correspondiente, dando lugar a una serie de grupos perfectamente delimitados en la representación gráfica de las variables canónicas (Gráfico 4.18). Tanto el IPT como los antocianos libres son variables altamente discriminatorias (como se observa en el valor de su contribución, representada por la F-estadística en la Tabla 4.38), ya que varían según la duración de la maceración (Peynaud, 1976), que en este caso fue diferente para las tres cosechas. También la acidez total y el grado alcohólico fueron distintos para cada año, por lo que son buenos discriminantes, aunque ambos parámetros son preestablecidos de antemano, en el momento de la vendimia.

El análisis discriminante para parámetros del color revela una combinación lineal entre la densidad óptica a 620 nm, catequinas y taninos con un 98,4% de acierto (Tabla 4.39) (Gráfico 4.19). De nuevo, es la duración de la maceración la causante de la diferenciación entre cosechas (Peynaud, 1976) (Ruiz, 1991) .

Parámetro	Contribución
Índice polifenoles totales	108
Antocianos monómeros	53,61
Grado alcohólico	55,64
Densidad	63,95
Acidez total	60,11

Tabla 4.38

Parámetro	Contribución
Densidad óptica 620 nm	133
Catequinas	76,67
Taninos	71,78

Tabla 4.39

Con el mismo porcentaje de casos correctamente clasificados se obtiene una serie de ecuaciones lineales para los fenoles no flavonoides, donde los ácidos gálico, protocatéquico y p-hidroxibenzoico y los aldehídos correspondientes a los dos últimos, son los que presentan una mayor discriminación (Gráfico 4.20) (Tabla 4.40). Todos ellos varían de concentración según el proceso de vinificación empleado (Rapp y Versini,

1996).

Parámetro	Contribución
Ácido protocatéquico	57,82
Ácido gálico	57,40
Ácido p-hidroxibenzoico	56,21
Aldehído protocatéquico	52,23
Aldehído p-hidroxibenzoico	46,39

Tabla 4.40

Los aromas son los parámetros analíticos que menor diferenciación presentan respecto a las diferentes añadas, con un 96,4% de acierto (Gráfico 4.21). Entre las variables discriminantes (Tabla 4.41), los alcoholes amílico e isoamílico, así como el acetato de etilo deben su diferenciación a la distinta maceración de los vinos (Bertrand y cols., 1982; Casp y López, 1987). Para naftaleno y 1-hexanol no está clara la relación, aunque se ha encontrado, de forma general, mayores concentraciones en ésteres y alcoholes con incubados cortos (Gómez y cols., 1994).

Parámetro	Contribución
Naftaleno	35,09
Alcohol amílico	25,22
Alcohol isoamílico	24,56
Acetato de etilo	22,02

1-Hexanol

20,07

Tabla 4.41

4.2.3. Evolución de parámetros físico-químicos durante el envejecimiento del vino.

Para ofrecer una visión global del proceso de envejecimiento del vino, los resultados analíticos se han representado gráficamente frente al tiempo, proporcionando una mejor perspectiva de la evolución temporal de los principales parámetros físico-químicos. Los datos obtenidos en 1993 de los vinos procedentes de las cuatro barricas utilizadas se representan por separado, dos para el añejamiento en roble francés (n115 y n136) y dos para americano (n126 y n131). Sin embargo, para los vinos del 94, así como para los del 95 (n194 y n195 respectivamente), se representa una media de los resultados obtenidos en cada muestreo, puesto que es en forma de mezcla como debe interpretarse el proceso de envejecimiento para estas dos añadas.

En la Gráfica 4.22, correspondiente a la evolución del grado alcohólico durante el envejecimiento en barrica y en botella, se produce, para los vinos de 1993, una disminución importante en el primer mes, que ya ha sido reportada en estudios anteriores, hasta una pérdida de 0,3% (Laszlavik y cols., 1995). Este hecho supone, por una parte la oxidación del etanol, y por otra una evaporación diferencial de este alcohol respecto al agua, que se ve favorecida por humedades relativas por encima del 65-70% (Venter y Baumgarten, 1987; Singleton, 1995). Estos valores son fácilmente superados en los meses de invierno en la isla de Tenerife y más concretamente en la zona de ubicación de Bodegas Insulares S.A., con una humedad relativa próxima al 80-90% gran parte del año. En

botella se observa una estabilización, puesto que no existe el fenómeno de la evaporación.

En los primeros meses de estancia en madera de los vinos destinados a crianza (cosecha de 1994), se obtiene una ligera pérdida en la graduación alcohólica, nuevamente por evaporación diferencial del etanol frente al agua, al tratarse de meses húmedos del invierno. Esta observación concuerda con la obtenida en los vinos de la cosecha de 1993, aunque para estos últimos se produce una disminución superior, debido a la utilización de barricas nuevas donde los poros, tanto interiores como exteriores, estarían menos obstruidos y la difusión, por tanto, sería mayor. Después, el grado alcohólico se recupera ligeramente en los meses del verano, suponiendo una evaporación preferencial del agua, como corresponde a temperaturas altas y menor humedad relativa. Tanto la pérdida de etanol como de agua ha sido descrita previamente en la bibliografía (Aiken y Noble, 1984b; Venter y Baumgarten, 1987).

Por otro lado, los vinos de las cosechas de 1993 y 1995 presentan una mayor evaporación de etanol para la conservación en roble americano frente al francés, en similares condiciones de envejecimiento. Este hecho podría estar relacionado con el método de fabricación de las piezas de madera destinadas a la bodega: en el roble americano, obtenidas por aserrado, sin respetar la integridad de la fibra y, por tanto, menor estanqueidad y mayor impregnación del líquido, en comparación al corte hendido, practicado en el roble francés (Ruiz, 1994). Esta mayor impregnación provocaría que el punto de saturación (lugar en la madera de la bodega donde cesa la extracción, y la evaporación se vuelve preferente) estuviera más cercano al exterior, facilitando los intercambios con el ambiente.

La densidad (Gráfico 4.23) sufre una caída de 0,0004 g/l el primer mes, para después estabilizarse en los vinos del 93, mientras que los de la cosecha siguiente prosiguen su descenso. Ello implica una pérdida de sustancias más densas, posiblemente por floculación y/o precipitación.

En la acidez volátil (Gráfico 4.24) se observa un aumento progresivo y continuado durante su estancia en barrica debido a la oxidación de etanol, a la acción de las bacterias acéticas en presencia de oxígeno y a la extracción de ácidos volátiles de la madera (Aiken y Noble, 1984b; Wilker y Gallander, 1988; Lazslavik y cols., 1995; Vivas y cols., 1995). A pesar de las diferencias en el tamaño de grano y en el método de cortado de las piezas de la barrica entre el roble francés y el americano, se observa una evolución similar de esta acidez para todos los vinos, sin distinción entre clases de roble empleados para el envejecimiento. Este hecho confirmaría la opinión de muchos autores de que el oxígeno prácticamente no difunde a través de los poros de la madera, sino que proviene de la acción de los rellenos, al abrir periódicamente la barrica para proceder al llenado del espacio vacío que se produce por impregnación de la madera, así como por evaporación (Peterson, 1976; Moutounet y cols., 1993).

Al igual que observaron Wilker y Gallander (1988), el incremento en acidez volátil en el vino durante su estancia en madera es superior para los envejecidos en barricas nuevas (cosecha del 93) y va disminuyendo a medida que aumenta el número de usos de la barrica (94 y 95). Esta diferencia de comportamiento se podría deber tanto a la extinción de ácidos volátiles extraíbles, como a la menor difusión de oxígeno a través de los poros de la madera cada vez más obstruidos.

Una vez trasladado el vino a la botella, la acidez volátil presenta un aumento mínimo con casi estabilización, puesto que deja de producirse la extracción de compuestos de la madera y, además, se ralentiza el fenómeno de la oxidación. En todo caso, se observa una alta fluctuación en los datos procedentes de los vinos del 93, debidas a la utilización de un encorchado manual ese año, que provoca la introducción de mayor cantidad de oxígeno y una mayor variabilidad entre botellas, respecto a un encorchado automático utilizado posteriormente para el embotellado de las otras añadas.

En el primer mes de conservación en barricas, la acidez total (Gráfico 4.25) aumenta rápidamente hasta valores de 0,6 g/l en algunos vinos, seguido de un incremento pequeño y progresivo durante el resto de su estancia en madera. Este incremento ya ha sido reportado por otros autores para bebidas alcohólicas envejecidas en madera (Onishi y cols., 1977; Aiken y Noble, 1984b; Wilker y Gallander, 1988). Puesto que en este primer mes no hay un excesivo aumento de acidez volátil (excepto para los vinos del 95), cabe esperar que el incremento en la total sea por extracción de ácidos carboxílicos, fenólicos y volátiles procedentes de la madera, mientras que el resto del tiempo de envejecimiento si que puede estar asociado a la elevación de la acidez volátil.

Otro aspecto que indica la presencia de fenómenos de extracción en la evolución de este parámetro es el mayor incremento experimentado durante el primer mes de crianza, coincidiendo con los resultados de algunos estudios que indican que la cesión de compuestos de la madera se produce en los primeros estadios del envejecimiento (Singleton y Draper, 1961; Nykänen y cols., 1984). Además, se encuentra una disminución en la cantidad de ácidos extraídos a medida que aumenta el tiempo de uso o número de llenados de las barricas utilizadas. Esta observación coincide con lo

encontrado en la literatura sobre la relación existente entre la edad de la barrica y la extracción (Rous y Alderson, 1983; Wilker y Gallander, 1988). Por tanto, esta disminución podría ser debido a un agotamiento de la madera en sustancias extraíbles, por el mayor número de llenados ya realizados.

Durante la estancia en botella, la acidez total presenta una estabilización para los vinos de la cosecha de 1993 y una evolución ligeramente descendente para los del 94 y 95 que podría deberse a precipitaciones de sales de bitartrato potásico y, en menor medida, de sales de tartrato neutro de calcio, como ya ha sido obtenido por otros autores (Ruiz, 1994; Estación Enológica de Castilla y León).

El Gráfico 4.26 del pH muestra muchas fluctuaciones, con una disminución clara el primer mes, coincidente con el incremento en la acidez total ya comentado para ese mismo período. Este descenso del pH ha sido previamente descrito en otros estudios realizados para bebidas alcohólicas (Guymon y Crowell, 1970; Onishi y cols., 1977; Aiken y Noble, 1984b). En todo caso, las variaciones totales son mínimas, del orden de 0,1 a 0,3, ya que el vino es una solución reguladora que evita grandes variaciones de pH. Además, los ácidos que se extraen de la madera son ácidos débiles que no van a contribuir en gran medida en el carácter ácido.

Por otro lado, el balance global para las curvas de evolución de los vinos del 93 y 94, que parten con un valor inicial de pH elevado, es de disminución de unas 0,04 unidades del parámetro. Sin embargo, en la última añada en estudio se produce un aumento apreciable de este parámetro, a pesar de comenzar el envejecimiento con valores óptimos, en el que quizás tenga una alta influencia el descenso en ácido tartárico que se

observa en el Gráfico 4.27.

Este ácido experimenta muchas fluctuaciones a lo largo del tiempo de crianza tanto en roble como en botella, pero el balance total es de pérdida de hasta 0,5 g/l por precipitación de sales de tartratos. Ello explica que, aunque el pH inicialmente experimente un rápido descenso por extracción de sustancias ácidas, con el paso del tiempo aumente otra vez hasta casi alcanzar el valor inicial.

De la observación del Gráfico 4.28 de evolución de los taninos en el vino a lo largo del añejamiento, se observa un aumento de hasta 0,35 g/l en los primeros meses de contacto con la madera, que indica la extracción de taninos hidrolizables del roble de acuerdo con lo apuntado por otros autores (Moutounet y cols., 1989; Puech, 1987). Se confirma, tal y como ocurría para la acidez total, que el fenómeno de la extracción de compuestos procedentes de la madera se lleva a cabo en los primeros meses de la crianza del vino. Además, este incremento casi no se obtiene para la evolución del 95, apoyando la hipótesis de un posible agotamiento del roble después del cuarto o quinto llenado, como ya se ha conseguido en otros estudios (Puech, 1987). En todo caso, se observa que la cesión de taninos hidrolizables de la madera es superior para los vinos envejecidos en roble francés al tratarse de una madera más porosa y de grano ancho que la de americano, que facilita la extracción de este tipo de compuestos. Esta diferencia en la extracción de fenoles entre robles de distinta procedencia ha sido obtenida anteriormente en bibliografía por otros autores (Henderson, 1983; Schuetz, 1986; Singleton, 1974).

En los siguientes meses de estancia en madera se produce una estabilización pero con fluctuaciones, que podrían ser debidas a equilibrios entre formas más o menos polimerizadas. En botella, la tendencia es a descender, quizás por precipitación de

derivados del ácido elágico, como indica Singleton (1995).

De acuerdo con estos resultados, se obtienen también fluctuaciones en catequinas (Gráfico 4.29), con un comportamiento, en muchos momentos, contrario a los taninos, de manera que cuando hay disminución de éstos existe aumento de catequinas y a la inversa. Este hecho indicaría un equilibrio de formación-destrucción entre formas poliméricas, los taninos, y moléculas más sencillas como son las catequinas. Existe, además, una cierta tendencia a la polimerización en los meses más calidos y de destrucción en los fríos, de acuerdo con las observaciones hechas por Somers (1983) y más tarde por Dallas y Laureano (1994) acerca de la influencia de la temperatura sobre la formación de polímeros en el vino.

Paralelamente a estas observaciones, la curva de evolución del índice de polimerización de polifenoles (IPP) (Gráfico 4.30) presenta fluctuaciones, indicando la existencia de un equilibrio dinámico entre moléculas con diferentes grados de polimerización. Además, se observa que los vinos de las cosechas del 93 y 95, con un índice de partida superior al 70%, se mantienen relativamente estables durante la crianza. Sin embargo, el resto, que parte de una polimerización menor del 60%, sufre un aumento durante su tiempo en bodega hasta el 70%. Un incremento aún superior ha sido reportado previamente para vinos de Rioja durante su envejecimiento (Ruiz, 1989; 1994).

El índice de polifenoles totales (Gráfico 4.31) experimenta ligeras fluctuaciones durante su estancia en bodega, provocadas posiblemente por el balance resultante entre la extracción de fenoles de la madera y la floculación, y posterior precipitación, de materia colorante. En botella le sigue una disminución continua, apuntada anteriormente por Ruiz

(1994) en sus estudios. La extracción de fenoles no parece muy elevada, quizás debido a que partimos de roble con tostado ligero, donde la materia extraíble es menor (Artajona, 1991). Sin embargo, se observa para la primera añada que al terminar el tiempo en barrica el índice es mayor para los vinos que estuvieron en roble francés (Aiken y Noble, 1984b), que ratificaría el hecho de que este roble cede más taninos que el americano.

Para las añadas que parten con un valor más elevado de este índice de fenoles, la caída posterior es mayor, quizás por la dificultad de estabilizar totalmente la materia colorante, que también se presenta en cantidad superior, dando lugar a precipitaciones. Además se obtiene un descenso superior en los meses en que se produce el embotellado, ya que la mayor presencia de oxígeno, que reduce el etanol a etanal, favorece las precipitaciones que se producen por reacción de este último con la materia colorante (Johnston y Morris, 1997; Ruiz, 1994).

De forma similar a lo obtenido en bibliografía (Laszlavik y cols., 1995; Nagel y Wulf; 1979), se observa una pérdida progresiva y acusada de los antocianos libres (Gráfico 4.32) en favor de los poliméricos, que van en aumento a medida que transcurre el tiempo de crianza (Dallas y Laureano, 1994) (Gráfico 4.33). En efecto, estos compuestos, responsables del color rojo intenso del vino joven, van polimerizándose entre ellos y con los taninos, para dar sustancias de color rojo-teja que proporcionan estabilidad al color del vino (Margueri y cols., 1980; Mazza, 1995) y finura gustativa (Singleton y Trousdale, 1992). Esta polimerización ya ha sido descrita por Bakker y cols. (1986) con pérdidas de hasta un 80% en un año. En el presente estudio se verifica aproximadamente

este dato, pasando del 10 al 80% en veintiún meses. Sin embargo, la polimerización no parece influir decisivamente en el IPP, ya que los antocianos representan tan solo una pequeña parte de los polifenoles totales.

El descenso de las formas libres es más rápido durante los primeros meses de crianza, puesto que la polimerización se ve favorecida en presencia de oxígeno (Somers, 1983) que es más abundante durante la estancia del vino en barrica.

En las cosechas del 93 y 94, tanto la intensidad colorante (Gráfico 4.34) como la tonalidad (Gráfico 4.35) aumentan en los primeros meses de envejecimiento en roble, lo que podría indicar la extracción de sustancias coloreadas de la madera. No ocurre así en los vinos del 95, donde se observa una disminución en los dos parámetros, indicando nuevamente una mínima cesión (o ninguna) de sustancias de la madera que aporten color al vino y, por tanto, un ligero agotamiento de la madera en extraíbles después de varios llenados de la barrica.

Durante la estancia en botella los vinos de crianza del 93, que partían con una intensidad del color baja, presentan un comportamiento estable, mientras que para el 94 y 95, con valores de partida que superan hasta en un 80% a los de la primera experiencia, la evolución es descendente, signo de una mayor pérdida de materia colorante por precipitación ante la imposibilidad de una estabilización total de ésta.

Dentro del estudio de envejecimiento de vinos, otros autores han obtenido tanto el aumento en intensidad colorante (Aiken y Noble, 1984b; Lazslavik y cols., 1995), como el descenso en crianzas largas (Ruiz, 1994).

La tonalidad presenta una evolución similar a la intensidad colorante en todo momento, para las tres añadas. Por tanto, a medida que transcurre el tiempo, existe una continua pérdida en la intensidad del color de los vinos, ya que su tonalidad va tornando de colores oscuros a tonos más claros.

La evolución de la densidad óptica a 520 nm (Gráfico 4.36), parámetro indicativo del contenido en matices rojos del vino, es similar en las dos primeras cosechas. Existe un aumento del color rojo en los primeros meses de crianza en bodega, que puede deberse tanto a la extracción como a la disminución observada del pH en ese período por cesión de sustancias ácidas, que desplazaría el equilibrio de los antocianos hacia el ion flavilium de color rojo intenso (Ribéreau-Gayon, 1974). En el 95 no se produce este incremento ya que tampoco se observa la bajada de pH. Después va disminuyendo progresivamente a lo largo de los meses de añejamiento, de forma paralela a la pérdida de antocianos monómeros, responsables del color rojo intenso, en favor de los polímeros de color más anaranjado.

Para el color amarillo, expresado en la densidad óptica a 420 nm (Gráfico 4.37), se obtiene un aumento considerable en los tres primeros meses de los vinos del 93 y del 94, indicando una posible extracción de sustancias coloreadas en la gama de los marrones-amarillos. No ocurre así en la última añada en estudio, mostrando una vez más que el fenómeno de la extracción va disminuyendo a medida que aumenta el número de llenados de la bodega en uso, hasta casi agotarse a partir del 51 llenado.

Por otro lado, no se observa un incremento claro en este parámetro a lo largo del

posterior envejecimiento para las dos últimas experiencias, al contrario de lo que sucediera para los vinos de la cosecha de 1993, indicando que en esta cosecha los vinos son más susceptibles a la acción del oxígeno, con mayor oxidación de fenoles a quinonas de color amarillo y mayor polimerización de antocianos con taninos que producen un viraje del color rojo intenso a rojo teja. Este hecho sería explicable puesto que una maceración superior extrae mayor cantidad de taninos y por tanto de elagitaninos encontrados no sólo en el roble sino también en la uva (Lin y Vine, 1989) y que actúan como protectores de la oxidación (Vivas y Glories, 1996).

La densidad óptica a 620 nm presenta en el Gráfico 4.38 una evolución constante, aunque con fluctuaciones, que indican una presencia del color morado muy regular.

Por tanto, a lo largo del envejecimiento el color rojo-intenso experimenta un cambio progresivo hacia el rojo-teja, como indica el descenso en la densidad óptica a 520 nm y el incremento en la absorbancia a 420 nm, que produce, de esta manera, una caída en la tonalidad del color del vino por la pérdida de tonos oscuros. Sin embargo, el vino no presenta un descenso tan acusado en su intensidad colorante, ya que el color rojo-anaranjado que se va formando durante la crianza es más estable que el rojo intenso de los vinos jóvenes y, por consiguiente, menos dependiente de variaciones por presencia de bisulfito u otros compuestos similares. Además, el color morado, correspondiente a la absorbancia a 620 nm, se mantiene prácticamente constante.

Esta transformación del color que experimenta el vino a lo largo de su envejecimiento está claramente reflejada en la evolución del índice de edad (Gráfico 4.39)

que representa la riqueza en color amarillo respecto a aquella en tonos rojo-púrpura. Este parámetro aumenta de forma más acentuada mientras el vino se encuentra alojado en barricas de madera, para incrementarse poco a poco en botella. Este aumento ha sido previamente obtenido por Cruz y cols. (1996) para un estudio de bebidas alcohólicas. En la cosecha del 1993 y a partir del segundo muestreo, el envejecimiento es superior para los vinos mantenidos en roble francés, indicando la presencia de mayores fenómenos de oxidación en los vinos madurados con este tipo de roble.

El sulfuroso libre (Gráfico 4.40) disminuye principalmente los tres primeros meses por difusión de éste hacia el exterior a través de los poros de la madera. En la botella existe una clara estabilización. Sin embargo, en el sulfuroso total (Gráfico 4.41), aunque también se observa una tendencia a la estabilidad de concentración en todo el periodo en estudio, existen más fluctuaciones. En todo caso, los niveles encontrados indican un sulfitado prudente, que no alcanza, en ningún momento, valores cercanos a los máximos establecidos mediante legislación.

Se obtiene una disminución tanto de potasio (Gráfico 4.42) como de ácido tartárico el primer mes de crianza, debido probablemente a la precipitación de bitartrato potásico (Mareca y cols., 1983; Ribéreau-Gayon y cols., 1980). Luego le sigue un ligero aumento de potasio ya descrito por otros autores que han sugerido su extracción de la madera (Aiken y Noble, 1984b). Durante su estancia en botella el balance global es de ligera disminución o estabilización.

La gráfica del sodio (Gráfico 4.43) indica muchas variaciones en su

concentración, cuyo saldo global es de una elevación de unos 35 ppm para el 93, una ligera caída en la siguiente cosecha y estabilización en la añada de 1995. En todo caso, este catión se mantiene en niveles inferiores al máximo legal establecido.

La tendencia en el hierro (Gráfico 4.44) es de concentración constante a lo largo del envejecimiento, con concentraciones que, en ningún caso, representarán un problema para posibles quiebras férricas (Mareca, 1983), pero que siendo tan bajas podrían ser la causa de la escasa polimerización de los polifenoles observada en el añejamiento de estos vinos (Ruiz, 1994).

El ácido gálico (Gráfico 4.45) presenta una evolución ascendente durante el contacto del vino con la madera que podría atribuirse a una cesión de la madera como ya ha sido sugerido por otros autores (Jindra y Gallander, 1987; Laszlavik y cols, 1995; Rous y Alderson, 1983; Wilker y Gallander, 1988) y que representaría aproximadamente el 7% del total de extraíbles. Por otra parte, se ha obtenido un aumento en vinos sin crianza producido por oxidación de aldehídos fenoles y por hidrólisis de catequinas y epicatequinas (Singleton y cols., 1971; Singleton y Esau, 1969), que podría explicar los aumentos de ácido gálico observados durante su permanencia en la botella, así como las fluctuaciones de las catequinas anteriormente comentado.

En todo caso, el incremento exhibido a lo largo del añejamiento en barrica es pequeño, como corresponde por la utilización de maderas de roble sometidas a un tostado ligero que ceden una baja cantidad de este ácido fenol (Artajona, 1991).

Los tres ácidos fenoles mayoritarios, vainíllico, cafeico y p-cumárico, (Gráficos

4.46, 4.47, 4.48, respectivamente) sufren un descenso acusado en los primeros meses para las cosechas del 93 y 95 donde el valor de partida es alto, mientras que los vinos del 94 con concentraciones iniciales inferiores, presentan una evolución relativamente constante. Esto indicaría la inexistencia de extracción de estos compuestos a partir de la madera, como consideraron en sus estudios Rous y Alderson (1983). Durante el resto del envejecimiento le sigue una estabilización en la que cabe destacar, para los vinos de la añada del 93, una mayor concentración de estos compuestos en los caldos criados en roble francés.

El hidroximetilfurfural presenta en el Gráfico 4.49 un aumento claro en el primer mes de crianza para las cosechas del 93 y 94, característico de las sustancias cedidas por la madera, mientras que en la última cosecha no parece producirse este incremento, sugiriendo una vez más que la extracción de sustancias de la madera se va agotando con el número de llenados de la bodega. Aún así, el aumento de este compuesto es muy pequeño, coincidiendo con lo observado en los estudios de Laszlavik y cols. (1995).

Los ácidos p-hidroxibenzoico (Gráfico 4.50) y protocatéquico (Gráfico 4.51) y su respectivo aldehído (Gráfico 4.52) evolucionan de forma fluctuante con máximos y mínimos muy pronunciados pero sin una tendencia clara.

En el Gráfico 4.53 de evolución de la p-vainillina se observa un pequeño incremento durante la estancia en bodega, que podría deberse a la cesión por parte de la madera (Puech, 1987). En botella, se estabiliza en el caso de la añada de 1993 destacando una mayor cantidad en los vinos procedentes de roble francés, que concuerda con las observaciones de cata realizadas para estos vinos en las que se apuntaba un aroma más

intenso a vainilla en la maduración con esta clase de roble. El resto de las cosechas presentan un incremento durante su estancia en botella, que podría deberse a la transformación de ácido vainílico a su aldehído correspondiente, reacción muy favorecida por el ambiente reductor que se establece en el vino almacenado en botellas.

En la evolución de 1994, el ácido siríngico (Gráfico 4.54) tiene una tendencia ligeramente ascendente, en concordancia con el pequeño descenso que experimenta el siringaldehído (Gráfico 4.55) (aunque con muchas fluctuaciones), que indicaría la presencia de fenómenos de oxidación-reducción. Este último presenta un incremento el primer mes de crianza que ha sugerido la presencia de fenómenos de cesión de siringaldehído de la madera de roble al vino (Laszlavik y cols., 1995; Puech, 1987) y que finaliza con una mayor concentración para los alojados en roble francés.

En todo caso, y para los vinos de la primera cosecha en estudio, se aprecia en la mayoría de los ácidos y aldehídos fenoles una concentración superior en los caldos que permanecieron en roble francés, en concordancia con los mayores aumentos en no flavonoides encontrados por Aiken y Noble (1984b) para este tipo de madera.

Los aromas, en su conjunto, se mantienen relativamente estables durante el envejecimiento, coincidiendo con lo obtenido para muchos de ellos en los estudios de Herrera y cols.(1993).

Cabe destacar la variación acusada que experimentan estos compuestos en los últimos meses de añejamiento en los vinos de 1993. Asimismo, estas muestras presentan un descenso del 2-feniletanol (Gráfico 4.56) durante los primeros meses de estancia en barrica hasta alcanzar los valores obtenidos en el 94 y manteniéndose estable a partir de los cinco meses con una mayor concentración en roble francés. Puesto que el acetato de

2-etilfenol (Gráfico 4.57) se mantiene constante a lo largo del tiempo, cabe suponer que el descenso de su alcohol, ya comentado, no provenga de éste, sino que sea producto de la evaporación de volátiles.

Asimismo, los alcoholes isoamílico y amílico, (Gráficos 4.58 y 4.59, respectivamente) experimentan un ligero descenso a lo largo de todo el envejecimiento, que también puede ser producto de la evaporación de aromas. En todo caso, se ha obtenido tanto un incremento como una caída en distintos volátiles del vino a causa de la evaporación a través de la madera (Yoshizawa y cols., 1981).

Por otra parte, el acetato de etilo (Gráfico 4.60), el más abundante de los acetatos del vino, sufre un incremento pequeño que aportará sabores desagradables al vino. Por tanto, se podría afirmar que la formación de ésteres durante el envejecimiento es lenta y con una producción baja en estos compuestos (Ribéreau-Gayon y Peynaud, 1936). No se observa este aumento en los restantes acetatos, los cuales se mantienen estables, indicando que la formación de éstos se ve únicamente favorecida en el caso del acetato de etilo (Ruiz, 1994).

4.2.4. Estudio estadístico de los parámetros físico-químicos.

Se ha realizado los análisis discriminantes y de regresión de cada uno de los cuatro grupos de resultados físico-químicos (parámetros tradicionales, relativos al color, fenoles y aromas) respecto al tiempo de envejecimiento del vino. También se ha aplicado el estudio de discriminante a estas cuatro agrupaciones de parámetros respecto al tipo de depósito de almacenamiento utilizado, esto es, roble francés, roble americano y acero

inoxidable.

El análisis discriminante de los resultados físico-químicos relativos al color respecto al tiempo de envejecimiento del vino dio lugar a una serie de ecuaciones canónicas en las que antocianos polímeros, índice de edad, antocianos monómeros y tonalidad son las variables que mejor discriminan con un 82,3% de casos reclasificados en su grupo de partida (Gráfico 4.61). La mayor contribución (Tabla 4.42), con diferencia, la muestran los antocianos polímeros, por lo que cabe pensar que son éstos y no los monómeros los que proporcionan una caracterización más precisa de la edad cronológica del vino añejado.

Parámetro	Contribución
Antocianos polímeros	63,23
Índice de edad	22,30
Antocianos monómeros	15,41
Tonalidad	14,54

Tabla 4.42

Este mismo estudio estadístico para los restantes grupos de determinaciones, reveló que los parámetros tradicionales, fenoles y aromas no contribuyen claramente a la diferenciación de vinos respecto a su tiempo de crianza. Todo ello implica que los parámetros relacionados con el color son los que sufren una evolución más acusada, presentando mayores cambios a lo largo del envejecimiento del vino.

Los estudios de regresión múltiple aplicados a estos datos, presentan nuevamente una buena correlación de los análisis de color con el tiempo transcurrido, como ya han obtenido previamente Cruz y cols. (1996) para vinos portugueses. Así, la curva de regresión obtenida engloba seis parámetros con un coeficiente de correlación de $r^2 = 0,95$ (Ecuación 4.1), donde el índice de edad muestra una alta relación. A la vista de ello, podría pensarse que este parámetro plasma de forma bastante fiable y con suficiente exactitud la edad del vino, como su mismo nombre indica. Una vez más se observa la escasa relación entre los antocianos libres y el transcurso del tiempo de crianza, que está más caracterizado por el color amarillo de los taninos (T), el índice de edad (IE) y la tonalidad (TN), y por los polímeros, tanto de los antocianos polímeros (AP) como del índice de polimerización de polifenoles (PV). De acuerdo a la suma o la resta de cada parámetro en la ecuación se podría afirmar que el tiempo de envejecimiento está caracterizado por el color total, representado por la intensidad colorante (IC), menos el color amarillo formado a partir de la polimerización de polifenoles.

Install Equation Editor and double -
click here to view equation.

También
presenta un buen

coeficiente de correlación de $r^2 = 0,82$ el análisis de regresión de las determinaciones tradicionales con el tiempo de crianza (Ecuación 4.2), donde las variables correlacionadas

son el grado alcohólico (G), la acidez volátil (AV), el tanino (T), los sulfurosos total y libre (ST y SL respectivamente), los antocianos libres (AN), el hierro (Fe) y el sodio (Na). El mayor coeficiente lo presenta la acidez volátil (AV) que, con signo positivo, nos indica su aumento a medida que avanza el tiempo de envejecimiento. Le siguen el grado alcohólico (G) y los taninos (T) que disminuyen con el añejamiento como indica su contribución negativa. Por tanto, dentro de los parámetros tradicionales, el transcurso del tiempo de envejecimiento de los vinos madurados está marcado principalmente por el aumento en la acidez volátil que se debe en mayor medida a la acción del oxígeno, y por la desaparición de etanol por evaporación y oxidación, y de tanino por precipitación, hechos previamente comentados en el apartado 4.2.3.

Install Equation Editor and double-click here to view equation.

Según el análisis discriminante realizado para los cuatro grupos de parámetros físico-químicos respecto al tipo de depósito utilizado para la conservación del vino, son los aromas los que presentan una mayor contribución en la diferenciación entre acero inoxidable, roble francés y roble americano. Con un 80,8% de acierto (Gráfico 4.62), las variables discriminantes son el naftaleno, succinato de dietilo y acetato de amilo (Tabla 4.43). Aunque estas tres sustancias no son susceptibles de extraerse del roble, puede que contribuyan a la diferenciación de vinos respecto al recipiente de almacenamiento principalmente por fenómenos de evaporación y oxidación, muy diferentes según se trate de acero inoxidable que no permite ningún tipo de transferencia con el exterior a través de sus paredes, o madera que es altamente permeable al intercambio gaseoso. Así, se ha encontrado el aumento de acetato de etilo durante el envejecimiento debido a la acción del

oxígeno (Ruiz, 1994). Similar motivo sería el principal causante de la diferenciación del succinato de dietilo, aunque no se puede descartar en ningún caso la evaporación. Esta última podría ser la principal causa para el naftaleno que además tiene un derivado (el 1,1,6-trimetil-1,2-dihidronaftaleno) que se ha revelado como importante en el aroma de algunos vinos añejados (Simpson y Miller, 1983).

Atendiendo a los resultados de este estudio, cabe pensar que la diferenciación entre tipos de roble y acero inoxidable en los vinos puede estar más relacionado con la evaporación y oxidación de volátiles que con las transformaciones ocurridas por cesión de sustancias de la madera al líquido.

Parámetro	Contribución
Naftaleno	5,91
Succinato de dietilo	9,25
Acetato de amilo	8,04

Tabla 4.43

Los parámetros tradicionales presentan una influencia menos apreciable respecto al tipo de depósito, con un 73% de las muestras de vino correctamente clasificadas en su grupo de partida. En este caso, las variables discriminantes son la acidez total, índice de polifenoles totales y antocianos libres (Tabla 4.44). Mientras que los dos primeros pueden deber su carácter diferenciador a fenómenos de extracción, con distintas cantidades cedidas según la clase de madera, en los antocianos es la oxidación-polimerización la que

podría causar la discriminación.

Parámetro	Contribución
Antocianos monómeros	9,28
Acidez total	9,04
Índice polifenoles totales	9,71

Tabla 4.44

Con la intención de profundizar más en la diferenciación entre roble francés y americano, se llevó a cabo el estudio estadístico discriminante de los datos referidos a los vinos de 1993, ya que únicamente estas muestras permanecieron por separado durante todo el envejecimiento, mientras que el resto de las añadas sufrieron algún tipo de mezcla entre vinos de diferentes barricas, en el momento del embotellado.

Para los parámetros tradicionales, se obtiene que el grado alcohólico y el sulfuroso libre (Tabla 4.45) son las variables que más contribuyen a la diferenciación entre los dos tipos de roble, con un 96,9% de acierto en la clasificación de las muestras de vino de 1993 en su grupo de partida. Este resultado parece estar claramente relacionado con los fenómenos de evaporación que, como se comentó en el apartado 4.2.3. para el grado alcohólico, pueden atribuirse al distinto método de fabricación de las piezas de madera destinadas a la barrica, con cortado aserrado para el roble americano y con hendido en el caso del roble francés.

Parámetro	Contribución
Grado alcohólico	27,6
Sulfuroso libre	24,6

Tabla 4.45

Los parámetros relacionados con el color son los que menor discriminación presentan respecto a la clase de roble utilizado en el envejecimiento del vino del 93, con un 75% de casos correctamente clasificados. De ellos, el índice de edad es el que presenta una mayor contribución (Tabla 4.46), seguido de los taninos. Estas dos variables discriminantes podrían deber su hecho diferenciador tanto a fenómenos de oxidación como a distintas cantidades extraídas de compuestos coloreados, que para el caso de los taninos se comentó anteriormente en su curva de evolución (apartado 4.2.3), con una cesión superior para el roble francés que para el americano. Este resultado, obtenido también por otros autores (Henderson, 1983; Schuetz, 1986; Singleton, 1974), se relaciona con el tamaño de grano más ancho y con la madera más porosa que posee el roble francés.

Parámetro	Contribución
Índice de edad	6,47
Tanino	5,99

Tabla 4.46

La diferenciación entre roble americano y roble francés está claramente relacionada con transformaciones ocurridas en el vino por la cesión de sustancias de la

madera en el caso de los fenoles no flavonoides, para los vinos de la primera añada en estudio, con un 80,6% de acierto en el análisis estadístico realizado. De las cinco variables discriminantes expuestas en la Tabla 4.47, las cuatro últimas tienen ampliamente probada su procedencia de la madera de roble por los procesos de secado y tostado (Artajona, 1991; Chatonnet y cols., 1994c; Nishimura y cols., 1983; Swam y cols., 1993), así como su extracción para el vino en distintas cantidades según el tipo de roble utilizado en el añejamiento (Artajona, 1991; Laszlavik y cols., 1995).

Por último, el análisis estadístico discriminante para las muestras de 1993, que relaciona la clase de roble de las barricas con los aromas, presenta un porcentaje de casos correctamente clasificados en su grupo de procedencia del 91,7% , con la contribución de ocho volátiles como variables discriminantes (Tabla 4.48). De nuevo aparecen los fenómenos de evaporación y oxidación como los causantes de la diferenciación.

Parámetro	Contribución
Ácido p-cumárico	8,89
5-Hidroximetilfurfural	9,91
Ácido gálico	6,85
Vainillina	5,13
Siringaldehído	4,25

Tabla 4.47

Parámetro	Contribución
Succinato de dietilo	5,51

Acetato de amilo	6,49
Naftaleno	5,09
1-Hexanol	4,57
Butanol	5,35
Acetato de butilo	4,81
Alcohol isoamílico	4,68
Decanoato de etilo	4,38

Tabla 4.48

En consecuencia, el color del vino es el que menor diferencia experimenta por la utilización de roble francés o americano en su maduración, mientras que los parámetros más relacionados con el aspecto olfativo sufren la diferenciación más alta y, por tanto, son los que aportarán la mayor caracterización del vino madurado respecto al tipo de madera utilizado en la bodega. Este resultado hace pensar que la evaporación de volátiles del vino a través de la madera o su oxidación son los fenómenos que mayor discriminación imprimen a los vinos envejecidos con diferentes tipos de roble. Atendiendo a ello, la diferenciación estaría provocada por el distinto tamaño de poro de los robles francés y americano, de acuerdo con las observaciones realizadas por Feuillat y cols. (1994) respecto a las variaciones en la evaporación según las propiedades de la pieza de madera utilizada. También podría contribuir a la discriminación entre clases de depósitos el método de cortado de las duelas para la fabricación de la bodega, como sucede en el caso del grado alcohólico. Sin embargo, la cesión de sustancias de la madera al vino aporta la menor contribución a la diferenciación entre los robles utilizados. Este hecho se

explica por la utilización de barricas de madera con un tostado ligero, que da lugar a una escasa extracción de sustancias del roble (Artajona, 1991).

4.2.5. Evolución de atributos sensoriales durante el envejecimiento del vino.

De igual manera que se ha intentado interpretar el proceso de envejecimiento a partir de la evolución de los parámetros analíticos a través del tiempo, es importante llevar a cabo similar procedimiento para los distintos atributos sensoriales a partir de su puntuación de cata.

Color

En los vinos de la cosecha del 93 el color alcanza un máximo a los 15 meses de envejecimiento para después caer rápidamente hasta valores inferiores a los iniciales (Gráfico 4.63). Este hecho hace pensar que en esos últimos meses se produce un viraje del color rojo-intenso hacia el rojo-teja no deseable, es decir, tanto la caída de la densidad óptica a 520 nm (color rojo) como el ascenso de la correspondiente a 420 nm (color amarillo) resultan excesivos a partir de los 15 meses.

El año siguiente, aunque la puntuación de partida es mejor, producto de una mayor maceración, el color del vino no parece aguantar los nueve meses de oxidación fuerte en su conservación en barrica. Sin embargo, una vez embotellado y en ambiente reductor recupera su anterior calidad visual.

Una mayor maceración en los vinos del 95, junto con una permanencia en roble menor de nueve meses, permite que este vino evolucione de forma ascendente en todo

momento, obteniéndose las mayores puntuaciones de las tres añadas para el atributo del color.

Desde el punto de vista físico-químico, aunque la densidad óptica a 520 nm descendía para estas dos últimas cosechas, la densidad óptica a 420 nm no experimentaba un incremento tan acusado como en el vino de 1993. Esto indica la polimerización de antocianos con taninos, que transforma el color rojo-intenso en rojo-teja más estable, aunque es posible que no se estén produciendo en gran proporción las oxidaciones de fenoles a quinonas de color amarillo, que redundaría en una mejor puntuación visual. Este hecho puede explicarse por la maceración de mayor duración realizada en estos vinos, que protege en mayor medida de oxidaciones.

Gusto

El gusto en la cosecha del 93 (Gráfico 4.64) presenta una evolución similar a la encontrada en el análisis sensorial total de estos vinos. Cabe destacar que para el envejecimiento en roble francés finalizan los 21 meses de estudio con una puntuación estable y con un descenso para el de roble americano. Puesto que uno de los defectos organolépticos a destacar desde el principio en estos vinos fue la carencia de tanino suficiente, se puede pensar que la mayor cesión de estos compuestos al vino por parte del roble francés haya suplido esta carencia y haya contribuido al mantenimiento de un gusto aceptable durante un lapso de tiempo mayor que para el roble americano.

En los vinos de la añada del 94 se obtiene una alta puntuación inicial, pero seguidamente presenta un descenso del que no se recupera ni aún después del embotellado. Atendiendo a ello, se podría pensar que desde el punto de vista gustativo no

soporta una larga crianza en barrica.

El último ensayo de añejamiento parte con la mayor puntuación, por lo que se observa una relación directa entre la duración de la maceración y la calidad gustativa y, por consiguiente, entre ésta y la cantidad de tanino extraído de la uva. Aunque en principio se señala la presencia de tanino duro en los vinos del 95, lo que provoca un descenso en el análisis organoléptico del gusto, el tiempo y la permanencia en botella los suaviza alcanzando la puntuación de partida. Este hecho, puede deberse a la alta polimerización que presenta este vino durante todo el envejecimiento, que permite un alto índice de suavidad. No ocurre así en el del 94 que aunque presenta una polimerización ascendente, puede no ser suficiente para hacer desaparecer en gran medida la aspereza del tanino extraído durante la maceración y del cedido por la madera durante su largo envejecimiento.

Olor

Para el ensayo del 93, se obtiene en el Gráfico 4.65 una evolución de la cata olfativa similar a la correspondiente a la puntuación total, con una diferenciación bastante clara entre el roble francés y el americano una vez embotellados los vinos. Esta observación coincide con los resultados del estudio discriminante, previamente comentados, en los que los compuestos del aroma fueron los que mejor caracterizaron al vino respecto a su diferenciación entre los distintos tipos de depósito de almacenamiento empleados.

Los vinos de la siguiente cosecha evolucionan favorablemente mientras se encuentran en un ambiente oxidante y decaen progresivamente en ambiente reductor. En todo caso, no se alcanza, en ningún momento, la puntuación de partida.

Los vinos de la añada del 95 presentan, nuevamente, un mínimo en el olor durante los meses de estancia en bodega, para recuperar la puntuación inicial a lo largo de su conservación en botella.

Gusto-olor

Presenta una evolución similar a la del olor y la del gusto (Gráfico 4.66). Para el 93, la puntuación final es superior a la inicial, salvo para uno de los vinos añejados en bodega de roble americano. En todo caso, nuevamente se destaca con mejor puntuación el roble francés. Por consiguiente, la armonía del vino se ve mejorada con el tiempo, quizás por la extracción de tanino del roble, que le aportaría la deficiencia en este componente indicada en los comentarios de cata. Posiblemente el mayor índice de polifenoles totales obtenido para el vino en contacto con el roble francés sea una causa importante de su mejor puntuación de cata. Atendiendo a ello y puesto que el color es el atributo que provoca el descenso en la calidad total de estos vinos durante los últimos meses, es lógico pensar que el principal problema en los vinos de la cosecha de 1993 de cara a un envejecimiento es la corta duración de su maceración que no extrae los taninos necesarios que aporten cuerpo al sabor del vino y estabilización del color.

La puntuación del combinado del gusto-olor en los vinos de la añada intermedia presenta un mínimo muy acusado en bodega, para recuperarse una vez embotellado, aunque sin alcanzar en ningún momento la puntuación de partida. Este hecho podría deberse a que, aunque el índice de polifenoles totales es superior al de la cosecha anterior, se consigue un nivel de taninos y catequinas muy similar y, además, con un grado de polimerización menor, que provoca nuevamente una armonía pobre en el vino, con

comentarios de cata similares a los del 93. Por tanto, sigue pareciendo insuficiente la duración de la maceración aplicada en esa cosecha.

Como sucedía en los dos ensayos anteriores, también los vinos del 95 experimentan una caída, no tan pronunciada, en su calidad del gusto-olor durante su estancia en bodega, para, en ambiente reductor, una vez embotellados ascender hasta valores superiores a los de partida y por encima de los obtenidos para las otras cosechas. La puntuación es inferior a la del 94 durante los primeros meses del añejamiento debido a la presencia de tanino Aduro®, puesto que hay que pensar que con la mayor maceración que se ha aplicado, se ha conseguido extraer alrededor de 3/4 partes más en la cantidad de taninos y de catequinas respecto a los vinos anteriores. A medida que transcurre el tiempo este carácter astringente y amargo se va suavizando por polimerización o por precipitación como indica la curva descendente del índice de polifenoles totales más acusada que en el resto de las añadas.

4.1.6. Análisis estadístico de las características sensoriales.

Con el objeto de estudiar la influencia de los diferentes aspectos de la cata sobre las variables tiempo de envejecimiento, clase de depósito de almacenamiento y añada, se llevó a cabo el análisis estadístico discriminante de estos parámetros.

Respecto al tiempo de envejecimiento de los vinos en bodega y en botella, el estudio de discriminante revela que ninguno de los atributos sensoriales por separado contribuye de manera apreciable en la determinación del tiempo de crianza transcurrido, aunque es la puntuación del color la que más discrimina (Tabla 4.49). Por tanto, el

aspecto que más condiciona en la puntuación organoléptica de un vino a medida que avanza el tiempo de envejecimiento es el visual. Este hecho es lógico si se piensa que el atributo del color es el primero que puntúa un catador, que prejuzga el cuerpo del vino a partir de su intensidad colorante y la edad por su tonalidad (Peynaud, 1976).

Atributo Sensorial	Clasificación correcta (%)
Color	23
Olor	14
Gusto	19
Gusto-olor	12
Sensorial total	23

Tabla 4.49

Cabe recordar que esta relación entre color-tiempo se obtuvo previamente en el análisis discriminante de los parámetros físico-químicos (apartado 4.2.4.), indicando que el transcurso del tiempo de envejecimiento del vino se evidencia principalmente en las transformaciones que se producen en su color visual debidas a fenómenos de polimerización de los polifenoles.

El estudio estadístico mediante el análisis discriminante de la puntuación de cata respecto a los diferentes depósitos de almacenamiento y envejecimiento del vino (acero inoxidable, roble francés o americano) muestra que el atributo del olor es el que más

contribuye a la diferenciación entre depósitos, aunque al igual que ocurre para la variable tiempo su contribución es baja (Tabla 4.50). Este resultado implica que es la fase olfativa la que establece una mayor diferencia entre vinos añejados en diferentes maderas y que determinará, en mayor medida que los restantes aspectos del sensorial, la preferencia del roble francés sobre el americano en los vinos envejecidos.

Atributo Sensorial	Clasificación correcta (%)
Color	29
Olor	39
Gusto	31
Gusto-olor	33
Sensorial total	37

Tabla 4.50

Es importante destacar que la relación entre aromas y tipo de depósito de almacenamiento fue obtenida con anterioridad en el estudio estadístico realizado para los parámetros físico-químicos. Estas observaciones concuerdan con las obtenidas por Francis y cols. (1992) en las que mediante la cata no encuentran más diferencias significativas que las olfativas entre vinos añejados en roble francés y roble americano. También Aiken y Noble (1984a) obtiene una diferencia olfativa entre un vino madurado en acero inoxidable o en roble.

Por tanto, parece que el color es el factor determinante a la hora de establecer la duración más adecuada de envejecimiento de los vinos de la comarca Tacoronte-Acentejo, mientras que el olor es el causante de la elección del roble francés como favorito.

Por otro lado, respecto a las diferentes añadas el análisis discriminante del sensorial muestra que todos los atributos organolépticos son variables discriminantes de las ecuaciones lineales que consiguen clasificar a los casos en su grupo de partida con un 88,5% de acierto (Gráfico 4.67), siendo el color el que más contribuye (Tabla 4.51). Por tanto, y, como era de esperar, todos los aspectos de cata del vino contribuirán en gran medida en la evaluación y diferenciación de una añada, aunque es el visual el más influyente, ya que se trata de cosechas sometidas a diferentes tiempos de maceración durante la vinificación, que cambiará sobre todo las características relativas al color.

Atributo Sensorial	Contribución
Color	27,7
Olor	14,2
Gusto	14,5
Gusto-olor	13,9

Tabla 4.51

Respecto al análisis sensorial total, presenta un mayor porcentaje de discriminación el tipo de roble utilizado para el envejecimiento (Tabla 4.50) que la duración de éste (Tabla 4.49). Pero lo que verdaderamente ha influido en la puntuación de los vinos añejados ha sido la añada, que ostenta la mayor contribución con un 46,2% de acierto.

Puesto que la variable añada es la que más ha influido en la calidad total de los vinos y que, dentro de ella, la fase visual es la que presenta una mayor contribución, cabe esperar que el aumento en la duración de la maceración aplicado en cosechas sucesivas haya sido el factor principal en la optimización del proceso de envejecimiento de los vinos de la comarca Tacoronte-Acentejo.

En menor medida ha contribuido a la consecución de este objetivo la utilización de distintas clases de roble en las barricas usadas para la crianza, de manera que el roble francés parece aportar mayores mejoras en la calidad olfativa.

Por último, la menor influencia respecto a la calidad global del vino la presenta la duración del envejecimiento que afectará sobre todo al color del vino.

Por tanto, la calidad de un vino añejado no sólo depende del envejecimiento, sino que las características del vino de partida, así como la materia prima empleada en la fabricación de la barrica ejercerán una gran influencia en el bouquet final de ese vino.

4.2.7. Interrelaciones estadísticas entre los atributos sensoriales y los parámetros físico-químicos.

El estudio de regresión múltiple de los cuatro grupos de parámetros analíticos con los resultados de las puntuaciones de cada uno de los atributos sensoriales ha mostrado una escasa relación entre ellos. Aún así se pueden destacar las siguientes observaciones:

- Se obtiene una aceptable correlación entre los parámetros tradicionales y la puntuación relativa al color con un coeficiente de correlación de 0,73 donde las variables acidez volátil, acidez total, pH, tanino, antocianos monómeros, índice de polifenoles totales y potasio son las variables correlacionadas. Cabe destacar la mayor influencia de las variables relativas a la acidez y los taninos, que nos indica que el color del vino envejecido debe su característica principalmente a la estabilidad obtenida al reaccionar los antocianos con los taninos y a la acidez del medio que provocará desplazamientos en los equilibrios entre polifenoles, mientras que casi no se relaciona con los antocianos libres.

- Los parámetros analíticos del color están relacionados principalmente con el aspecto visual y el gustativo con unos coeficientes de correlación de 0,64 y 0,62 respectivamente. Entre los parámetros relacionados con la puntuación del color el índice de edad presenta una contribución muy superior respecto a las otras determinaciones, por lo que una vez más este parámetro parece adecuado para la interpretación de la evolución del aspecto visual del vino, así como para el establecimiento de su edad cronológica. Es por ello que el índice de edad no sólo es un óptimo indicador del tiempo transcurrido de envejecimiento, sino que parece un buen baremo de la calidad visual del vino añejado.

- Los ácidos y aldehídos fenoles de bajo peso molecular muestran la mayor

relación con la puntuación del color, con un coeficiente de correlación de 0,7, donde, en conjunto, tienen un papel predominante los ácidos. Presentan una interacción moderada con la calidad gustativa, con la mayor contribución por parte del hidroximetilfurfural cuyo sabor-olor es a caramelo (Guymon y Crowell, 1972). Sin embargo, y a pesar de denominarse en literatura como fenoles aromáticos, se obtiene una pobre correlación con el atributo del olor.

- Asimismo, los aromas están poco relacionados con el aspecto olfativo y más con el gusto y gusto-olor, aunque en todos los casos presenta bajas correlaciones. Estos datos están de acuerdo con los obtenidos por Ferriera y cols. (1995), en los que este tipo de compuestos no presentan un papel importante en la calidad aromática de los vinos tintos.

- Por último, el sensorial total muestra correlaciones moderadamente bajas con los cuatro grupos de parámetros analíticos, siendo las mayores para los tradicionales y los fenoles no flavonoides, mientras que los aromas son los que presentan una menor relación. Atendiendo a ello, la puntuación organoléptica aplicada a un vino dependerá principalmente de los métodos de vinificación llevados a cabo y de la extracción de componentes de la madera.

Capítulo IV

Resultados y Discusión

5. Conclusiones

5. CONCLUSIONES

Del estudio de envejecimiento de vinos tintos de la denominación de origen Tacoronte-Acentejo hasta aquí expuesto se extraen las siguientes conclusiones:

1) Los procesos de añejamiento en barrica de roble y posteriormente en botella, utilizando como materia prima los vinos tintos de la denominación de origen Tacoronte-Acentejo, producidos a partir de las cepas Listán Negro y Negramoll, y vinificados según las prácticas bodegueras de la zona, son viables industrial y organolépticamente.

Capítulo V

Conclusiones

2) La duración de la maceración durante la vinificación es el factor más influyente en la optimización organoléptica del proceso de añejamiento de estos vinos, de manera que un macerado largo de los hollejos de 7 a 12 días es el intervalo de tiempo más favorable, ya que proporciona mayor presencia y más polimerización de partida de taninos y antocianos, provocando estabilidad al color y finura gustativa al vino.

3) El vino univarietal de Negramoll no es tan adecuado para la maduración de vinos en madera de roble a pesar de partir con mejores cualidades visuales que su homólogo en la vinificación de mezcla varietal Listán Negro/Negramoll.

4) El roble francés aporta mejores cualidades organolépticas a estos vinos que el americano. En todo caso, la utilización de éste último en el envejecimiento es más adecuado para periodos cortos de unos seis meses, mientras que el roble francés puede utilizarse hasta los nueve meses aproximadamente. Sin embargo, intervalos de añejamiento en madera de entre siete y ocho meses para los dos tipos y posterior embotellado conjunto, son igualmente satisfactorios.

5) Una estancia similar de tiempo en botella a la permanecida en bodega de roble es beneficiosa, ya que mejora las cualidades organolépticas del vino.

6) Durante el envejecimiento se producen fenómenos redox que causarán principalmente un aumento en la coloración amarilla del vino por polimerización de fenoles vía etanal y un incremento en la acidez volátil del vino por oxidación de etanol, así como por formación de acetato de etilo. Estas transformaciones se producen tanto durante el contacto con la madera como con la botella. En bodega, este proceso está marcado por

Capítulo V

Conclusiones

el número de llenados de éstas y por la duración de la maceración, de manera que un mayor tiempo de uso y de macerado inducen a una menor presencia de fenómenos oxidativos.

7) La cesión de sustancias del roble al vino provocará un aumento de la acidez total del vino y en general de todos los polifenoles, que incrementarán durante los primeros meses de envejecimiento en barrica la intensidad del color del vino, por extracción de compuestos coloreados y por mayor presencia del ion flavilium al descender el pH. Luego decae ya que la extracción sólo se produce los primeros tres meses de contacto con el roble. Su dimensión dependerá del tiempo de uso y grado de tostado de las barricas y del tipo de roble utilizado en su fabricación. Así, el roble francés cede más taninos y fenoles no flavonoides que el americano, aunque, en general, disminuye la cesión a medida que aumenta el número de llenados y el grado de tostado decrece.

8) La estancia del vino en barrica de roble genera una disminución del grado alcohólico y una evaporación de compuestos que influyen en el aroma. Este fenómeno se produce durante toda la permanencia en barrica y está marcada por el método de cortado de las duelas para la fabricación de éstas, de manera que el roble francés, de corte hendido, da lugar a mayores pérdidas.

10) La edad química o cronológica del vino está caracterizada por la polimerización de polifenoles y la producción de color amarillo, mientras que la edad visual introduce la acidez como importante elemento en los equilibrios entre las formas poliméricas. El índice de edad se revela como un parámetro fiable para el pronóstico de la edad química y visual del vino envejecido.

Capítulo V

Conclusiones

11) La diferenciación entre tipos de roble está marcada por la concentración en compuestos volátiles. Así, los vinos criados en roble francés presentan una graduación alcohólica más alta y mayor cantidad de fenoles aromáticos y succinato de dietilo, portadores todos ellos de olores deseables. La mayor contribución a esta discriminación la presentan los fenómenos de evaporación, mientras que la poca extracción de sustancias por tratarse de maderas con un tostado ligero, provoca que el tiempo de uso de las barricas no sea un factor determinante en la diferenciación de vinos madurados en diferentes robles.

12) La fase visual es el atributo de cata que mejor caracteriza la evolución del vino a lo largo del envejecimiento. Por tanto, parecería que el color que percibe el ojo humano, que va tornando de matices rojo-intenso a rojo-teja, es el factor determinante en el establecimiento de la duración de envejecimiento más adecuada para los vinos de la comarca Tacoronte-Acentejo.

13) La fase olfativa establece la mayor diferenciación en la degustación de vinos de la zona estudiada atendiendo al tipo de madera utilizado en el añejamiento, determinando la preferencia del roble francés sobre el americano para el envejecimiento de éstos.

14) Todos los aspectos analíticos estudiados contribuyen a la calidad sensorial total del vino tinto añejado, aunque los parámetros tradicionales relacionados con las características generales del vino establecidas en el proceso de vinificación, así como los atribuidos a la cesión de sustancias de la madera de roble son los que producirán, en mayor medida, la diferenciación entre distintos tipos de roble y el bouquet del vino añejado, que se perciben al degustar la armonía del conjunto.

Capítulo V

Conclusiones

6. Bibliografía

6. BIBLIOGRAFÍA

Aiken J.W. y Noble A.C. (1984a) Comparison of the aroma of oak- and glass-aged wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 35, 196-9.

Aiken J.W. y Noble A.C. (1984b) Composition and Sensory Properties of Cabernet Sauvignon Wine Aged in French versus American Oak Barrels. *Vitis*, 23, 27-36.

Amerine M.A. (1950) The response of wine to aging. *Wines Vines*, 30, 19-22.

Amerine M.A., Berg H.W., Kunkee R.E., Ough C.S., Singleton V.L. y Webb A.D. (1980) Chemistry of fermentation and composition of wines. En: *Technology of Winemaking* (4th ed.), 229-232. AVI Publishing Co., Inc., Westport, CT.

Amerine M.A. y Ough C.S. (1976) Análisis de mostos y vinos. Ed. Acribia.

Bibliografía

Anónimo (1964) Identification of oak woods. U.S. Forest Ser. Res. Note FPL-039.

Artajona J. (1991) Estudio de la Caracterización de Roble según su Origen y Grado de Tostado mediante Utilización de GC y HPLC. Jornadas Técnicas Internacionales. FIRAVI 91.

Bakker J., Preston N.W. y Timberlake C.F. (1986) The Determination of Anthocyanins in Aged Red Wines: Comparison of HPLC and Spectral Methods. *Am. J. Enol. Vitic.*

Bakoyianis V., Kana K., Kalliafas A. y Koutinas A.A. (1993) Low-temperature continuous wine making by kissiris-supported biocatalyst: volatile byproducts. *J. Agric. Food. Chem.*, 41(3), 465-468.

Banwart W.L., Porter P.M., Granato T.C. y Hasset J.J. (1985) HPLC separation and wavelength area ratios of more than 50 phenolic acids and flavonoids. *J. Chem. Ecol.* 11(3), 383-395.

Bauer C. (1987) Etude des relations entre l'humidité du bois et l'attaque fongique. En "Actes du colloque Sciences et Industries du bois", 22-24 avril 1987, 205-212.

Berg H.W. y Akiyoshi (1956) Some factors involved in browning of white wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 7, 84-90.

Berthelot M. (1863) *Chimie végétale et agricole*. Tomo VI, 319.

Beverini M. y Metche M. (1990) Identification, purification and physicochemical properties of Tannase of *Aspergillus orizae*. *Sci. Alim.*, 10, 807-816.

Bisson J. (1985). Efecto de la temperatura de fermentación en el tipo y calidad de vinos blancos. *La Semana Vitivinícola*, 20, 1173-1177.

Blazer R.M. (1991) Wine evaporation from barrels. *Prac. Wine. Vineyard*, 12, 20-23.

Boeglin N., Kuzara S., Duchanois G. y Marson D. (1993) Etude du chêne de tonnellerie: perméabilité et cintrage. *Rev. Fr. Oenol.*, 144, 35-40.

Capítulo VI

Bibliografía

- Boidron J.N., Chatonnet P. y Pons M. (1988) Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins. *Connais. Vigne Vin*, 22(4), 275-294.
- Boruff C.S. y Rittschof L.A. (1959) Effects of barreling proof on the ageing of American whiskeys. *J. Agric. Food Chem.*, 7, 630-633.
- Bourzeix M. y Saquet H. (1975). Les anthocyanes du raisin et du vin. *Vignes et Vins*, n1 especial, 1-28.
- Cabaroglu T., Canbas A., Baumes R., Bayonove J.P., Lepoutre J.P. y Günata Z. (1997) *J. Food Sci.*, 62 (4), 680-683.
- Cantagrel R. y Vidal I.P. (1991) Protéger le Cognac. *Analysis Magazine*, 19(10).
- Cardell E., Darias J., Díaz M.E., González J. y Salvadores M.P. (1996) Estudio comparativo de la calidad de vinos tintos fermentados por levaduras autóctonas seleccionadas en la comarca Tacoronte-Acentejo. 1^{as} Jornadas Técnicas Vitivinícolas Canarias, 59-67.
- Cartoni G.P., Coccioli F., Pontelli L. y Quattrucci E. (1991) Separation and Identification of Free Phenolic Acids in Wines by High-Performance Liquid Chromatography. *J. Chrom.*, 537, 93-99.
- Casp A. y López M.L. (1989) Alcoholes superiores en vinificación en tinto: variedades Forcayot y Monastrell. *Alimentaria*, Octubre 89/87, 87-91.
- Casp A., López M.L. y Romero M.P. (1991) Variaciones en el contenido de ésteres del vino tinto. *Alimentación, equipos y tecnología*. Diciembre, 99-102.
- Chatonnet P. (1991) Incidences du bois de chêne sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins- Applications technologiques. Thèse de D.E.R., Université de Bordeaux II, n12, 224 p.
- Chatonnet P. (1992) Origines et traitements des bois en tonnellerie. Incidence de l'origine et du mode de séchage sur la composition et la qualité des bois de chênes en tonnellerie. In "Le bois et la qualité des vins et des eaux-de-vie", numero spécial de *J.Int. Sci. Vigne Vin*, 39-49.
- Chatonnet P. (1993a) Influence des conditions d'élevage et de sulfitage des vins rouges en barriques sur leur teneur en acide acétique et en ethyl-phenols.

Bibliografia

J.Int.Sci.Vigne Vin, 27, 277-298.

Chatonnet P. (1993b) Fenoli volatili: influenze organolettiche e metodi di prevenzione. *Vignevini* 20(7-8), 26-34.

Chatonnet P. (1993c) Le séchage et la maturation des bois en tonellerie. In "La barrique et le vin: Maîtrise scientifique d'un savoir-faire traditionnel. Ed. Seguin-Moreau & Cie, Cognac, 28-41.

Chatonnet P., Boidron J.N. y Dubourdiou D. (1994a) Nature et Evolution de la Microflore du Bois de Chêne au Cours de son Séchage et de son Vieillissement a L'Air Libre. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 28(3), 185-201.

Chatonnet P., Boidron J.N., Dubourdiou D. y Pons M. (1994b) Evolution des Composés Polyphénoliques du Bois de Chêne au Cours de son Séchage. Premiers Résultats. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 28(4), 337-357.

Chatonnet P., Boidron J.N., Dubourdiou D. y Pons M. (1994c) Evolution de Certains Composés Volatils du Bois de Chêne au Cours de son Séchage. Premiers Résultats. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 28(4), 359-380.

Chatonnet P., Boidron J.N. y Pons M. (1989) Incidence du Traitement Thermique du Bois de Chêne sur sa Composition Chimique. 20 Partie: Evolution de Certaines Composés en Fonction du Intensité de Brûlage. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 23(4), 223-250.

Chatonnet P., Boidron J.N. y Pons M. (1990) Élevage des vins rouges en fûts de chêne: Évolution de certains composés volatils et leur impact aromatique. *Sci. Aliments.*, 10, 565-587.

Chatonnet P., Dubourdiou D. y Boidron J.N. Incidence des Conditions de Fermentation et Delevage des Vins Blancs Secs en Barriques sur leur Composition en Substances Cedees par le Bois de Chêne.

Chatonnet P., Dubourdiou D., Boidron J.N. y Lavigne V. (1993) Synthesis of volatile phenols by *Saccharomyces cerevisiae* in wine. *J.Sci.Food Agric.*, 62, 191-202.

Clemens S. (1985) Determining fine wine characteristics. *Pract. Winery*, 6, 70-74.

Capítulo VI

Bibliografía

Clifford D.R., Faulkner J.K., Walker R.L. y Woodcock D. (1969) Metabolism of cinnamic acid by *Aspergillus niger*. *Phytochem.*, 8, 549-552.

Cordier B. (1987) Fabrication des barriques. In "le bois et le qualité des vins et des eaux-de-vie", N1 especial, *Conn. Vigne Vin*, 61-81.

Cordonnier R. (1953). *Ann. Technol. Agric.*, 1, 1.

Cruz M., Sarabia A., Symington C., Santamaría F. e Iniguez M. (1996) Analysis of ageing and typification of vintage ports by partial least squares and soft independent modeling class analogy. *Analyst* 121(8), 1009-1013.

Dallas C. y Laureano O. (1994) Effects of pH, sulphur dioxide, alcohol content, temperature and storage time on colour composition of a young Portuguese red table wine. *J. Sci. Food Agric.* 65(4), 477-485.

Delgado T., Gómez-Cordovés C. y Villarroya B. (1990) Relationships between Phenolic Compounds of Low Molecular Weight as Indicators of the Aging Conditions and Quality of Brandies. *Am. J. Enol. Vitic.*, 41(4).

Diario de Avisos (1996) Especial Vinos de Canarias. Sábado 30 de noviembre, 2-3.

Dickinson D. y Gawler J.H. (1956) The chemical constituents of victoria plums: chrysanthemins, acid and pectin contents. *J. Sci. Food Agric.*, 7, 699.

Dubois P. (1983) Volatile phenols in wines. En: *Flavour of Distilled Beverages*, 110-119. Ellis Horwood, Chichester, UK.

Dubois P. (1989) Apports du Fût de Chêne neuf a l'Arôme des Vins. *Technique*, N1120.

Dupuy P. (1960). Le métabolisme de l'acide tartrique. *Ann. Tech. Agric.*, 2, pag. 139.

Estación Enológica de Castilla y León (Valladolid). Estudio de la Evolución de los Vinos en Madera de la Variedad Tinto del País.

Bibliografía

Etievant P. (1981) Volatile Phenol Determination in Wine. *J. Agric. Food Chem.*, 29, 65-67.

Expansión (1997) n1 3400, 12.

Ferreira V., Fernández P., Pena C., Escudero A. y Cacho J.F. (1995) Investigation on the role played by fermentation esters in the aroma of young Spanish wines by multivariate analysis. *J. Sci. Food Agric.* 67(3), 251-259.

Ferré L. y Michel A. (1947) *C.R. Acad. Agric.*, 33, 239.

Feuillat F., Perrin JR. y Keller R. (1994) Simulation Expérimentale de "L'Interface Tonneau": Mesure des Cinétiques D'Impregnation du Liquide dans le Bois et D'Evaporation de Surface. *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 28(3), 227-245.

Feuillat M. (1987) L'evlage des vins blancs de Bourgogne. *Connaiss. Vigne Vin. Special Issue*, 123-41.

Francis I.L., Sefton M.A. y Williams P.J. (1992) A Study by Sensory Descriptive Análisis of the Effects of Oak Origin, Seasoning and Heating on the Aromas of Oak Model Wine Extracts. *Am. J. Enol. Vitic.*, 43(1).

García Barceló J. (1976) Metodología de análisis de vinos y derivados. Sepsa, Villafranca del Penedés.

García Barceló J. (1990) Técnicas analíticas para vinos. GAB.

García Fernandez M.J. (1995) Estudio de la evolución temporal de los caracteres madurativos de las cepas Listán Negro, Listán Blanco y Negramol. Dpto. Ingeniería Química y T.F., Universidad de La Laguna. Trabajo de licenciatura.

Gerber N.N. (1979) Volatile substances from actinomycetes: their role in the odor pollution of water. *CRC critical reviews in Microbiology*, 191-214.

Glories Y. (1978) Recherches sur la matière colorante des vins rouges. Thesis, Université de Bordeaux.

Glories Y. (1984) La couleur des vins rouges. IIème partie. Mesure, origine et interpretation. *Connaiss. Vigne Vin* 18, 253.

Capítulo VI

Bibliografía

Glories Y. (1987) Les phénomènes oxydatifs liés à la conservation sous bois. En: Le bois et la qualité des vins et des eaux de vie. Ed. G. Guimberteau. Connaiss. Vigne Vin, Bordeaux.

Gómez E., Laencina J. y Martínez A. (1994) Vinification effects on changes in volatile compounds of wine. *J. Food Sci.* 59(2), 406-409.

González E., Sotés V., Guerra J.M., Armas R., Hernández M.A., Savoie J.L. y Martínez C. (1996) Encepamiento de las islas Canarias. 1^{as} Jornadas Técnicas Vitivinícolas Canarias, 76-83.

González L.A., Díaz F., Pomar M. y Arriaga E. (1994) Caracterización de los compuestos olorosos del aroma d vinos de Tenerife mediante la técnica sensorial del "sniffing". *Alimentaria*, 253, 53-56.

González L.A., García M.J. y Pomar M. (1995) Estudio evolutivo de algunos parámetros físico-químicos de la cepa Listán Negro en la comarca Tacoronte-Acentejo. Dpto. Ingeniería Química y T.F., Universidad de La Laguna. Informe técnico.

González L.A., Pomar M., García M.J. y Savoie J. (1996a) Efecto de la altura y la conducción de la viña en la evolución de la cepa Listán Negro durante la maduración. 1^{as} Jornadas Técnicas Vitivinícolas Canarias, 2-7.

González L.A., Pomar M., García M.J. y Vidarte E. (1996b) Determinación analítica de la fecha de la vendimia. Estudio evolutivo de parámetros físico-químicos de importancia enológica e industrial de las cepas Listán Negro, Listán Blanco y Negramoll. Dpto. Ingeniería Química y T.F., Universidad de La Laguna. Informe técnico.

Grando M.S., Vessini G., Nicolini G. y Mattivi F. (1993) Selective use of wine yeast strains having different volatile phenols production. *Vitis*, 32, 43-50.

Günata Y.Z., Bayonove C.L., Baumes R.L. y Cordonnier R.E. (1985) The aroma of grape. I. Extraction and determination of free and glycosidically bound fraction of some grape aroma components. *J. Chrom.*, 331, 83-90.

Günther C. y Mosandl A. (1987) Chirospezifische Analyse natürlicher Aromastoffe: 3-Methyl-4-octanolid"Quercus-Whiskylactone"Z. Lebensm. Unters.

Bibliografía

Forsch., 185, 1-4.

Gutierrez Y., Rivas J.C. y Santos C. (1992) Comparación de Vinos Tintos según su Composición en Antocianos Mono y Diglucósidos. *Alimentaria* 92/27.

Guymon J.F. (1972) Influence of warehouse temperatures on the aging of California brandy. *Wines & Vines*, 54(1), 36-38.

Guymon J.F. y Crowell E.A. (1968) Separation of vainillin, syringaldehyde, and other aromatic compounds in the extracts of french and american oak woods by brandy and aqueous solutions. *Qual. Plant. Mater. Veg.*, 16, 320-333.

Guymon J.F. y Crowell E.A. (1970) Brandy aging, some comparisons of american and french oak cooperage. *Wines & Vines*, 51(1), 23-25.

Guymon J.F. y Crowell E.A. (1972) GC-separated components derived from french and american oaks. *Am. J. Enol. Vitic.*, 23, 114-120.

Guymon J.F., Tolbert N.E. y Amerine M.A. (1943) Studies with brandy. I. pH. *Food Research*, 8, 224-230.

Hamelle G. (1965). *Extrait sec des vins et des moûts de raisins*. Thèse Doct. Pharm., Montpellier.

Hankerson F.P. (1947). *The cooperage handbook*. Chemical publishing company, New York.

Hebrero E., Santos Buelga C. y Rivas Gonzalo J.C. (1988) High performance liquid chromatography-Diode array spectroscopy identification of anthocyanins of vitis vinifera variety Tempranillo. *Am. J. Enol. Vitic.*, 39, 227-233.

Henderson C.E. (1983) Jr. *Cooperage lignin* M.S. Thesis, University of California, Davis.

Hennig K. y Burkhardt R. (1962) Chromatographische Trennung von eichenholzauszügen und deren nachweis in weinbranden. *Weinberg Keller*, 9, 223-231.

Herrera P., González C. y Escudero J.A. (1993) Reunión del grupo de trabajo de experimentación en viticultura y enología. Santiago de Compostela.

Capítulo VI

Bibliografía

Hervé du Penhoat C.L.M., Michon V.M. F., Peng S., Viriot C., Scalbert A. y Gage D. (1991). Structural elucidation of new dimeric ellagitanins from *Quercus robur* L., Roburin A-E. J. Chem. Soc. Perkin trans., 1 (7), 1653-1660.

Hetherington N. (1987) Rapid Determination of Phenols in Whiskies. Int. Lab./News Ed. (Aplication Note).

Hillis W.E. (1984) High temperature and chemical effects on wood stability. Wood Sci. Technol., 18, 281-293.

Humphries J.C., Jane T.M. y Sefton M.A. (1992) The influence of yeast fermentation on volatile oak extractives. Austral. Grapegrower Winemaker, 343, 17-18.

INDO (1983a) Catastro vitícola y vinícola 1982. Provincia de S/C de Tenerife. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.

INDO (1983b) Catastro vitícola y vinícola 1982. Provincia de Las Palmas. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.

Jaulmes P. y Hamelle G. (1956). Mises au point. Chim. Anal., 40 serie, Masson, Paris y (1963) Trav. Soc. Pharm., Montpellier, 23, 243.

Jindra J.A. y Gallander J.F. (1987) Effect of American and French Oak Barrels on the Phenolic Composition and Sensory Quality of Seyval Blanc Wines. Am. J. Enol. Vitic., 38 (2).

Johnston T. y Morris J. (1997) HPLC Analysis of Cabernet Sauvignon and Noble wine pigment Fractions. J. Food Sci., 62 (4), 684-687.

Joseph E. y Marché M. (1972) Contribution à l'étude du vieillissement du cognac. Conn. Vigne Vin, 6 (3), 273-330.

Junta de Castilla y León. Influencia de la Madera en el Proceso de Crianza de los Vinos. Estación Enológica de Castilla y León.

Jurd L. (1967) Tetrahedron Letters, 23, 1057.

Jurd L. (1969) Am. J. Enol. Vitic., 20, 191.

Bibliografía

Kaminski E., Stawicki S. y Wasowicz E. (1974) Volatile flavor compounds produced by molds of *Aspergillus*, *Penicillium* and *Fungi imperfecti*. Applied Microbiology, 27(6), 1001-1004.

Kantz K. y Singleton V.L. (1991) Isolation and Determination of Polymeric Polyphenols in Wines using Sephadex LH-20. Am. J. Enol. Vitic., 42(4).

Kantz K. y Singleton V.L. (1991) Isolation and Determination of Polymeric Polyphenols using Sephadex LH-20 and Analysis of Grape Tissue Extracts. Am. J. Enol. Vitic., 42(4).

Keller R. (1987) Différentes variétés de chêne et leur repartition dans le monde. In: Les Bois et le Qualité des Vins et des Eaux-de-vie. Ed. G. Guimberteau, 1-38. Univ. Bordeaux II.

Kersten P., Tien M., Kalyanaraman y Kirk T.K. (1985). The ligninase of *Phanerochaete chrysosporium* generates cation radical from methoxybenzenes. J. Biol. Chem., 260(5) 2609-2612.

Kirk T.L. y Farrel R.L. (1987). Enzymatic "combustion": the microbial degradation of lignin. Ann. Rev. Microbiol., 41, 465-505.

Kliewer M.H. y Torres R.E. (1972). Effect of controlled day and night temperatures on grapes coloration. Am. J. Enol. Vitic., 23(2), 71-77.

Kliewer W.M. y Schultz H.B. (1973). Effect of sprinkler cooling of grape-vines on fruit growth and composition. Am. J. Enol. Vitic., 24(1), 17-26.

Klumpers J., Scalbert A. y Janin G. (1994). Ellagitanins in european oak wood: polymerization during wood ageing. Phytochem., 36(5), 1492-1522.

Koenigs J.W. (1974) Hydrogen peroxyde and iron: a proposed system for decomposition of wood by brown-rot basidiomycetes. Wood and Fiber Sci, 6(1), 66-80.

Kramling T.E. y Singleton V.L. (1969) An Estimate of the Nonflavonoid Phenols in Wines. Am. J. Enol. Vitic., 20(2).

Kratzl K., Kissier W., Gratzl J. y Silbernagel H. (1959) Der β -guajacyläther des guajacylglycerins, seine umwandlung in coniferaldehyde und verschiedene andere

Capítulo VI

Bibliografía

aryl-propan derivate. Monatsch.Chem., 90, 771-782.

Larignon Ph., Roulland C., Vidal J.P. y Cantagrel R. (1994) Etude de la maturation en Charentes des bois de tonnellerie. Rapport d'étude de la Station Viticole du Bureau National Interprofessionnel du Cognac, 21p.

La Gaceta de Canarias (1996) Suplemento "El Vino y el Queso". Sábado 30 de noviembre, 7.

Laszlavik M., Gal L., Misik S. y Erdei L. (1995) Phenolic Compounds in two Hungarian Red Wines Matured in Q. Robur and Q. Petrea Barrels. HPLC Analysis and Diode Array Detection. Am. J. Enol. Vitic., 46(1).

Liebmann A.J. y Scherl B. (1949) Changes in whiskey while maturing. Ind. Eng. Chem., 41, 534-543.

Liu S.O. y Davis C.R. (1994) Analysis of wine carbohydrates using capillary gas liquid chromatography. Am. J. Enol. Vitic., 45, 229-234.

Maeglin R.R. y Quirk J.T. (1984) Tissue proportions and cell dimensions for red and white oak groups. Can. J. For. Res., 14, 101-106.

Maga J.A. (1985) Flavor contribution of wood in alcoholic beverages. En: Progress in Flavour Research, 1984. Ed. J. Adda, 409-416. Elsevier, Amsterdam.

Maga J.A. (1989a) Formation and extraction of cis and trans β -methyl- γ -octalactone from *Quercus alba*. In "Distilled beverages flavour: recent developments". Pigott J.R. and Paterson A. Ed., Chichester Ellis Hortwood Pub., 171-176.

Maga J.A. (1989b) The contribution of wood of the flavour of alcoholic beverages. Food Rev. Int., 5, 39-99.

Magnac J-L. (1995) L'élevage en Barriques: pour quoi faire?. Viti, 103.

Marché M. y Joseph E. (1975) Etude théorique sur le cognac, sa composition et son vieillissement naturel en fût de chêne. Rev.Fr.OEnol., 57, 1-106.

Bibliografía

- Marco J., Artajona J., Larrechi M.S. y Rius F.X. (1994) Relationship between geographical origin and chemical composition of wood for oak barrels. *Am. J. Enol. Vitic.*, 45, 192-200.
- Mareca Cortés I. (1983) Origen, composición y evolución del vino. Ed. Alhambra.
- Margueri G., Tonon D. y Trepin P. (1980) Modification of composition of wine polyphenol compounds during rapid ageing. *Vini Ital.*, 22(125), 77-82.
- Markman C.L.W. (1974) Studies on phenolic content of oaks used for wine barrels. M.S. Thesis, University of California, Davis.
- Marsal F. y Sarre S. (1987) Étude par chromatographie en phase gazeuse de substances volatiles issues du bois de chêne. *Connaiss. Vigne Vin*, 21, 71-80.
- Martín J., Díaz E., Pérez D. y Pérez G. (1996) Contribución a la tipicación físico-química de los vinos tintos de la comarca Tacoronte-Acentejo. 1^{as} Jornadas Técnicas Vitivinícolas Canarias, 35-42.
- Mason G., Moutounet M. y Puech J.L. (1995) Ellagitannin Content of Oak Wood as a Function of Species and of Sampling Position in the Tree. *Am. J. Enol. Vitic.*, 46(2).
- Mazza G. (1995) Anthocyanins in grapes and grape products. *Critical Reviews in Food Sciences and Nutrition* 35(4), 341-371.
- Métodos de análisis comunitarios aplicables en el sector del vino (1991). A. Madrid Vicente, Eds.
- Métodos oficiales de análisis. Tomo II: vinos (1986). Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación.
- 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. *Am. J. Enol. Vitic.*, 43(4).
- Moutounet M., Mazauric J.P., Saint Pierre B., Micaleff J.P. y Sarris J. (1993) Causes et conséquences de microdéformations des barriques au cours de l'élevage des vins. En: "Aquisitions récentes sur le bois de chêne destiné à

Capítulo VI

Bibliografía

l'élevage des vins et des eaux-de-vie". SITEVI Montpellier, 23 novembre 1993.

Moutounet M., Rabier P., Puech J-L., Verette E. y Barillene J.M. (1989) Analysis by HPLC of extractable substances in oak wood. *Sci. Aliment.*, 9, 35-51.

Moyer K. y Temperli A. (1963). *Arch. Mikrobiol.*, 46, 321-328.

Nagel C.W., Baranowski E.S. y Baranowski J.D. (1982) Condensation reactions of flavonoids. En: *Proceedings of the University of California, Davis, Grape and Centennial Symposium*. Ed. A.D. Webb, 235-239. University of California, Davis.

Nagel C.W. y Wulf L.W. (1979) Changes in the Anthocyanins, Flavonoids and Hydroxycinnamic Acid Esters during Fermentation and Aging of Merlot. *Am. J. Enol. Vitic.*, 30(2).

Nelson N.D. (1975) Extractives produced during heartwood formation in relation to amounts of parenchima in *Juglans nigra* y *Quercus rubra*. *Can. J. For. Res.*, 5, 291-301.

Niketic-Aleksic G.K. y Hrazdina G. (1972) Quantitative analysis of the anthocyanin content in grape juices and wines. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 5, 163.

Nioncel C. (1996) Fûts: que vaut le chêne étranger? *Viti*, 215, 32-40.

Nishimura K., Ohnishi M., Masuda M., Koga K, y Matsuyama R. (1983) Reactions of wood components during maturation. En: *Flavour of Distilled Beverages*. Ed. J.R. Piggott., 241-255. Ellis Horwood, Chichester.

Nivas N. y Glories Y. (1993) Sistema de Secado de Madera de Roble para Tonelería. *Vitivinicultura*, 5-6.

Nykänen L., Nykänen I. y Moring M. (1984) Aroma compounds dissolved from oak chips by alcohol. En: *Progress in flavour research*. Ed. J. Adda, 339-346. Elsevier, Amsterdam.

Nykänen L. y Suomalainen H. (1983) *Handbuch der aroma forschung*. Aroma of beer, wine and distilled alcoholic beverages, pag. 413. Akademie-Verlag,

Bibliografía

Berlin.

Odier E., Rolando C. y Monties B. (1982). Catabolisme d'un dimère de type lignine le guaiacylglycérol- β -conifénil éther par Pseudomonas cepacia 122. Bull. Liaison groupe polyphénols, 11, 226-232.

Okuda T., Yoshida T. y Hatano T. (1989) Ellagitannins as active constituents of medicinal plants. Planta Medica, 55, 117-234.

Okuda T., Yoshida T. y Hatano T. (1993) Classification of oligomeric hydrolysable tanins and specificity of their occurrence in plants. Phytochem., 32, 507-521.

Onishi M., Guymon J.F. y Crowell E.A. (1977) Changes in some volatile constituents of brandy during aging. Am. J. Enol. Vitic., 28, 192-198.

Oszmianski J., Ramos T. y Bourzeix M. (1988) Fractionation of Phenolic Compounds in Red Wines. Am. J. Enol. Vitic., 39(3).

Otsuka K., Sato K. y Yamashita T. (1980) Structure of a precursor of β -methyl- γ -octalactone, an aging flavor compound of distilled liquors. J. Ferm. Technol., 58, 395-398.

Otsuka K., Zenibayashi Y., Itoh M. y Totsuka A. (1974) Presence and significance of two diastereomers of β -methyl- γ -octalactone in aged distilled liquors. Agric. Biol. Chem., 38, 485-490.

Ough C.S., Guymon J.F. y Crowell E.A. (1966). J. Food Sci., 31, 620-625.

Pasteur L. (1873). Etudes sur le vin, pag. 49.

Paul B.H. (1960) How growth affects quality in hardwood lumber. Southern Lumberman, 201(2512), 31-2.

Paulin-Desormeaux M.M. y Ott H. (1875) Dessèchement du bois. En "Nouveau manuel complet du tonnelier et du jaugeage". Ed. Maigne W., Librairie Difage Pub., 17-26.

Pearl I.A. (1967) The Chemistry of lignin, pag. 339. Marcel Dekker, New York.

Capítulo VI

Bibliografía

Peng S., Scalbert A. y Monties B. (1991) Insoluble ellagitanins in *Castanea sativa* and *Quercus petraea* woods. *Phytochem.*, 30(3), 775-778.

Peterson R.G. (1976) Formation of reduced pressure in barrels during wine aging. *Am. J. Enol. Vitic.*, 27, 80-81.

Peynaud E. (1936) *Ann. Ferment.*, 2, 367.

Peynaud E. (1937) *Ann. Ferment.*, 3, 242 y 310.

Peynaud E. (1989) *Enología práctica*. Ed. Mundi-Prensa.

Philip J.M. (1989) Cask quality and warehouse conditions. En: *The Science and Technology of Whiskeys*. Eds. J.R. Piggott, R. Sharp, y R.E.B. Duncan, 264-294. Longmans, UK.

Pinho P.G., Bertrand A. y Alvarez P. (1994) Wine characterization by multivariate statistical analysis of the sensory and chemical data. *Dev. Food Sci.*, 35, 249-258.

Pocock K.F., Strauss C.R. y Somers T.C. (1984) Ellagic acid deposition in white wines after bottling, a wood-derived instability. *Austral Grapegrower Winemaker*, 244, 87.

Pomar M. (1993) Caracterización de los vinos tintos de la comarca Tacoronte-Acentejo. Dpto. Ingeniería Química y T.F., Universidad de La Laguna. Trabajo de Licenciatura.

Pomar M., González L.A. y Díaz F. (1994) Analytic characteristics of red wine from the Canary Islands (SPAIN). *J. Int. Sci. Vigne Vin*, 28(2), 173-179.

Pontallier P. (1981) Recherches sur le conditions d'élevage des vins rouges. Rôle des phénomènes oxydatifs. Thèse docting. Université Bordeaux II.

Pontallier P. (1987) Pratiques actuelles de l'élevage en barrique des grands vins rouges. N1 especial *Connaiss. Vigne et Vin*, "Le bois et la qualité des vins et des eaux-de-vie", 143-149.

Pontallier P., Salagoity-Auguste M-H. y Ribéreau-Gayon P. (1982) Intervention

Bibliografía

du bois de chêne dans l'évolution des vins rouges élevés en barrique. *Connaiss. Vigne Vin*, 16, 45-61.

Poux Ch. y Aubert S. (1969). Corrélation entre la constitution en composés phénoliques des vins, la température de vinification et les caractéristiques générales de l'année. *Ann. Technol. Agric. (INRA)*, 17(4), 299-313.

Preston N.W. y Timberlake C.F. (1981) Separation of anthocyanin chalcones by high performance liquid chromatography. *J. Chrom.*, 214, 222-228.

Puech J-L. (1978) Vieillesse des eaux-de-vie en fûts de chêne. Extraction de la lignine et de ses produits de dégradation. Thèse n°2087, Université Paul Sabatier de Toulouse, 68p.

Puech J-L. (1981) Extraction and evolution of lignin products in armagnac matured in oak. *Am. J. Enol. Vitic.*, 32, 111-114.

Puech J-L. (1984) Characteristics of oak wood and biochemical aspects of armagnac aging. *Am. J. Enol. Vitic.*, 35, 77-81.

Puech J-L. (1987) Extraction of phenolic compounds from oak wood in model solutions and evolution of aromatic aldehydes in wines aged in oak barrels. *Am. J. Enol. Vitic.*, 38(3), 236-238.

Puech J-L., Jouret C. y Goffinet B. (1985) Evolution des composés phénoliques du bois de chêne au cours du vieillissement de l'Armagnac. *Sci. Aliment.*, 5, 379-391.

Puech J-L. y Moutounet M. (1988) Liquid chromatographic determination of scopoletin in hydroalcoholic extract of oak wood and in matured distilled alcoholic beverages. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 71, 512-14.

Puech J-L. y Moutounet M. (1992) Phenolic Compounds in an Ethanol-Water Extract of Oak Wood and in a Brandy. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 251, 350-352.

Puech J-L., Rabier P. y Moutounet M. (1990) Principles of preparation and chemical composition of commercial oak wood extracts. En: *Flavors and off-flavors '89*. Ed. G. Charalambous, 159-168. *Proc. 6th Intern. Flavor Conf.*, Crete.

Capítulo VI

Bibliografía

Puisais J. (1982). Appréciation analytique et sensorielle de la qualité des vins. Bulletin de l'OIV, 614.

Quinn M.K. y Singleton V.L. (1985) Isolation and identification of ellagitannins from white oak wood and an estimate of their roles in wines. Am. J. Enol. Vitic., 36, 148-155.

Ramey D.D. y Ough C.S. (1980) Volatile ester hydrolysis or formation during storage of model solutions and wines. J. Agric. Food Chem., 26, 928-934.

Rapp A. y Versini G. (1996) Volatile phenolic compounds of wine. Deutsche-Lebensmittel-Rundschau, 92(2), 42-48.

Reazin G.H. (1981) Chemical mechanisms of whiskey maturation. Am. J. Enol. Vitic., 32, 283-9.

Reazin G.H. (1983) Chemical analysis of whiskey maturation. En: Flavour of distilled beverages. Ed. Piggott J.R., 225-240.

Reid K.J., Swam J.S. y Gutteridge C.S. (1993) Assessment of Scotch whiskey quality by pyrolysis-mass spectroscopy and the subsequent correlation of quality with the oakwood cask. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 25, 49-62.

Reyes A., Martín M.B., Batista E., Martínez O., Darias J., Díaz C., Díaz E. y Pérez J.P. (1996) Estudio comparativo de diferentes métodos analíticos para la determinación de tres parámetros de interés enológico: grado alcohólico, acidez volátil y dióxido de azufre libre y total. 1^{as} Jornadas Técnicas Vitivinícolas Canarias, 19-24.

Ribéreau-Gayon J. (1932). Ann. Falsif. Fraudes, 25, 339.

Ribéreau-Gayon J. (1933) Contribution à l'étude des oxydations et des réductions dans les vins. Applications à l'étude du vieillissement et des casses. Ed. Delmas. Bordeaux.

Ribéreau-Gayon J., Peynaud E. (1936) Bull. Soc. Chim., 3, 2325.

Ribéreau-Gayon J., Peynaud E., Ribéreau-Gayon P. y Sudraud P. (1976) Traité d'oenologie. Sciences et techniques du vin. Tome III: Vinifications.

Bibliografía

Transformations du vin. Ed. Dunod S.A.

Ribéreau-Gayon J., Peynaud E., Sudraud P. y Ribéreau-Gayon P. (1980) Tratado de enología. Ciencias y técnicas del vino. Tomo I: Análisis y control de los vinos. Ed. Hemisferio sur.

Ribéreau-Gayon P. (1959) Recherches sur les anthocyanes des végétaux. Paris: Librairie Générale de l'Enseignement.

Ribéreau-Gayon P. (1971) Les aromes des vins et des eaux-de vie leur formation et leur evolution. Bull de l'OIV, 483, 428-466.

Ribéreau-Gayon P. (1973) Interprétation chimique de la couleur des vins rouges. Vitis, 12, 119-142.

Ribéreau-Gayon P. (1974) The chemistry of wine making. Ed. A.D. Webb, American Chemical Soc., Washington.

Ribéreau-Gayon P. (1975) La macération dans la vinification en rouge traditionnelle. Vini d'Italia, 17(94), 27-30.

Ribéreau-Gayon P., Boidron J.N. y Terrier A. (1975). Aroma of Muscat Grape Varieties. Journal Agricole Food Chem., 23 (6), 1042-1047.

Ribéreau-Gayon P. y Glories Y. (1971) C.R. Acad. Sci, 273D, 2369.

Ribéreau-Gayon P., Pontallier P. y Glories Y. (1983) Some interpretations of colour changes in young red wines during their conservation. J. Sci. Food Agric., 34, 305-316.

Ribéreau-Gayon P. y Stonestreet E. (1965) Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. Bull. Soc. Chim. Fr., 9, 2649.

Rieger T. (1993) Chips, staves, shaves, and other oak alternatives to traditional barrel use. Viney. Wine Mgmt., 19(4), 35-40.

Rivas-Gonzalo J.C., Gutierrez Y., Hebrero E. y Santos-Buelga C. (1992) Comparison of Methods for the Determination of Anthocyanins in Red Wines. Am. J. Enol. Vitic., 43(2).

Capítulo VI

Bibliografía

Roggero J.C., Coen S., Larice J.L. (1986) Etude comparative de la composition anthocyanique des cépages. Essai de classification. Bull. Liaison Gr. Polyph., 13, 380.

Roggero J-P., Coen S., Archier P. (1990) Wine Phenolics: Optimization of HPLC Analysis. J. Liq. Chrom., 13(13).

Rous C. y Alderson B. (1983) Phenolic extraction curves for white wine aged in French and American oak barrels. Am. J. Enol. Vitic., 34, 211-15.

Rowell R. (Ed) (1984) The chemistry of solid wood. Adv. Chem. Ser. ACS, 207, 1-614.

Ruiz Hernández M. (1989) Sobre el roble y las barricas en la técnica del vino. Viticultura/Enología profesional, 4, 45-51.

Ruiz Hernández M. (1991) Vinificación en tinto. Ed. Madrid Vicente.

Ruiz Hernández M. (1994) Crianza y envejecimiento del vino tinto. Ed. Madrid Vicente.

Ruiz Hernández M. (1996) La calidad de los vinos tintos bajo la perspectiva polifenólica. La Semana Vitivinícola, 2.582, 339-343.

Salagoity-Auguste M.H., Tricard H.C. y Sudraud P. Dosage simultané des aldéhydes aromatiques et des coumarines par chromatographic liquide haute performance. Application aux vin et eaux-de-vie vieillis en fût de chêne. J.Chrom., 392, 379-387.

Salvadores M.P. (1991) Tesis Doctoral. Dpto. Microbiología y Biología Celular. Universidad de La Laguna.

Scalbert A., Monties B., Dupouey J.L. y Becker M. (1986) Polyphenols extractibles du bois de chêne: variabilité interspecific, interindividuelle et effet de la duraminisation. Bull. Liaison Group Polyphenols, 13, 617-619.

Schmidt C.J., Whitten B.K. and Nicholas D.D. (1981) A proposed role for oxalic acid in non-enzimatic wood decay by brown-rot fungi. In "Proceeding of the annual meeting of american wood preservers association", 77, 157-164.

Bibliografía

Schroeter L.C. (1966). Sulfur dioxide applications in food, beverages and pharmaceuticals. Pergamon Press, New York.

Schuetz R.C. (1986) Humidity effects on evaporation and penetration in american and french white oak and its ethanol extract, pp. 54 .M.S. Research Report. University of California, Davis.

Seeber R., Leardi R., Serra A.D. y Versini G. (1991) Multivariate data analysis in classification of musts and wines of the same variety according to vintage year. J. Agric. Food Chem., 39 (10), 1764-1769.

Sefton M.A., Francis I.L., Williams P.J. (1990) Volatile norisoprenoid compounds as constituents of oak woods used in wine and spirit maturation. J. Agric. Food Chem., 38, 2045-9.

Sefton M.A., Francis I.L., Pocock K.F. y Williams P.J. (1993a) The influence of natural seasoning on the concentration of eugenol, vanillin and cis and trans β -metil- γ -octalactone extracted from french and american oakwood. Sci.Alim., 13(4), 629-644.

Sefton M.A., Francis I.L., Pocock K.F. y Williams P.J. (1993b) Influence of seasoning on the sensory characteristics and composition of oak extracts. In "Proceeding of the International Oak Symposium", Ed. Neel D. and Young A. , 1-2 June, San Francisco State University.

Seo A. y Morr C.V. (1984) Improved high-performance liquid chromatography analysis of phenolic acids and isoflavonoids from soybean protein products. J. Agric. Food Chem., 32, 530-533.

Simpson R.F. y Miller G.C. (1983) Aroma composition of aged Riesling wine. Vitis, 22(1), 51-63.

Sims C.A. y Bates R.P. (1994) Effects of skin fermentation time on the phenols, anthocyanins, ellagic acid sediment, and sensory characteristics of a red *Vitis rotundifolia* wine. Am. J. Enol. Vitic., 45, 56-61.

Singleton V.L. (1966). The total phenolic content of grape berries during the maturation of several varieties. Am. J. Enol. and Viticult., 17(2), 126-134.

Capítulo VI

Bibliografía

Singleton V.L. (1972) Some aspects of the wooden containers in wine maturation. En "Third Enological Symposium", Cape town, South-Africa, 6-10 March 1972.

Singleton V.L. (1974) Some aspects of the wooden containers as a factor in wine maturation. *Adv. Chem. Ser. (ACS)*, 137, 254-277.

Singleton V.L. (1981) Using wooden cooperage in the winery today. En "Proceeding of the 13th Pennsylvania Wine Conference", Pennsylvania State University Pa., 9-18.

Singleton V.L. (1982) Grape and wine phenolics: background and prospects. En: *Proceedings of the University of California, Davis, Grape and Wine Centennial Symposium*, 215-227. University of California Press, Davis.

Singleton V.L. (1995) Maturaton of wines and spirits: comparison, facts, and hypotheses. *Am. J. Enol. Vitic.*, 46(1), 98-115.

Singleton V.L. y Draper D.E. (1961) Wood chips and wine treatment; the nature of aqueous alcohol extracts. *Am. J. Enol. Vitic.*, 12, 152-158.

Singleton V.L. y Esau P. (1969) Phenolic substances in grape and wine, and their significance, pp. 282. Academic Press, New York.

Singleton V.L., Marsh G.L. y Coven M. (1966) Identification of ellagic acid as a precipitate from loganberry wine. *J. Agric. Food Chem.*, 14, 5-8.

Singleton V.L. y Noble A.C. (1976) Wine flavor and phenolic substances. En: *Phenolic, Sulfur and Nitrogen Compounds in Food Flavors*. Ed. G. Charalambous and I. Katz. *ACS Symp. Ser.*, 26, 47-69.

Singleton V.L. y Ough C.S. (1962) Complexity of flavor and blending of wines. *J. Food Sci.*, 27, 189-196.

Singleton V.L. y Ross Jr. (1965). *Am. J. Enol. Vitic.*, 16, 144-158.

Singleton V.L., Sullivan A.R. y Kramer C. (1971) An analysis of wine to indicate aging in wood or treatment with wood chips or tannic acid. *Am. J. Enol. Vitic.*, 22, 161-166.

Bibliografía

Singleton V.L. y Trousdale E.K. (1983) White wine phenolics: varietal and processing differences as shown by HPLC. *Am. J. Enol. Vitic.*, 34, 27-34.

Singleton V.L. y Trousdale E.K. (1992) Anthocyanin-Tannin Interactions Explaining Differences in Polymeric Phenols between White and Red Wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 43(1).

Skurikhin I.M. (1966) Vliyanie spirtuoznosti, temperatury, pH i vozrasta bochki na sozrevanie kon`yachnykh spirtov. *Vinodel Vinograd. SSSR*, 26(6), 10-15.

Skurikhin I.M. y Efimov B.N. (1959) Izmenenie sostava drevesiny duba pri obrabotke kislotami, shchelochami ili spirtom. *Byull. Nauch. Tekh. Inform. Inst. Vinodel. Vinograd. Magarach.*, (5-7), 49-52.

Skurikhin I.M. y Efimov B.N. (1972). Aldéhydes aromatiques et alcools des alcools de Cognac. *Bases Bioch. de la prod. du Cognac*, 147-156, Moscou, Ed. "Naouka".

Sobremesa (1996) N1139, 11-15.

Somers T.C. (1966) Wine tannins-isolation of condensed flavonoid pigments by gel-filtration. *Nature*, 209, 368-370.

Somers T.C. (1968) Pigment profiles of grapes and of wines. *Vitis*, 7, 303-320.

Somers T.C. (1971) The polymeric nature of wine pigments. *Phytochemistry*, 10, 2175-2186.

Somers T.C. (1983) Influence of Conservation Time on the Physico-Chemical and Organoleptic Characteristics of Wines. *Food Technology in Australia*, 35 (1), January 1983.

Somers T.C. y Evans M.E. (1974) Wine quality: correlations with colour density and anthocyanin equilibria in a group of young red wines. *J. Sci. Food Agric.*, 25, 1369-1379.

Somers T.C. y Evans M.E. (1977) Spectral evaluation of young red wines: anthocyanins equilibria, total phenolics, free and molecular SO₂, "chemical age". *J. Sci. Food Agric.*, 28, 279.

Capítulo VI

Bibliografía

Swain T. y Hillis E. (1959) The phenolic constituents of *Prunus domestica*. J. Sci. Food Agric., 10, 63.

Swam J.S., Reid K.J.G., Howie D. y Howlet S.P. (1993). A study of the effects of air and kiln drying of cooperage oakwood. En "Elaboration et connaissance des spiritueux". Ed. Cantagrel R., Pub. Lavoisier, Paris, 557-561.

Taransaud J. (1976). Le livre de la tonnellerie. La roue à livres diffusion Pub., Paris.

Thorngate J.H. y Singleton V.L. (1994) Reactions of monomeric and polymeric flavan-3-ols with monomeric pigment in model wine solutions. Am. J. Enol. Vitic., 45(6), 349-352.

Tienda P. e Hidalgo J. (1990) Clarificación de mostos. Vitivinicultura, 1990-7, 34-43.

Timberlake C.F. y Bridle P. (1976) Interactions between anthocyanins, phenolic compounds, and acetaldehyde and their significance in red wines. Am. J. Enol. Vitic., 27, 97-105.

Tryon C.R., Edwards P.A. y Chisholm M.G. (1988) Determination of the Phenolic Content of some French-American Hybrid White Wines Using Ultraviolet Spectroscopy. Am. J. Enol. Vitic., 39(1).

Tulyathan V., Boulton R.B. y Singleton V.L. (1989) Oxygen uptake by gallic acid as a model for similar reactions in wines. J. Agric. Food Chem., 37, 844-849.

Usseglio-Tomasset L. (1970). Vini Ital., 12, 97-120.

Venter W.P. y Baumgarten G.F. (1987) Influence of relative humidity and temperature on the chemical composition of brandy during maturation. Proc. 8th Intern. Enol. Symp., Cape Town, 1-13.

Villaron M., López H., López C. y Quesada J. (1991) The influence of oak on the furanic aldehyde contents of distillates subjected to aging. J. Liq. Chrom., 14(19), 3615-3621.

Bibliografía

- Vino y Gastronomía. Julio/Agosto 1997, n1 140.
- Viriot C., Scalbert A., Hervé du Penhoat C.L.M. y Moutounet M. (1994) Ellagitannins in woods of sessile oak and sweet chestnut. Dimerization and hydrolysis during wood ageing. *Phytochem.*, 36(5), 1253-1260.
- Viriot C., Scalbert A., Lapiere C. y Moutounet M. (1993) Ellagitannins and lignins in aging of spirits in oak barrels. *J. Agric. Food Chem.*, 41, 1872-1879.
- Vivas N. (1993) Le séchage naturel du bois de chêne destiné à la fabrication des barriques. DEMPTOS Ed., St Caprais de Bordeaux, pp. 95.
- Vivas N., Bourgeois G., Glories Y. y Vitry C. (1995) Sur l'identification par spectrométrie de masse des produits formés par autoxydation de l'acide linoléique en milieu hydroalcoolique. *Sci. Aliments.*, 15, 49-58.
- Vivas N. y Glories Y. (1993) Les phénomènes d'oxydoreduction liés à l'élevage en barrique des vins rouges: aspects technologiques. *Rev. Fr. Oenol.*, 142, 33-38.
- Vivas N. y Glories Y. (1996) Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging. *Am. J. Enol. Vitic.*, 47(1), 103-107.
- Vivas N., Glories Y., Doneche B. y Gueho E. (1991) Observations sur la microflore du bois de chêne *Quercus* sp. au cours de son séchage naturel. *Ann. Sci. Nat. Bot.*, 11, 149-153.
- Vivas N., Lonvaud A. y Glories Y. (1995) Observations concerning the increase of volatile acidity in red wines whilst ageing in barrels. *J. Sci. Tec. Tonnellerie*, 1, 81-122.
- Watson B.T. (1975) Anthocyanin tannin interactions during red table wine aging. Thesis, M.S., Food Science, Univ. of California, Davis, Ca.
- Wildenradt H.L. y Singleton V.L. (1974) The production of aldehydes as a result of oxidation of polyphenolic compounds and its relation to wine aging. *Am. J. Enol. Vitic.*, 25, 119-126.
- Wilker K.L. y Gallander J.F. (1988) Comparison of Seyval blanc wine aged in barrels and stainless steel tanks with oak chips. *Am. J. Enol. Vitic.*, 39(1), 38-43.

Wilker K.L. y Gallander J.F. (1989) Comparison of Seyval blanc wine aged with air and kiln dried american oak. *Am. J. Enol. Vitic.*, 40(3), 224-226.

Williams A.A., Rogers C. y Noble A.C. (1984) Characterization of flavour in alcoholic beverages. En: *Proc. Alko Symp. Flavour Research Alcoholic Bevs.* L. Nykanen y P. Lehtonen (Eds.) 235-253.

Woodring P.J., Edwards P.A. y Chisholm M.G. (1990) HPLC Determination of Non-flavonoid Phenols in Vidal Blanc Wine Using Electrochemical Detection. *J. Agric. Food Chem.*, 38.

Yoshizawa K., Momose H. y Hasuo T. (1981) Studies on aging of whiskey. I. Substances evaporated through barrel during aging of whiskey. *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, 55, 1063-1068.

Anexo



Parámetro/Meses	Uds	0	1	3	6	9	12	15	18	21
<i>Densidad</i>	g/l	991	991	991	991	991	991	991	991	991
<i>Grado alcohólico</i>	% vol.	12,87	12,71	12,69	12,62	12,66	12,68	12,63	12,62	12,59

<i>Acidez volátil</i>	g/l*	0,384	0,375	0,423	0,468	0,513	0,552	0,558	0,515	0,564
<i>Acidez total</i>	g/l**	4,35	4,91	5,08	4,94	5,10	5,06	4,95	5,16	5,00
<i>pH</i>		3,59	3,47	3,46	3,51	3,46	3,48	3,42	3,58	3,54
<i>Sulfuroso total</i>	mg/l	22	24	24	25	22	19	24	21	20
<i>Sulfuroso libre</i>	mg/l	16	9	10	8	6	6	8	8	7
<i>Tanino</i>	g/l	1,28	1,61	1,64	1,58	1,53	1,50	1,45	1,66	1,28
<i>IPT</i>		33,6	33,6	32,4	34,1	33,0	32,9	32,6	32,2	32,8
<i>IPP</i>	%	72,3	70,2	71,1	65,7	64,2	56,8	95,1	80,6	78,7
<i>DO 420 nm</i>		0,342	0,370	0,396	0,396	0,414	0,400	0,420	0,416	0,418
<i>DO 520 nm</i>		0,577	0,641	0,628	0,574	0,575	0,539	0,550	0,522	0,525
<i>DO 620 nm</i>			0,103	0,111	0,110	0,115	0,109	0,107	0,110	0,098
<i>Intensidad colorante</i>		4,59	5,06	5,12	4,85	4,94	4,69	4,85	4,69	4,71
<i>Tonalidad</i>		0,231	0,265	0,228	0,176	0,160	0,138	0,130	0,106	0,107
<i>Índice edad</i>		0,592	0,577	0,630	0,690	0,719	0,743	0,763	0,797	0,796
<i>Antocianos libres</i>	mg/l	358	237	138	142	119	88	78	74	52
<i>Antocianos polímeros</i>	%	11	14,4	25,2	31	36,9	50,2	55,8	62,9	74,1
<i>Catequinas</i>	g/l	0,928	0,814	0,723	0,713	0,745	0,869	0,648	1,279	0,522
<i>Ácido tartárico</i>	g/l	1,85	0,96	1,11	1,19	0,94	0,70	0,97	0,88	1,44
<i>Sodio</i>	mg/l	53,8	58,2	99,1	84,9	99,6	106	63,5	93,1	90,0
<i>Potasio</i>	g/l	1,14	1,00	1,06	1,10	1,04	0,74	0,83	0,89	0,89
<i>Hierro</i>	mg/l	2,77	2,65	3,40	2,69	3,79	2,65	2,79	2,89	3,21

Tabla 4.1. Resultados analíticos de parámetros tradicionales durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1993 en la bodega de roble francés Allier n1 15. Muestras en bodega: 0, 1, 3 y 6 meses. Muestras en botella: 9, 12, 15, 18 y 21 meses.

* Expresado en g de ácido acético/l.

** Expresado en g de ácido tartárico/l.

IPT: índice de polifenoles totales.

IPP: índice de polimerización de polifenoles.

DO: densidad óptica.

Parámetro/Meses	Uds.	0	1	3	6	9	12	15	18	21
<i>Densidad</i>	g/l	991	991	991	991	991	991	991	991	991
<i>Grado alcohólico</i>	% vol.	12,87	12,70	12,64	12,61	12,59	12,60	12,55	12,60	12,58
<i>Acidez volátil</i>	g/l*	0,384	0,384	0,429	0,441	0,534	0,564	0,504	0,521	0,495
<i>Acidez total</i>	g/l**	4,35	4,91	4,97	5,04	5,08	5,04	4,97	5,04	5,03
<i>pH</i>		3,59	3,47	3,56	3,54	3,50	3,42	3,41	3,57	3,53
<i>Sulfuroso total</i>	mg/l	22	26	23	24	26	25	22	22	21
<i>Sulfuroso libre</i>	mg/l	16	13	10	8	7	7	8	9	7
<i>Tanino</i>	g/l	1,28	1,32	1,62	1,38	1,44	1,43	1,51	1,65	1,02
<i>IPT</i>		33,6	33,0	33,4	32,6	31,7	31,4	31,5	30,9	30,4
<i>IPP</i>	%	72,3	76,9	76,4	69,8	67,6	63,4	73,1	65,5	71,5
<i>DO 420 nm</i>		0,342	0,374	0,380	0,380	0,391	0,403	0,399	0,416	0,404
<i>DO 520 nm</i>		0,577	0,647	0,610	0,553	0,558	0,559	0,532	0,537	0,517
<i>DO 620 nm</i>			0,092	0,103	0,104	0,106	0,111	0,105	0,103	0,096
<i>Intensidad colorante</i>		4,59	5,10	4,95	4,66	4,74	4,81	4,66	4,76	4,60
<i>Tonalidad</i>		0,231	0,265	0,228	0,176	0,160	0,138	0,130	0,106	0,107
<i>Índice edad</i>		0,592	0,577	0,623	0,686	0,700	0,722	0,750	0,774	0,780
<i>Antocianos libres</i>	mg/l	358	246	133	153	135	103	87	66	72
<i>Antocianos polímeros</i>	%	11	16,1	25,1	29,4	39,4	45,1	53,9	59,6	77,8
<i>Catequinas</i>	g/l	0,928	0,787	0,644	0,723	1,116	0,841	0,646	0,817	1,126
<i>Ácido tartárico</i>	g/l	1,85	1,32	0,93	1,13	1,36	0,97	1,07	1,37	1,50
<i>Sodio</i>	mg/l	53,8	56,2	109	95,2	61,6	112	82,1	79,4	84,0
<i>Potasio</i>	g/l	1,14	0,91	1,07	1,11	1,05	0,77	0,92	0,94	0,91
<i>Hierro</i>	mg/l	2,77	2,69	2,72	2,86	2,82	2,52	2,68	2,69	3,12

Tabla 4.2. Resultados analíticos de parámetros tradicionales durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1993 en la barrica de roble americano n1 26. Muestras en barrica: 0, 1, 3 y 6 meses. Muestras en botella: 9, 12, 15, 18 y 21 meses.

* Expresado en g de ácido acético/l.

** Expresado en g de ácido tartárico/l.

IPT: índice de polifenoles totales.

IPP: índice de polimerización de polifenoles.

DO: densidad óptica.

Parámetro/Meses	Uds.	0	1	3	6	9	12	15	18	21
<i>Densidad</i>	g/l	991	991	991	991	991	991	991	991	991
<i>Grado alcohólico</i>	% vol.	12,87	12,55	12,57	12,56	12,56	12,54	12,59	12,60	12,57
<i>Acidez volátil</i>	g/l*	0,384	0,392	0,423	0,456	0,573	0,537	0,534	0,518	0,516
<i>Acidez total</i>	g/l**	4,35	5,03	5,00	5,04	5,12	5,10	4,97	5,12	5,00
<i>pH</i>		3,59	3,43	3,42	3,55	3,50	3,53	3,53	3,55	3,54
<i>Sulfuroso total</i>	mg/l	22	23	20	16	26	19	22	23	22
<i>Sulfuroso libre</i>	mg/l	16	9	10	10	8	8	9	8	7
<i>Tanino</i>	g/l	1,28	1,46	1,47	1,39	1,37	1,51	1,62	1,69	1,14
<i>IPT</i>		33,6	31,1	33,0	32,0	31,5	31,0	30,8	31,1	31,4
<i>IPP</i>	%	72,3	61,8	63,4	60,1	66,7	67,2	65,2	68,3	79,0
<i>DO 420 nm</i>		0,342	0,357	0,398	0,379	0,408	0,388	0,390	0,412	0,402
<i>DO 520 nm</i>		0,577	0,606	0,625	0,549	0,571	0,536	0,519	0,533	0,517
<i>DO 620 nm</i>			0,094	0,108	0,102	0,111	0,105	0,098	0,111	0,095
<i>Intensidad colorante</i>		4,59	4,81	5,11	4,64	4,90	4,62	4,54	4,72	4,59
<i>Tonalidad</i>		0,231	0,265	0,228	0,176	0,160	0,138	0,130	0,106	0,107
<i>Índice edad</i>		0,592	0,588	0,637	0,689	0,715	0,724	0,752	0,774	0,778
<i>Antocianos libres</i>	mg/l	358	204	143	160	130	112	89	64	58
<i>Antocianos polímeros</i>	%	11	17,9	26,7	32,4	41,8	39,6	46,5	61,5	71
<i>Catequinas</i>	g/l	0,928	0,609	0,691	0,785	0,930	0,923	0,663	0,827	0,574
<i>Ácido tartárico</i>	g/l	1,85	1,07	1,14	1,08	1,25	1,23	1,01	1,39	1,45
<i>Sodio</i>	mg/l	53,8	135,7	106,4	106,4	69,1	106,2	106,6	60,8	94,1
<i>Potasio</i>	g/l	1,14	1,11	1,04	1,12	1,05	0,75	0,88	1,02	0,93
<i>Hierro</i>	mg/l	2,77	2,59	2,69	2,71	2,74	2,74	2,74	2,74	3,12

Tabla 4.3. Resultados analíticos de parámetros tradicionales durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1993 en la bodega de roble americano n.º 31. Muestras en bodega: 0, 1, 3 y 6 meses. Muestras en botella: 9, 12, 15, 18 y 21 meses.

* Expresado en g de ácido acético/l.

** Expresado en g de ácido tartárico/l.

IPT: índice de polifenoles totales.

IPP: índice de polimerización de polifenoles.

DO: densidad óptica.

Parámetro/Meses	Uds.	0	1	3	6	9	12	15	18	21
<i>Densidad</i>	g/l	991	991	991	991	991	991	991	991	991
<i>Grado alcohólico</i>	% vol.	12,87	12,69	12,72	12,70	12,65	12,68	12,65	12,65	12,62
<i>Acidez volátil</i>	g/l*	0,384	0,368	0,405	0,482	0,513	0,513	0,471	0,534	0,516
<i>Acidez total</i>	g/l**	4,35	4,84	4,91	5,10	5,10	5,06	4,88	4,97	5,03
<i>pH</i>		3,59	3,49	3,55	3,53	3,49	3,52	3,52	3,55	3,51
<i>Sulfuroso total</i>	mg/l	22	24	24	32	34	36	29	29	22
<i>Sulfuroso libre</i>	mg/l	16	11	10	9	8	8	9	8	7
<i>Tanino</i>	g/l	1,28	1,58	1,64	1,49	1,30	1,51	1,59	1,64	1,31
<i>IPT</i>		33,6	32,8	33,7	32,5	32,1	31,6	31,7	31,5	30,1
<i>IPP</i>	%	72,3	60,4	70,5	63,5	75,6	53,6	70,5	67,4	73,2
<i>DO 420 nm</i>		0,342	0,373	0,395	0,389	0,386	0,383	0,398	0,397	0,403
<i>DO 520 nm</i>		0,577	0,618	0,621	0,559	0,535	0,515	0,518	0,504	0,502
<i>DO 620 nm</i>			0,101	0,110	0,105	0,099	0,097	0,095	0,096	0,095
<i>Intensidad colorante</i>		4,59	4,95	5,08	4,74	4,60	4,49	4,58	4,50	4,52
<i>Tonalidad</i>		0,23	0,24	0,22	0,17	0,15	0,13	0,12	0,11	0,10
<i>Índice edad</i>		0,592	0,604	0,636	0,695	0,721	0,743	0,768	0,787	0,802
<i>Antocianos libres</i>	mg/l	358	194	134	158	107	114	92	73	54
<i>Antocianos polímeros</i>	%	11	20,1	27,6	30,5	35,7	43	48,3	62,4	62,1
<i>Catequinas</i>	g/l	0,928	0,621	0,587	0,661	0,921	0,831	0,695	0,720	1,264
<i>Ácido tartárico</i>	g/l	1,85	0,52	0,89	1,10	1,04	1,22	1,31	0,91	1,38
<i>Sodio</i>	mg/l	54	106	118	105	70	107	75	65	86
<i>Potasio</i>	g/l	1,14	1,11	1,04	1,11	1,08	0,75	0,91	1,05	0,89
<i>Hierro</i>	mg/l	2,77	2,28	2,90	2,72	2,96	2,96	2,83	2,83	2,83

Tabla 4.4. Resultados analíticos de parámetros tradicionales durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1993 en la bodega de roble francés Allier n1 36. Muestras en bodega: 0, 1, 3 y 6 meses. Muestras en botella: 9, 12, 15, 18 y 21 meses.

* Expresado en g de ácido acético/l.

** Expresado en g de ácido tartárico/l.

IPT: índice de polifenoles totales.

IPP: índice de polimerización de polifenoles.

DO: densidad óptica.

Parámetro/Meses	Uds.	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24
<i>Densidad</i>	g/l	991	991	991	991	991	991	991	991	991	991
<i>Grado alcohólico</i>	% vol.	12,50	12,50	12,48	12,50	12,50	12,47	12,50	12,45	12,35	12,38
<i>Acidez volátil</i>	g/l*	0,342	0,420	0,405	0,420	0,531	0,531	0,540	0,560	0,566	0,570
<i>Acidez total</i>	g/l**	4,91	5,23	5,31	5,16	5,29	5,29	5,20	5,18	5,23	5,20
<i>pH</i>		3,54	3,33	3,46	3,46	3,46	3,48	3,44	3,41	3,51	3,43
<i>Sulfuroso total</i>	mg/l	27	34	24	28	31	21	21	20	18	19
<i>Sulfuroso libre</i>	mg/l	17	19	15	13	11	5	10	8	7	8
<i>Tanino</i>	g/l	1,60	1,95	1,62	1,65	1,65	1,45	1,50	1,42	1,31	1,22
<i>IPT</i>		39,3	37,9	38,5	38,1	36,9	34,8	34,8	34,9	30,1	28,4
<i>IPP</i>	%	57,8	66,2	43,1	76,4	75,7	73,6	70,5	67,4	68,2	53
<i>DO 420 nm</i>		0,41	0,43	0,45	0,44	0,44	0,42	0,45	0,42	0,44	0,45
<i>DO 520 nm</i>		0,80	0,84	0,88	0,73	0,66	0,59	0,61	0,52	0,56	0,55
<i>DO 620 nm</i>		0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,11	0,13	0,12	0,12	0,13
<i>Intensidad colorante</i>		6,06	6,36	6,66	5,83	5,54	5,09	5,29	4,66	5,02	5,00
<i>Tonalidad</i>		0,37	0,39	0,41	0,28	0,22	0,17	0,16	0,10	0,12	0,10
<i>Índice edad</i>		0,515	0,512	0,512	0,605	0,670	0,716	0,742	0,805	0,785	0,816
<i>Antocianos libres</i>	mg/l	398	339	268	217	147	117	104	66	59	62
<i>Antocianos polímeros</i>	%	9,92	14	16,1	22,2	31,7	28,3	36,2	45,2	58,7	59
<i>Catequinas</i>	g/l	1,42	1,15	1,12	0,91	1,09	1,73	1,68	1,55	1,56	1,65
<i>Ácido tartárico</i>	g/l	1,51	1,55	1,58	1,82	1,99	1,85	1,67	1,67	1,21	1,37
<i>Sodio</i>	mg/l	123	115	97	99	92	99	91	98	100	91
<i>Potasio</i>	g/l	1,20	1,09	0,88	0,96	1,03	0,93	1,03	0,93	1,04	0,99
<i>Hierro</i>	mg/l	3,34	3,36	3,40	3,23	3,23	3,10	3,24	3,04	3,10	3,11

Tabla 4.5. Resultados analíticos de parámetros tradicionales durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1994 en la bodega de roble francés Allier n1 7. Muestras en bodega: 0, 1, 3, 6 y 9 meses. Muestras en botella: 12, 15, 18, 21 y 24 meses.

* Expresado en g de ácido acético/l.

** Expresado en g de ácido tartárico/l.

IPT: índice de polifenoles totales.

IPP: índice de polimerización de polifenoles.

DO: densidad óptica.

Parámetro/Meses	Uds.	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24
Densidad	g/l	991	991	991	991	991	991	991	991	991	991
Grado alcohólico	% vol.	12,50	12,50	12,48	12,51	12,47	12,47	12,50	12,45	12,35	12,38
Acidez volátil	g/l*	0,342	0,420	0,405	0,402	0,531	0,531	0,540	0,560	0,566	0,570
Acidez total	g/l**	4,91	5,23	5,31	5,25	5,36	5,29	5,20	5,18	5,23	5,20
pH		3,54	3,33	3,46	3,43	3,58	3,48	3,44	3,41	3,51	3,43
Sulfuroso total	mg/l	27	34	24	25	28	21	21	20	18	19
Sulfuroso libre	mg/l	17	19	15	13	11	5	10	8	7	8
Tanino	g/l	1,60	1,95	1,62	1,74	2,07	1,45	1,50	1,42	1,31	1,22
IPT		39,3	37,9	38,5	37,4	37,3	34,8	34,8	34,9	30,1	28,4
IPP	%	57,8	66,2	43,1	78,2	67,5	73,6	70,5	67,4	68,2	53
DO 420 nm		0,41	0,43	0,45	0,44	0,45	0,42	0,45	0,42	0,44	0,45
DO 520 nm		0,80	0,84	0,88	0,71	0,66	0,59	0,61	0,52	0,56	0,55
DO 620 nm		0,12	0,12	0,13	0,12	0,13	0,11	0,13	0,12	0,12	0,13
Intensidad colorante		6,06	6,36	6,66	5,75	5,53	5,09	5,29	4,66	5,02	5,00
Tonalidad		0,37	0,39	0,41	0,27	0,21	0,17	0,16	0,10	0,12	0,10
Índice edad		0,515	0,512	0,512	0,618	0,677	0,716	0,742	0,805	0,785	0,816
Antocianos libres	mg/l	398	339	268	221	151	117	104	66	59	62
Antocianos polímeros	%	9,92	14	16,1	21,8	32,5	28,3	36,2	45,2	58,7	59
Catequinas	g/l	1,42	1,15	1,12	0,98	1,29	1,73	1,68	1,55	1,56	1,65
Ácido tartárico	g/l	1,51	1,55	1,58	2,10	1,99	1,85	1,67	1,67	1,21	1,37
Sodio	mg/l	123	115	97	149	92	99	91	98	100	91
Potasio	g/l	1,20	1,09	0,88	0,97	1,04	0,93	1,03	0,93	1,04	0,99

Hierro mg/l 3,34 3,36 3,40 3,54 3,49 3,10 3,24 3,04 3,10 3,11

Tabla 4.6. Resultados analíticos de parámetros tradicionales durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1994 en la bodega de roble francés Allier n1 8. Muestras en bodega: 0, 1, 3, 6 y 9 meses. Muestras en botella: 12, 15, 18, 21 y 24 meses.

* Expresado en g de ácido acético/l.

** Expresado en g de ácido tartárico/l.

IPT: índice de polifenoles totales.

IPP: índice de polimerización de polifenoles.

DO: densidad óptica.

Parámetro/Meses	Uds.	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24
<i>Densidad</i>	g/l	991	991	991	991	991	991	991	991	991	991
<i>Grado alcohólico</i>	% vol.	12,50	12,45	12,45	12,52	12,48	12,47	12,50	12,45	12,35	12,38
<i>Acidez volátil</i>	g/l*	0,342	0,414	0,429	0,402	0,489	0,531	0,540	0,560	0,566	0,570
<i>Acidez total</i>	g/l**	4,91	5,23	5,25	5,23	5,36	5,29	5,20	5,18	5,23	5,20
<i>pH</i>		3,54	3,29	3,38	3,45	3,62	3,48	3,44	3,41	3,51	3,43
<i>Sulfuroso total</i>	mg/l	27	32	24	24	30	21	21	20	18	19
<i>Sulfuroso libre</i>	mg/l	17	17	14	13	11	5	10	8	7	8
<i>Tanino</i>	g/l	1,60	1,70	1,70	1,72	2,00	1,45	1,50	1,42	1,31	1,22
<i>IPT</i>		39,3	38,5	38,0	37,7	37,8	34,8	34,8	34,9	30,1	28,4
<i>IPP</i>	%	57,8	66,9	45,9	65,2	74,9	73,6	70,5	67,4	68,2	53
<i>DO 420 nm</i>		0,41	0,45	0,45	0,45	0,45	0,42	0,45	0,42	0,44	0,45
<i>DO 520 nm</i>		0,80	0,91	0,88	0,73	0,67	0,59	0,61	0,52	0,56	0,55
<i>DO 620 nm</i>		0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,11	0,13	0,12	0,12	0,13
<i>Intensidad colorante</i>		6,06	6,81	6,64	5,85	5,62	5,09	5,29	4,66	5,02	5,00
<i>Tonalidad</i>		0,37	0,43	0,40	0,27	0,22	0,17	0,16	0,10	0,12	0,10
<i>Índice edad</i>		0,515	0,501	0,513	0,613	0,673	0,716	0,742	0,805	0,785	0,816
<i>Antocianos libres</i>	mg/l	398	348	256	213	147	117	104	66	59	62
<i>Antocianos polímeros</i>	%	9,92	14,3	15,9	22,2	36,1	28,3	36,2	45,2	58,7	59
<i>Catequinas</i>	g/l	1,42	1,13	1,12	0,88	1,23	1,73	1,68	1,55	1,56	1,65

Ácido tartárico	g/l	1,51	1,46	1,32	2,06	2,05	1,85	1,67	1,67	1,21	1,37
Sodio	mg/l	123	113	91	119	86	99	91	98	100	91
Potasio	g/l	1,20	1,05	0,89	0,95	1,03	0,93	1,03	0,93	1,04	0,99
Hierro	mg/l	3,34	3,44	3,44	3,66	3,65	3,10	3,24	3,04	3,10	3,11

Tabla 4.7. Resultados analíticos de parámetros tradicionales durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1994 en la bodega de roble francés Allier n1 9. Muestras en bodega: 0, 1, 3, 6 y 9 meses. Muestras en botella: 12, 15, 18, 21 y 24 meses.

* Expresado en g de ácido acético/l.

** Expresado en g de ácido tartárico/l.

IPT: índice de polifenoles totales.

IPP: índice de polimerización de polifenoles.

DO: densidad óptica.

Parámetro/Meses	Uds.	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24
Densidad	g/l	991	991	991	991	991	991	991	991	991	991
Grado alcohólico	% vol.	12,50	12,45	12,45	12,44	12,44	12,47	12,50	12,45	12,35	12,38
Acidez volátil	g/l*	0,342	0,414	0,429	0,410	0,486	0,531	0,540	0,560	0,566	0,570
Acidez total	g/l**	4,91	5,23	5,25	5,27	5,31	5,29	5,20	5,18	5,23	5,20
pH		3,54	3,29	3,38	3,46	3,54	3,48	3,44	3,41	3,51	3,43
Sulfuroso total	mg/l	27	32	24	22	34	21	21	20	18	19
Sulfuroso libre	mg/l	17	17	14	13	14	5	10	8	7	8
Tanino	g/l	1,60	1,70	1,70	1,70	2,09	1,45	1,50	1,42	1,31	1,22
IPT		39,3	38,5	38,0	37,9	37,3	34,8	34,8	34,9	30,1	28,4
IPP	%	57,8	66,9	45,9	57,7	74,6	73,6	70,5	67,4	68,2	53,0
DO 420 nm		0,41	0,45	0,45	0,45	0,44	0,42	0,45	0,42	0,44	0,45
DO 520 nm		0,80	0,91	0,88	0,73	0,67	0,59	0,61	0,52	0,56	0,55
DO 620 nm		0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,11	0,13	0,12	0,12	0,13
Intensidad colorante		6,06	6,81	6,64	5,89	5,54	5,09	5,29	4,66	5,02	5,00
Tonalidad		0,37	0,43	0,40	0,27	0,22	0,17	0,16	0,10	0,12	0,10
Índice edad		0,515	0,501	0,513	0,618	0,662	0,716	0,742	0,805	0,785	0,816
Antocianos libres	mg/l	398	348	256	231	162	117	104	66	59	62

<i>Antocianos polímeros</i>	%	9,92	14,3	15,9	23,7	39,0	28,3	36,2	45,2	58,7	59
<i>Catequinas</i>	g/l	1,42	1,13	1,12	1,00	0,93	1,73	1,68	1,55	1,56	1,65
<i>Ácido tartárico</i>	g/l	1,51	1,46	1,32	1,87	1,95	1,85	1,67	1,67	1,21	1,37
<i>Sodio</i>	mg/l	123	113	91	105	106	99	91	98	100	91
<i>Potasio</i>	g/l	1,20	1,05	0,89	0,94	1,10	0,93	1,03	0,93	1,04	0,99
<i>Hierro</i>	mg/l	3,34	3,44	3,44	3,62	3,63	3,10	3,24	3,04	3,10	3,11

Tabla 4.8. Resultados analíticos de parámetros tradicionales durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1994 en la bodega de roble francés Allier n1 10. Muestras en bodega: 0, 1, 3, 6 y 9 meses. Muestras en botella: 12, 15, 18, 21 y 24 meses.

* Expresado en g de ácido acético/l.

** Expresado en g de ácido tartárico/l.

IPT: índice de polifenoles totales.

IPP: índice de polimerización de polifenoles.

DO: densidad óptica.

Parámetro/Meses	Uds.	3	6
<i>Densidad</i>	g/l	990	990
<i>Grado alcohólico</i>	% vol.	13,07	13,05
<i>Acidez volátil</i>	g/l*	0,474	0,516
<i>Acidez total</i>	g/l**	5,38	5,21
<i>pH</i>		3,32	3,45
<i>Sulfuroso total</i>	mg/l	17	15
<i>Sulfuroso libre</i>	mg/l	10	9
<i>Tanino</i>	g/l	1,28	1,17
<i>IPT</i>		34,3	33,8
<i>IPP</i>	%	76,6	62,7
<i>DO 420 nm</i>		0,49	0,49
<i>DO 520 nm</i>		0,92	0,90
<i>DO 620 nm</i>		0,15	0,15
<i>Intensidad colorante</i>		7,08	6,94
<i>Tonalidad</i>		0,41	0,39

<i>Índice edad</i>		0,532	0,541
<i>Antocianos libres</i>	mg/l	328	268
<i>Antocianos polímeros</i>	%	17,0	19,4
<i>Catequinas</i>	g/l	0,859	0,839
<i>Ácido tartárico</i>	g/l	2,48	1,39
<i>Sodio</i>	mg/l	100	126
<i>Potasio</i>	g/l	1,16	0,93
<i>Hierro</i>	mg/l	3,02	3,00

Tabla 4.9. Resultados analíticos de parámetros tradicionales durante el envejecimiento del vino univarietal (Negramoll) de la cosecha de 1994 en la barrica de roble francés Allier. Muestras en barrica: 3 y 6.

* Expresado en g de ácido acético/l.

** Expresado en g de ácido tartárico/l.

IPT: índice de polifenoles totales.

IPP: índice de polimerización de polifenoles.

DO: densidad óptica.

Parámetro/Meses	Uds.	0	3-a	3-b	6	9	12
<i>Densidad</i>	g/l	991	991	991	991	991	991
<i>Grado alcohólico</i>	% vol.	13,00	13,00	12,90	12,90	12,87	12,93
<i>Acidez volátil</i>	g/l*	0,378	0,490	0,590	0,540	0,550	0,550
<i>Acidez total</i>	g/l**	5,31	5,59	5,44	5,40	5,42	5,40
<i>pH</i>		3,37	3,54	3,49	3,45	3,47	3,43
<i>Sulfuroso total</i>	mg/l	21	32	34	20	24	23
<i>Sulfuroso libre</i>	mg/l	11	17	15	8	16	15
<i>Tanino</i>	g/l	2,55	2,65	2,63	2,58	2,59	2,60
<i>IPT</i>		48,2	45,5	45,4	44,0	42,3	42,3
<i>IPP</i>	%	74,5	76,6	78,0	75,5	74,0	71,0
<i>DO 420 nm</i>		0,51	0,48	0,48	0,55	0,51	0,51
<i>DO 520 nm</i>		0,92	0,78	0,77	0,79	0,71	0,67

<i>DO 620 nm</i>		0,16	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15
<i>Intensidad colorante</i>		7,16	6,31	6,24	6,71	6,11	5,94
<i>Tonalidad</i>		0,39	0,29	0,29	0,24	0,20	0,17
<i>Índice edad</i>		0,555	0,617	0,616	0,693	0,717	0,754
<i>Antocianos libres</i>	mg/l	355	221	228	224	198	170
<i>Antocianos polímeros</i>	%	15,3	23,4	22,0	24,5	32,2	33,4
<i>Catequinas</i>	g/l	2,69	2,58	4,65	4,60	3,34	1,45
<i>Ácido tartárico</i>	g/l	1,72	1,45	1,44	1,42	1,61	1,30
<i>Sodio</i>	mg/l	92	115	97	99	88	97
<i>Potasio</i>	g/l	1,10	1,09	0,88	0,96	1,01	0,99
<i>Hierro</i>	mg/l	4,90	4,81	4,84	4,79	4,70	4,56

Tabla 4.10. Resultados analíticos de parámetros tradicionales durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1995 en la barrica de roble francés Allier y en la de americano fino. Muestras en barrica: 0, 3-a (roble francés), 3-b (roble americano). Muestras en botella: 6, 9 y 12.

* Expresado en g de ácido acético/l.

** Expresado en g de ácido tartárico/l.

IPT: índice de polifenoles totales.

IPP: índice de polimerización de polifenoles.

DO: densidad óptica.

Parámetro*/Meses	0	3	6	9	15	18	21
<i>Acetato de etilo</i>	71,3	74,9	74,4	79,7	79,3	64,2	107,4
<i>Isobutanol</i>	436,2	429,1	397,9	436,5	430,6	422,1	422,5
<i>Butanol</i>	130,5	140,6	129,9	129,5	129,0	128,1	125,2
<i>Heptano</i>	175,7	173,6	156,3	173,8	174,7	174,0	212,3
<i>Alcohol isoamílico</i>	98,9	110,6	101,4	95,6	67,5	47,3	111,5
<i>Alcohol amílico</i>	33,9	32,7	34,1	32,1	20,2	11,8	37,0
<i>3-Hexanol</i>	0,673	0,899	0,964	0,997	0,652	0,941	1,099
<i>Acetato de n-butilo</i>	14,9	18,2	14,3	13,8	13,4	12,5	15,3

<i>3-Metilpentanol</i>	1,282	2,439	1,355	2,734	1,290	2,511	2,673
<i>1-Hexanol</i>	37,5	37,5	36,9	37,7	37,0	36,5	36,4
<i>Acetato de amilo</i>	12,4	11,5	12,0	12,4	12,6	9,3	14,7
<i>Hexanoato de etilo</i>	2,797	2,696	2,577	2,665	2,692	2,620	2,848
<i>2-Feniletanol</i>	22,4	11,4	5,8	7,5	8,9	5,4	35,2
<i>Succinato de dietilo</i>	23,0	20,6	12,6	13,0	17,1	10,7	34,2
<i>Octanoato de etilo</i>	33,8	41,7	33,8	35,0	25,7	17,7	40,4
<i>Naftaleno</i>	8,540	6,614	8,102	7,791	7,076	6,007	10,51
<i>Acetato de 2-etilfenol</i>	16,7	16,7	16,5	16,5	16,6	16,5	4,2
<i>Ácido decanoico</i>	6,787	5,721	3,974	3,964	5,786	4,006	19,75
<i>Decanoato de etilo</i>	12,8	12,6	11,4	12,7	12,7	12,7	6,4

Tabla 4.11. Resultados analíticos de aromas durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1993 en la bodega de roble francés Allier n1 15. Muestras en bodega: 0, 3 y 6 meses. Muestras en botella: 9, 15, 18 y 21 meses.

** Todos los datos en mg/l.*

Parámetro*/Meses	0	3	6	9	15	18	21
<i>Acetato de etilo</i>	71,3	81,3	74,1	74,1	74,3	66,0	80,8
<i>Isobutanol</i>	436,2	426,9	360,4	431,9	427,6	422,6	429,0
<i>Butanol</i>	130,5	146,0	131,6	129,1	129,9	129,2	129,0
<i>Heptano</i>	175,7	174,8	155,5	172,9	173,7	173,7	195,1
<i>Alcohol isoamílico</i>	98,9	107,2	107,4	91,4	74,8	68,6	62,8
<i>Alcohol amílico</i>	33,9	31,2	35,3	30,7	23,4	21,1	17,2
<i>3-Hexanol</i>	0,673	0,504	0,400	0,661	0,661	1,306	1,290
<i>Acetato de n-butilo</i>	14,9	15,5	15,5	13,3	13,0	13,2	10,0

<i>3-Metilpentanol</i>	1,282	2,231	2,604	2,761	2,334	2,587	2,528
<i>1-Hexanol</i>	37,5	38,1	38,1	38,0	37,4	36,8	27,5
<i>Acetato de amilo</i>	12,4	11,9	13,1	12,4	12,5	12,6	13,2
<i>Hexanoato de etilo</i>	2,797	2,794	2,737	2,045	1,865	2,691	1,991
<i>2-Feniletanol</i>	22,4	13,5	11,1	4,6	6,8	4,0	4,9
<i>Succinato de dietilo</i>	23,0	14,3	16,1	8,6	10,5	12,8	16,5
<i>Octanoato de etilo</i>	33,8	30,7	33,2	38,3	30,8	20,3	20,9
<i>Naftaleno</i>	8,540	9,265	7,639	8,340	7,491	7,560	6,434
<i>Acetato de 2-etilfenol</i>	16,7	16,7	16,5	12,4	11,4	16,6	8,4
<i>Ácido decanoico</i>	6,787	5,096	5,342	4,067	4,739	5,414	6,414
<i>Decanoato de etilo</i>	12,8	12,8	13,0	12,7	12,7	12,7	12,7

Tabla 4.12. Resultados analíticos de aromas durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1993 en la bodega de roble americano fino n° 26. Muestras en bodega: 0, 3 y 6 meses. Muestras en botella: 9, 15, 18 y 21 meses.

** Todos los datos en mg/l.*

Parámetro*/Meses	0	3	6	9	15	18	21
<i>Acetato de etilo</i>	71,3	78,1	71,5	73,1	79,2	68,5	80,3
<i>Isobutanol</i>	436,2	428,0	423,7	430,2	429,9	419,7	426,6
<i>Butanol</i>	130,5	143,3	135,6	129,0	130,2	130,1	96,0
<i>Heptano</i>	175,7	174,2	173,4	173,0	174,6	173,1	133,9
<i>Alcohol isoamílico</i>	98,9	108,9	91,1	90,2	67,4	101,2	64,8

<i>Alcohol amílico</i>	33,9	32,0	27,3	30,7	20,1	34,0	14,4
<i>3-Hexanol</i>	0,673	0,702	1,016	0,665	0,665	1,358	0,980
<i>Acetato de n-butilo</i>	14,9	16,9	14,4	13,3	13,4	14,6	13,2
<i>3-Metilpentanol</i>	1,282	2,335	2,535	2,754	1,294	2,673	1,894
<i>1-Hexanol</i>	37,5	37,8	37,8	38,0	37,0	37,6	27,3
<i>Acetato de amilo</i>	12,4	11,7	12,0	12,4	12,6	12,8	14,4
<i>Hexanoato de etilo</i>	2,797	2,745	1,372	1,391	2,699	2,794	2,027
<i>2-Feniletanol</i>	22,4	12,5	9,4	4,6	8,4	4,0	1,7
<i>Succinato de dietilo</i>	23,0	17,5	8,7	6,1	16,8	16,7	11,9
<i>Octanoato de etilo</i>	33,8	36,2	35,0	38,0	25,6	40,6	18,4
<i>Naftaleno</i>	8,540	7,939	7,882	8,371	6,983	9,426	7,233
<i>Acetato de 2-etilfenol</i>	16,7	16,7	8,4	8,3	16,5	16,6	10,9
<i>Ácido decanoico</i>	6,787	5,409	4,438	4,097	5,733	6,577	7,443
<i>Decanoato de etilo</i>	12,8	12,7	12,7	12,7	12,7	6,3	9,5

Tabla 4.13. Resultados analíticos de aromas durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1993 en la barrica de roble americano fino n1 31. Muestras en barrica: 0, 3 y 6 meses. Muestras en botella: 9, 15, 18 y 21 meses.

* Todos los datos en mg/l.

Parámetro ^a /Meses	0	3	6	9	15	18	21
<i>Acetato de etilo</i>	71,3	72,2	77,6	78,7	79,1	65,8	71,5
<i>Isobutanol</i>	436,2	434,4	426,0	435,4	429,5	420,5	427,9
<i>Butanol</i>	130,5	133,0	129,5	129,4	131,4	128,7	128,8
<i>Heptano</i>	175,7	175,2	169,2	173,5	174,5	172,9	173,4
<i>Alcohol isoamílico</i>	98,9	101,8	94,4	92,1	67,2	72,3	43,7
<i>Alcohol amílico</i>	33,9	33,6	31,6	30,8	20,1	22,3	14,7

<i>3-Hexanol</i>	0,673	0,730	0,745	0,672	0,762	1,284	0,623
<i>Acetato de n-butilo</i>	14,9	15,7	13,8	13,6	13,3	13,2	13,0
<i>3-Metilpentanol</i>	1,282	1,571	2,354	2,687	2,588	2,517	1,233
<i>1-Hexanol</i>	37,5	37,5	37,5	37,6	36,9	36,4	17,9
<i>Acetato de amilo</i>	12,4	12,1	11,9	11,8	12,6	12,8	6,3
<i>Hexanoato de etilo</i>	2,797	2,772	2,632	2,650	2,700	2,643	1,300
<i>2-Feniletanol</i>	22,4	19,6	7,3	7,8	8,0	5,2	3,0
<i>Succinato de dietilo</i>	23,0	22,4	17,2	18,8	16,6	14,6	14,9
<i>Octanoato de etilo</i>	33,8	35,8	34,1	34,3	25,5	19,7	18,2
<i>Naftaleno</i>	8,540	8,059	7,827	7,735	6,869	6,404	6,300
<i>Acetato de 2-etilfenol</i>	16,7	16,7	16,5	16,5	16,5	11,1	8,3
<i>Ácido decanoico</i>	6,787	6,520	2,259	1,687	5,678	6,429	6,661
<i>Decanoato de etilo</i>	12,8	12,7	12,4	12,7	12,7	4,2	6,3

Tabla 4.14. Resultados analíticos de aromas durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1993 en la bodega de roble francés Allier n1 36. Muestras en bodega: 0, 3 y 6 meses. Muestras en botella: 9, 15, 18 y 21 meses.

* Todos los datos en mg/l.

Parámetro*/Meses	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24
<i>Acetato de etilo</i>	76,7	76,3	69,3	80,7	73,1	70,4	76,0	87,8	80,5	79,1
<i>Isobutanol</i>	426,7	433,6	428,7	430,0	422,2	418,7	442,4	429,5	427,9	432,0
<i>Butanol</i>	130,7	133,5	131,1	130,6	131,9	127,2	139,0	131,9	128,4	129,4

<i>Heptano</i>	173,5	189,0	182,2	174,3	174,4	187,9	173,7	177,3	172,1	173,4
<i>Alcohol isoamílico</i>	75,6	100,4	78,2	60,2	80,5	62,6	74,3	71,4	70,9	65,4
<i>Alcohol amílico</i>	28,3	39,4	29,1	23,6	30,4	26,6	30,8	31,8	26,8	26,2
<i>3-Hexanol</i>	1,306	1,273	1,266	0,952	1,342	1,258	1,336	1,321	1,272	1,341
<i>Acetato de n-butilo</i>	13,2	13,7	12,8	13,1	13,9	12,1	15,6	15,0	14,5	15,0
<i>3-Metilpentanol</i>	2,572	2,714	2,572	2,253	1,385	2,515	2,783	2,795	2,655	2,722
<i>1-Hexanol</i>	36,7	36,9	36,2	36,6	36,8	36,0	37,6	37,6	36,8	37,4
<i>Acetato de amilo</i>	12,6	12,5	12,5	12,5	12,9	12,2	12,4	12,4	12,4	12,5
<i>Hexanoato de etilo</i>	2,691	2,675	2,614	2,671	1,344	2,590	2,735	3,079	2,673	2,769
<i>2-Feniletanol</i>	5,892	3,837	3,807	6,336	3,161	5,969	4,125	5,562	3,622	2,794
<i>Succinato de dietilo</i>	12,9	11,7	11,7	15,2	13,4	10,1	12,2	12,4	11,7	13,0
<i>Octanoato de etilo</i>	26,3	29,1	19,3	19,1	22,2	18,4	22,0	16,7	17,0	14,5
<i>Naftaleno</i>	6,186	5,543	5,136	6,223	6,916	5,502	5,339	5,262	5,310	5,080
<i>Acetato de 2-etilfenol</i>	16,6	16,4	16,4	16,6	16,5	16,4	16,7	16,5	16,5	16,6
<i>Ácido decanoico</i>	5,650	4,350	4,132	5,092	5,674	3,563	4,206	4,582	4,551	4,821
<i>Decanoato de etilo</i>	12,7	12,7	12,6	12,8	12,7	12,8	13,0	12,8	12,9	12,9

Tabla 4.15. Resultados analíticos de aromas durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1994 en la bodega de roble francés Allier n1 7. Muestras en bodega: 0, 1, 3, 6 y 9 meses. Muestras en botella: 12, 15, 18, 21 y 24 meses.

* Todos los datos en mg/l.

Parámetro*/Meses	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24
<i>Acetato de etilo</i>	76,7	69,8	69,3	70,6	70,8	70,4	76,0	87,8	80,5	79,1
<i>Isobutanol</i>	426,7	430,7	428,7	429,7	429,2	418,7	442,4	429,5	427,9	432,0
<i>Butanol</i>	130,7	132,1	130,9	130,3	130,5	127,2	139,0	131,9	128,4	129,4
<i>Heptano</i>	173,5	184,5	182,1	174,8	174,7	187,9	173,7	177,3	172,1	173,4

<i>Alcohol isoamílico</i>	75,6	72,1	78,3	54,0	54,1	62,6	74,3	71,4	70,9	65,4
<i>Alcohol amílico</i>	28,3	25,9	28,9	16,7	16,7	26,6	30,8	31,8	26,8	26,2
<i>3-Hexanol</i>	1,306	1,270	1,268	1,274	1,251	1,258	1,336	1,321	1,272	1,341
<i>Acetato de n-butilo</i>	13,2	13,4	12,8	12,8	12,8	12,1	15,6	15,0	14,5	15,0
<i>3-Metilpentanol</i>	2,572	2,559	2,559	2,555	2,552	2,515	2,783	2,795	2,655	2,722
<i>1-Hexanol</i>	36,7	36,5	36,2	36,5	36,6	36,0	37,6	37,6	36,8	37,4
<i>Acetato de amilo</i>	12,6	12,4	12,4	12,5	12,5	12,2	12,4	12,4	12,4	12,5
<i>Hexanoato de etilo</i>	2,691	2,624	2,600	2,632	2,652	2,590	2,735	3,079	2,673	2,769
<i>2-Feniletanol</i>	5,892	5,557	3,787	6,833	6,319	5,969	4,125	5,562	3,622	2,794
<i>Succinato de dietilo</i>	12,9	10,6	11,7	16,1	16,0	10,1	12,2	12,4	11,7	13,0
<i>Octanoato de etilo</i>	26,3	18,7	19,6	16,8	17,1	18,4	22,0	16,7	17,0	14,5
<i>Naftaleno</i>	6,186	5,110	5,117	5,583	5,567	5,502	5,339	5,262	5,310	5,080
<i>Acetato de 2-etilfenol</i>	16,6	16,5	16,4	16,6	16,6	16,4	16,7	16,5	16,5	16,6
<i>Ácido decanoico</i>	5,650	3,662	4,135	5,249	5,225	3,563	4,206	4,582	4,551	4,821
<i>Decanoato de etilo</i>	12,7	12,7	12,6	12,8	12,8	12,8	13,0	12,8	12,9	12,9

Tabla 4.16. Resultados analíticos de aromas durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1994 en la bodega de roble francés Allier n1 8. Muestras en bodega: 0, 1, 3, 6 y 9 meses. Muestras en botella: 12, 15, 18, 21 y 24 meses.

** Todos los datos en mg/l.*

Parámetro*/Meses	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24
<i>Acetato de etilo</i>	76,7	79,5	69,2	69,6	69,8	70,4	76,0	87,8	80,5	79,1

<i>Isobutanol</i>	426,7	434,9	428,8	425,0	424,8	418,7	442,4	429,5	427,9	432,0
<i>Butanol</i>	130,7	134,1	131,2	129,0	129,1	127,2	139,0	131,9	128,4	129,4
<i>Heptano</i>	173,5	191,3	182,3	173,3	173,4	187,9	173,7	177,3	172,1	173,4
<i>Alcohol isoamílico</i>	75,6	114,4	78,2	37,7	35,5	62,6	74,3	71,4	70,9	65,4
<i>Alcohol amílico</i>	28,3	46,0	29,2	14,8	15,9	26,6	30,8	31,8	26,8	26,2
<i>3-Hexanol</i>	1,306	1,267	1,263	0,000	0,000	1,258	1,336	1,321	1,272	1,341
<i>Acetato de n-butilo</i>	13,2	13,9	12,8	12,3	12,3	12,1	15,6	15,0	14,5	15,0
<i>3-Metilpentanol</i>	2,572	2,841	2,586	2,527	2,528	2,515	2,783	2,795	2,655	2,722
<i>1-Hexanol</i>	36,7	37,1	36,3	36,3	36,4	36,0	37,6	37,6	36,8	37,4
<i>Acetato de amilo</i>	12,6	12,5	12,5	12,4	12,4	12,2	12,4	12,4	12,4	12,5
<i>Hexanoato de etilo</i>	2,691	2,708	2,628	2,624	2,612	2,590	2,735	3,079	2,673	2,769
<i>2-Feniletanol</i>	5,892	2,815	3,827	2,576	2,446	5,969	4,125	5,562	3,622	2,794
<i>Succinato de dietilo</i>	12,9	12,3	11,8	11,7	11,8	10,1	12,2	12,4	11,7	13,0
<i>Octanoato de etilo</i>	26,3	34,4	19,0	16,5	16,8	18,4	22,0	16,7	17,0	14,5
<i>Naftaleno</i>	6,186	5,769	5,154	5,491	5,496	5,502	5,339	5,262	5,310	5,080
<i>Acetato de 2-etilfenol</i>	16,6	16,4	16,4	16,5	16,5	16,4	16,7	16,5	16,5	16,6
<i>Ácido decanoico</i>	5,650	4,703	4,129	4,104	4,087	3,563	4,206	4,582	4,551	4,821
<i>Decanoato de etilo</i>	12,7	12,6	12,6	12,7	12,7	12,8	13,0	12,8	12,9	12,9

Tabla 4.17. Resultados analíticos de aromas durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1994 en la bodega de roble francés Allier n° 9. Muestras en bodega: 0, 1, 3, 6 y 9 meses. Muestras en botella: 12, 15, 18, 21 y 24 meses.

* Todos los datos en mg/l.

Parámetro*/Meses	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24
<i>Acetato de etilo</i>	76,7	79,6	69,2	83,0	82,4	70,4	76,0	87,8	80,5	79,1
<i>Isobutanol</i>	426,7	435,1	428,8	435,8	435,4	418,7	442,4	429,5	427,9	432,0

<i>Butanol</i>	130,7	134,2	131,2	133,0	130,5	127,2	139,0	131,9	128,4	129,4
<i>Heptano</i>	173,5	191,3	182,3	174,9	174,9	187,9	173,7	177,3	172,1	173,4
<i>Alcohol isoamílico</i>	75,6	114,6	78,2	78,4	77,8	62,6	74,3	71,4	70,9	65,4
<i>Alcohol amílico</i>	28,3	46,2	29,2	29,2	43,3	26,6	30,8	31,8	26,8	26,2
<i>3-Hexanol</i>	1,306	1,282	1,263	1,275	1,286	1,258	1,336	1,321	1,272	1,341
<i>Acetato de n-butilo</i>	13,2	13,8	12,8	13,7	13,7	12,1	15,6	15,0	14,5	15,0
<i>3-Metilpentanol</i>	2,572	2,741	2,586	2,608	2,656	2,515	2,783	2,795	2,655	2,722
<i>1-Hexanol</i>	36,7	37,1	36,3	36,9	36,8	36,0	37,6	37,6	36,8	37,4
<i>Acetato de amilo</i>	12,6	12,5	12,5	12,5	12,5	12,2	12,4	12,4	12,4	12,5
<i>Hexanoato de etilo</i>	2,691	2,694	2,628	2,723	2,698	2,590	2,735	3,079	2,673	2,769
<i>2-Feniletanol</i>	5,892	3,140	3,827	8,707	8,854	5,969	4,125	5,562	3,622	2,794
<i>Succinato de dietilo</i>	12,9	12,2	11,8	16,9	17,0	10,1	12,2	12,4	11,7	13,0
<i>Octanoato de etilo</i>	26,3	34,1	19,0	21,4	22,9	18,4	22,0	16,7	17,0	14,5
<i>Naftaleno</i>	6,186	5,748	5,154	7,022	7,034	5,502	5,339	5,262	5,310	5,080
<i>Acetato de 2-etilfenol</i>	16,6	16,4	16,4	16,6	16,7	16,4	16,7	16,5	16,5	16,6
<i>Ácido decanoico</i>	5,650	4,685	4,129	5,775	5,792	3,563	4,206	4,582	4,551	4,821
<i>Decanoato de etilo</i>	12,7	12,6	12,6	12,8	12,8	12,8	13,0	12,8	12,9	12,9

Tabla 4.18. Resultados analíticos de aromas durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1994 en la bodega de roble francés Allier n° 10. Muestras en bodega: 0, 1, 3, 6 y 9 meses. Muestras en botella: 12, 15, 18, 21 y 24 meses.

** Todos los datos en mg/l.*

Parámetro* /Meses	0	3
<i>Acetato de etilo</i>	78,0	74,4
<i>Isobutanol</i>	451,1	442,9
<i>Butanol</i>	134,9	132,8
<i>Heptano</i>	176,0	176,4
<i>Alcohol isoamílico</i>	135,3	116,3
<i>Alcohol amílico</i>	51,8	42,6
<i>3-Hexanol</i>	0,000	0,000
<i>Acetato de n-butilo</i>	14,3	13,5
<i>3-Metilpentanol</i>	2,852	2,930
<i>1-Hexanol</i>	38,9	39,0
<i>Acetato de amilo</i>	12,6	12,5
<i>Hexanoato de etilo</i>	2,734	2,715
<i>2-Feniletanol</i>	5,405	5,359
<i>Succinato de dietilo</i>	10,9	10,1
<i>Octanoato de etilo</i>	64,8	69,3
<i>Naftaleno</i>	7,476	7,130
<i>Acetato de 2-etilfenol</i>	16,8	16,8
<i>Ácido decanoico</i>	3,779	3,657
<i>Decanoato de etilo</i>	12,9	12,9

Tabla 4.19. Resultados analíticos de aromas durante el envejecimiento del vino univarietal (Negramoll) de la cosecha de 1994 en la barrica de roble francés Allier.

Muestras en barrica: 3 y 6.

** Todos los datos en mg/l.*

Parámetro* /Meses	0	3-a	3-b	6	9	12
-------------------	---	-----	-----	---	---	----

<i>Acetato de etilo</i>	71,1	75,1	76,7	79,6	79,3	86,9
<i>Isobutanol</i>	430,4	466,2	440,2	444,2	432,4	447,3
<i>Butanol</i>	129,9	129,5	128,5	128,5	129,1	128,7
<i>Heptano</i>	191,8	172,2	171,7	171,7	172,9	172,3
<i>Alcohol isoamílico</i>	55,6	49,4	57,6	56,1	49,5	51,9
<i>Alcohol amílico</i>	13,3	14,3	11,2	14,0	13,3	10,4
<i>3-Hexanol</i>	1,329	1,351	1,321	1,345	1,337	1,347
<i>Acetato de n-butilo</i>	11,8	16,2	14,3	14,7	14,0	16,7
<i>3-Metilpentanol</i>	2,514	2,558	2,515	2,547	2,497	2,537
<i>1-Hexanol</i>	36,7	37,5	37,0	37,4	36,9	37,2
<i>Acetato de amilo</i>	12,3	12,4	12,3	12,4	12,4	12,4
<i>Hexanoato de etilo</i>	2,759	2,809	2,783	2,812	2,740	2,809
<i>2-Feniletanol</i>	1,695	1,570	1,860	0,969	1,020	0,839
<i>Succinato de dietilo</i>	10,3	10,7	10,2	19,9	17,8	23,1
<i>Octanoato de etilo</i>	18,4	16,4	14,5	15,3	22,4	26,8
<i>Naftaleno</i>	3,985	5,040	4,828	5,236	4,936	6,483
<i>Acetato de 2-etilfenol</i>	16,7	17,0	16,6	16,9	16,4	16,6
<i>Ácido decanoico</i>	3,567	4,926	3,300	4,699	5,511	5,850
<i>Decanoato de etilo</i>	12,9	13,2	13,1	13,2	12,7	12,8

*Tabla 4.20. Resultados analíticos de aromas durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1995 en la bodega de roble francés Allier y en la de americano fino. Muestras en bodega: 0, 3-a (roble francés), 3-b (roble americano). Muestras en botella: 6, 9 y 12. * Todos los datos en mg/l.*

Parámetro ^a /Meses	0	1	3	6	9	12	15	18	21
-------------------------------	---	---	---	---	---	----	----	----	----

<i>Ácido gálico</i>	17,70	16,99	20,12	22,55	20,29	15,53	20,67	20,27	18,50
<i>Hidroximetilfurfural</i>	0,17	0,54	0,31	0,75	0,46	0,79	0,69	0,44	0,38
<i>Ácido protocatéquico</i>	5,48	7,03	7,98	7,66	8,46	6,25	7,48	7,59	7,24
<i>Aldehído protocatéquico</i>	4,16	4,40	3,44	3,62	4,35	1,11	1,00	3,15	2,90
<i>Ácido p-hidroxibenzoico</i>	1,92	1,58	2,05	1,86	1,46	2,88	1,44	0,55	2,08
<i>Aldehído p-hidroxibenzoico</i>						0,11	1,06	1,07	0,67
<i>Ácido vainílico</i>	20,43	7,13	6,12	6,48	7,52	3,90	3,63	3,79	3,37
<i>Ácido cafeico</i>	48,69	31,99	32,91	33,40	32,51	27,54	31,03	32,90	31,55
<i>p-Vainillina</i>	1,00	1,71	1,25	1,55	2,23	2,33	1,85	1,90	1,67
<i>Ácido siríngico</i>	6,56	6,85	6,38	6,21	8,61	11,18	24,16	25,25	21,90
<i>Siringaldehído</i>	1,66	5,51	3,35	3,29	5,07	3,82	3,67	3,43	3,72
<i>Ácido p-coumárico</i>	21,22	12,22	11,33	10,93	8,61	6,97	8,57	8,60	7,57
<i>Ácido ferílico</i>						1,44	0,58	0,49	0,57

Tabla 4.21. Resultados analíticos de fenoles no flavonoides durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1993 en la bodega de roble francés Allier n1 15. Muestras en bodega: 0, 1, 3 y 6 meses. Muestras en botella: 9, 12, 15, 18 y 21 meses.

** Todos los datos en mg/l.*

Parámetro *Meses	0	1	3	6	9	12	15	18	21
Ácido gálico	17,70	15,64	14,26	20,69	19,47	13,10	17,69	17,16	18,12
Hidroximetilfurfural	0,17	0,33	0,48	0,58	0,60	0,60	0,32	0,15	0,75
Ácido protocatéquico	5,48	6,61	6,64	7,18	6,99	5,71	6,90	6,92	7,29
Aldehído protocatéquico	4,16	3,42	3,15	3,43	3,47	0,96	2,16	2,96	2,63
Ácido p-hidroxibenzoico	1,92	1,62	1,71	1,65	1,50	2,58	1,59	0,59	2,44
Aldehído p-hidroxibenzoico						0,11	1,04	1,04	0,26
Ácido vainílico	20,43	8,77	9,51	7,82	4,45	3,46	2,95	3,14	5,07
Ácido cafeico	48,69	34,67	30,85	29,78	26,70	25,05	29,24	30,57	28,68
p-Vainillina	1,00	1,46	1,28	1,59	2,02	2,50	1,52	1,60	0,61
Ácido siríngico	6,56	5,65	6,21	6,13	6,87	9,88	18,87	20,40	32,09
Siringaldehído	1,66	5,51	3,43	3,39	4,45	3,60	2,61	2,17	2,87
Ácido p-coumárico	21,22	11,46	9,99	9,27	8,21	5,03	5,81	5,45	7,52
Ácido ferúlico						1,21	0,53	0,46	0,80

Tabla 4.22. Resultados analíticos de fenoles no flavonoides durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1993 en la barrica de roble americano fino n1 26. Muestras en barrica: 0, 1, 3 y 6 meses. Muestras en botella: 9, 12, 15, 18 y 21 meses.

* Todos los datos en mg/l.

Parámetro*/Meses	0	1	3	6	9	12	15	18	21
Ácido gálico	17,70	15,93	14,17	19,71	21,62	16,77	20,37	20,37	17,59
Hidroximetilfurfural	0,17	0,44	0,23	0,23	0,38	0,20	0,31	0,31	0,32
Ácido protocatéquico	5,48	6,02	5,13	6,83	7,68	7,44	7,43	7,43	6,98
Aldehído protocatéquico	4,16	3,26	2,68	3,29	3,58	0,41	2,17	2,17	2,82
Ácido p-hidroxibenzoico	1,92	1,55	1,54	1,68	2,08	3,22	1,53	1,53	0,21
Aldehído p-hidroxibenzoico						0,36	1,08	1,08	0,55
Ácido vainílico	20,43	6,96	5,59	5,09	4,99	6,63	2,83	2,83	3,04
Ácido cafeico	48,69	35,07	28,72	29,44	29,91	30,12	30,73	30,73	31,07
p-Vainillina	1,00	1,79	1,26	1,63	2,03	2,11	1,65	1,65	1,42
Ácido siríngico	6,56	5,66	5,49	6,79	8,22	36,40	20,35	20,35	20,97
Siringaldehído	1,66	5,78	3,38	3,46	4,77	2,26	3,31	3,31	1,56
Ácido p-coumárico	21,22	11,23	9,56	9,70	7,96	7,35	6,70	6,70	5,92
Ácido ferúlico						0,65	0,60	0,60	0,28

Tabla 4.23. Resultados analíticos de fenoles no flavonoides durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1993 en la barrica de roble americano fino n1 31. Muestras en barrica: 0, 1, 3 y 6 meses. Muestras en botella: 9, 12, 15, 18 y 21 meses.

* Todos los datos en mg/l.

Parámetro*/Meses	0	1	3	6	9	12	15	18	21
Ácido gálico	17,70	18,67	14,40	19,17	21,45	17,53	18,54	18,01	16,72
Hidroximetilfurfural	0,17	0,49	0,33	0,48	0,37	0,54	0,41	0,25	0,40
Ácido protocatéquico	5,48	6,75	8,66	6,53	8,33	7,97	8,44	8,48	7,31
Aldehído protocatéquico	4,16	3,44	4,14	2,93	3,48	0,39	0,94	0,89	2,71
Ácido p-hidroxibenzoico	1,92	1,78	1,91	1,72	1,98	3,38	3,79	3,84	0,10
Aldehído p-hidroxibenzoico						0,38	0,93	0,93	0,47
Ácido vainílico	20,43	13,35	10,84	8,10	7,78	7,02	3,47	3,74	3,24
Ácido cafeico	48,69	32,42	37,74	29,77	34,80	33,49	33,06	34,32	31,53
p-Vainillina	1,00	1,92	1,22	1,58	2,18	2,21	1,94	2,01	1,66
Ácido siríngico	6,56	6,14	7,38	7,91	9,29	37,50	22,24	23,55	20,65
Siringaldehído	1,66	6,08	3,29	3,60	5,26	2,32	4,24	3,89	2,95
Ácido p-coumárico	21,22	12,79	12,81	9,42	8,29	8,75	9,59	9,30	8,15
Ácido ferúlico						0,98	0,65	0,55	0,49

Tabla 4.24. Resultados analíticos de fenoles no flavonoides durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1993 en la bodega de roble francés Allier n^o 36. Muestras en bodega: 0, 1, 3 y 6 meses. Muestras en botella: 9, 12, 15, 18 y 21 meses.

* Todos los datos en mg/l.

Parámetro /Meses	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24
Ácido gálico	18,56	18,27	18,27	21,77	24,72	23,33	27,08	28,73	27,25	26,12
Hidroximetilfurfural	0,13	0,43	0,48	0,31	0,42	0,35	0,28	0,31	0,57	0,32
Ácido protocatéquico	2,73	3,68	3,49	3,90	4,49	4,87	7,39	6,54	6,44	6,56
Aldehído protocatéquico	2,87	0,28	0,28	3,06	1,63	3,26	1,74	2,07	2,03	1,91
Ácido p-hidroxibenzoico	2,03	1,93	3,57	1,88	2,69	1,32	6,31	5,60	5,67	5,56
Aldehído p-hidroxibenzoico	1,08	0,20	0,21	1,63	1,80	1,54	1,03	1,30	1,25	1,31
Ácido vainílico	1,64	4,39	4,39	1,74	2,07	3,17	3,99	3,51	3,48	2,23
Ácido cafeico	26,19	26,30	21,41	19,67	20,61	26,44	27,42	24,68	23,90	22,15
p-Vainillina	0,98	0,94	2,97	1,31	1,23	1,68	2,28	3,23	2,61	2,87
Ácido siríngico	26,42	31,92	18,87	30,03	30,63	44,17	42,50	41,53	38,05	37,37
Siringaldehído	2,59	3,79	3,79	1,12	2,18	5,36	2,80	3,27	2,39	2,12
Ácido p-coumárico	8,93	10,45	5,60	4,65	2,97	6,81	9,08	6,69	5,99	6,16
Ácido ferúlico	0,42	0,22	0,22	0,60	0,25	0,47	0,51	0,52	0,56	0,41

Tabla 4.25. Resultados analíticos de fenoles no flavonoides durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1994 en la bodega de roble francés Allier n1 7. Muestras en bodega: 0, 1, 3, 6 y 9 meses. Muestras en botella: 12, 15, 18, 21 y 24 meses.

* Todos los datos en mg/l.

Parámetro*/Meses	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24
Ácido gálico	18,56	16,98	16,98	21,41	25,52	23,33	27,08	28,73	27,25	26,12
Hidroxitilfurfural	0,13	0,54	0,54	0,30	0,38	0,35	0,28	0,31	0,57	0,32
Ácido protocatéquico	2,73	3,25	3,25	3,90	4,49	4,87	7,39	6,54	6,44	6,56
Aldehído protocatéquico	2,87	0,23	0,23	2,82	1,87	3,26	1,74	2,07	2,03	1,91
Ácido p-hidroxibenzoico	2,03	1,59	3,15	1,56	2,85	1,32	6,31	5,60	5,67	5,56
Aldehído p-hidroxibenzoico	1,08	0,20	0,18	1,66	1,82	1,54	1,03	1,30	1,25	1,31
Ácido vainílico	1,64	6,01	6,01	2,01	2,24	3,17	3,99	3,51	3,48	2,23
Ácido cafeico	26,19	28,66	18,88	18,84	22,75	26,44	27,42	24,68	23,90	22,15
p-Vainillina	0,98	1,08	0,00	1,14	1,32	1,68	2,28	3,23	2,61	2,87
Ácido siríngico	26,42	30,08	30,08	30,95	33,79	44,17	42,50	41,53	38,05	37,37
Siringaldehído	2,59	4,69	4,69	1,10	2,37	5,36	2,80	3,27	2,39	2,12
Ácido p-coumárico	8,93	9,86	5,01	4,45	5,22	6,81	9,08	6,69	5,99	6,16
Ácido ferúlico	0,42	0,25	0,25	0,67	0,36	0,47	0,51	0,52	0,56	0,41

Tabla 4.26. Resultados analíticos de fenoles no flavonoides durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1994 en la bodega de roble francés Allier n1 8. Muestras en bodega: 0, 1, 3, 6 y 9 meses. Muestras en botella: 12, 15, 18, 21 y 24 meses.

* Todos los datos en mg/l.

Parámetro *Meses	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24
Ácido gálico	18,56	14,46	14,27	21,17	23,81	23,33	27,08	28,73	27,25	26,12
Hidroximetilfurfural	0,13	0,17	0,41	0,30	0,56	0,35	0,28	0,31	0,57	0,32
Ácido protocatéuico	2,73	2,97	2,91	4,01	4,28	4,87	7,39	6,54	6,44	6,56
Aldehído protocatéuico	2,87	0,86	0,93	2,91	1,86	3,26	1,74	2,07	2,03	1,91
Ácido p-hidroxibenzoico	2,03	2,40	3,83	1,09	2,30	1,32	6,31	5,60	5,67	5,56
Aldehído p-hidroxibenzoico	1,08	0,20	0,19	1,69	1,72	1,54	1,03	1,30	1,25	1,31
Ácido vainílico	1,64	2,67	2,26	2,12	2,15	3,17	3,99	3,51	3,48	2,23
Ácido cafeico	26,19	26,88	17,38	20,22	22,03	26,44	27,42	24,68	23,90	22,15
p-Vainillina	0,98	0,30	0,31	1,23	1,24	1,68	2,28	3,23	2,61	2,87
Ácido sirínico	26,42	6,50	6,80	32,03	33,27	44,17	42,50	41,53	38,05	37,37
Siringaldehído	2,59	1,90	2,77	2,21	2,26	5,36	2,80	3,27	2,39	2,12
Ácido p-coumárico	8,93	10,02	4,53	4,59	4,85	6,81	9,08	6,69	5,99	6,16
Ácido ferúlico	0,42	1,34	1,54	0,26	0,32	0,47	0,51	0,52	0,56	0,41

Tabla 4.27. Resultados analíticos de fenoles no flavonoides durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1994 en la bodega de roble francés Allier n1 9. Muestras en bodega: 0, 1, 3, 6 y 9 meses. Muestras en botella: 12, 15, 18, 21 y 24 meses.

* Todos los datos en mg/l.

Parámetro*/Meses	0	1	3	6	9	12	15	18	21	24
Ácido gálico	18,56	14,21	13,76	22,47	23,06	23,33	27,08	28,73	27,25	26,12
Hidroximetilfurfural	0,13	0,21	0,37	0,24	0,63	0,35	0,28	0,31	0,57	0,32
Ácido protocatéquico	2,73	2,96	2,78	4,17	4,23	4,87	7,39	6,54	6,44	6,56
Aldehído protocatéquico	2,87	0,85	0,89	3,02	1,69	3,26	1,74	2,07	2,03	1,91
Ácido p-hidroxibenzoico	2,03	2,37	3,71	0,91	2,44	1,32	6,31	5,60	5,67	5,56
Aldehído p-hidroxibenzoico	1,08	0,20	0,18	1,74	1,67	1,54	1,03	1,30	1,25	1,31
Ácido vainílico	1,64	2,53	2,41	2,21	2,08	3,17	3,99	3,51	3,48	2,23
Ácido cafeico	26,19	26,74	17,05	20,71	21,16	26,44	27,42	24,68	23,90	22,15
p-Vainillina	0,98	0,28	0,29	1,29	1,26	1,68	2,28	3,23	2,61	2,87
Ácido siríngico	26,42	6,35	6,78	31,73	29,90	44,17	42,50	41,53	38,05	37,37
Siringaldehído	2,59	2,02	2,64	1,86	1,98	5,36	2,80	3,27	2,39	2,12
Ácido p-coumárico	8,93	9,96	4,34	5,20	4,40	6,81	9,08	6,69	5,99	6,16
Ácido ferúlico	0,42	1,42	1,50	0,43	0,31	0,47	0,51	0,52	0,56	0,41

Tabla 4.28. Resultados analíticos de fenoles no flavonoides durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1994 en la bodega de roble francés Allier n1 10. Muestras en bodega: 0, 1, 3, 6 y 9 meses. Muestras en botella: 12, 15, 18, 21 y 24 meses.

* Todos los datos en mg/l.

Parámetro*/Meses	1	3
Ácido gálico	11,27	11,95
Hidroximetilfurfural	0,17	0,38
Ácido protocatéquico	2,86	2,85
Aldehído protocatéquico	0,00	0,00
Ácido p-hidroxibenzoico	3,76	4,00
Aldehído p-hidroxibenzoico	0,16	0,15
Ácido vainílico	4,27	3,32
Ácido cafeico	17,16	13,92
p-Vainillina	0,18	0,25
Ácido siríngico	13,11	14,44
Siringaldehído	1,36	1,51
Ácido p-coumárico	3,79	3,63
Ácido ferúlico	2,53	2,49

Tabla 4.29. Resultados analíticos de fenoles no flavonoides durante el envejecimiento del vino univarietal (Negramoll) de la cosecha de 1994 en la bodega de roble francés Allier. Muestras en bodega: 3 y 6.

* Todos los datos en mg/l.

Parámetro*/Meses	0	3-a	3-b	6	9	12
Ácido gálico	28,86	31,75	31,56	23,65	25,97	35,52
Hidroxitilfurfural	0,74	0,47	0,37	0,30	0,39	0,32
Ácido protocatéquico	6,82	2,49	2,57	2,35	4,37	3,71
Aldehído protocatéquico	2,93	2,19	2,01	1,81	3,28	2,57
Ácido p-hidroxibenzoico	6,19	8,76	8,83	7,08	7,28	5,52
Aldehído p-hidroxibenzoico	2,31	0,86	0,83	0,71	2,52	1,95
Ácido vainílico	7,14	3,61	4,65	2,47	4,17	3,07
Ácido cafeico	28,27	17,79	19,59	12,25	22,02	16,46
p-Vainillina	1,98	2,31	2,09	1,88	3,02	2,19
Ácido siríngico	35,87	72,93	78,74	50,80	92,69	73,93
Siringaldehído	2,95	4,21	4,82	3,14	5,52	4,18
Ácido p-coumárico	9,86	2,66	3,16	2,30	4,56	3,58
Ácido ferúlico	1,24	0,43	0,46	0,33	0,19	0,42

Tabla 4.30. Resultados analíticos de fenoles no flavonoides durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1995 en la barrica de roble francés Allier y en la de americano fino. Muestras en barrica: 0, 3-a (roble francés), 3-b (roble americano). Muestras en botella: 6, 9 y 12.

* Todos los datos en mg/l.

<i>Sensorial/Meses</i>	3	6	9	12	15	18	21
<i>Total</i>	72,33	61,00	70,13	80,50	79,75	79,75	77,00
<i>Color</i>	13,66	13,66	14,60	15,50	13,75	13,75	13,00
<i>Olor</i>	24,00	17,00	21,60	27,00	24,50	24,50	24,00
<i>Gusto</i>	11,66	10,66	11,30	13,00	12,50	12,50	13,00
<i>Gusto-olor</i>	23,00	19,66	22,60	25,00	25,00	25,00	27,00

Tabla 4.31. Resultados de puntuación organoléptica durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1993 en la barrica de roble francés Allier n1 15. Muestras en barrica: 1, 3 y 6 meses. Muestras en botella: 9, 12, 15, 18 y 21 meses.

<i>Sensorial/Meses</i>	3	6	9	12	15	18	21
<i>Total</i>	73,33	76,50	69,36	74,00	78,75	78,75	74,00
<i>Color</i>	13,66	13,83	14,80	15,50	14,25	14,25	13,00
<i>Olor</i>	24,66	25,00	20,66	24,00	26,50	26,50	25,00
<i>Gusto</i>	12,00	12,66	11,60	12,00	12,50	12,50	12,00
<i>Gusto-olor</i>	23,00	25,00	22,30	22,50	25,50	25,50	24,00

Tabla 4.32. Resultados de puntuación organoléptica durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1993 en la barrica de roble americano fino n1 26. Muestras en barrica: 1, 3 y 6 meses. Muestras en botella: 9, 12, 15, 18 y 21 meses.

<i>Sensorial/Meses</i>	3	6	9	12	15	18	21
<i>Total</i>	72,66	76,66	63,48	79,00	73,25	73,25	69,50
<i>Color</i>	13,66	13,66	14,50	15,50	14,25	14,25	13,50
<i>Olor</i>	24,33	25,66	17,66	24,50	23,50	23,50	23,00
<i>Gusto</i>	12,00	12,66	10,66	13,00	12,50	12,50	12,00
<i>Gusto-olor</i>	22,66	24,66	20,66	26,00	23,00	23,00	21,00

Tabla 4.33. Resultados de puntuación organoléptica durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1993 en la barrica de roble americano fino n1 31. Muestras en barrica: 1, 3 y 6 meses. Muestras en botella: 9, 12, 15, 18 y 21 meses.

<i>Sensorial/Meses</i>	3	6	9	12	15	18	21
<i>Total</i>	71,33	62,16	75,40	77,50	80,75	80,75	78,00
<i>Color</i>	13,66	13,83	14,80	15,50	14,25	14,25	13,00
<i>Olor</i>	24,00	17,30	23,30	24,50	27,00	27,00	27,00
<i>Gusto</i>	11,33	10,33	12,00	12,50	13,50	13,50	13,00
<i>Gusto-olor</i>	22,33	20,66	25,30	25,00	26,00	26,00	25,00

Tabla 4.34. Resultados de puntuación organoléptica durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1993 en la barrica de roble francés Allier n1 36. Muestras en barrica:

1, 3 y 6 meses. Muestras en botella: 9, 12, 15, 18 y 21 meses.

<i>Sensorial/Meses</i>	3	6	9	12	15	18	21	24
<i>Total</i>	83,25	74,50	69,00	79,00	78,50	78,50	77,00	76,50
<i>Color</i>	15,75	16,00	14,00	15,00	15,50	15,50	16,00	16,00
<i>Olor</i>	27,50	23,00	25,00	26,00	25,00	25,00	25,00	24,50
<i>Gusto</i>	13,50	12,00	12,00	12,00	13,00	13,00	12,00	12,00
<i>Gusto-olor</i>	26,50	24,00	18,00	26,00	25,00	25,00	24,00	24,00

Tabla 4.35. Resultados de puntuación organoléptica durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1994 en las barricas de roble francés Allier. Muestras en barrica: 1, 3, 6 y 9 meses. Muestras en botella: 12, 15, 18, 21 y 24 meses.

<i>Meses/Sensorial</i>	<i>Total</i>	<i>Color</i>	<i>Olor</i>	<i>Gusto</i>	<i>Gusto-olor</i>
3	77,50	16,00	24,50	12,50	24,50

Tabla 4.36. Resultado de puntuación organoléptica durante el envejecimiento del vino univarietal (Negramoll) de la cosecha de 1994 en la barrica de roble francés Allier. Muestras en barrica.

<i>Sensorial/Meses</i>	0	3-a	3-b	6	9	12
<i>Total</i>	81,50	79,00	83,00	79,00	85,00	86,05
<i>Color</i>	15,50	16,00	16,00	16,00	17,00	17,25
<i>Olor</i>	26,00	24,00	27,00	25,00	26,00	26,30
<i>Gusto</i>	14,00	13,00	14,00	13,00	14,00	14,50
<i>Gusto-olor</i>	26,00	26,00	26,00	25,00	28,00	28,00

Tabla 4.37. Resultados de puntuación organoléptica durante el envejecimiento del vino de la cosecha de 1995 en la barrica de roble francés Allier y en la de americano fino. Muestras en barrica: 0, 3-a (roble francés), 3-b (roble americano). Muestras en botella: 6, 9 y 12.

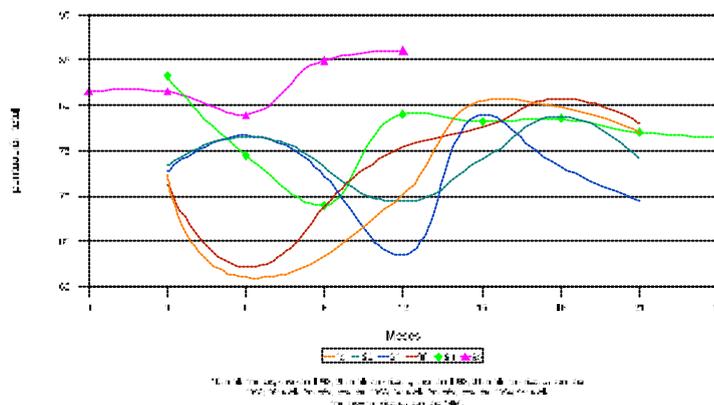
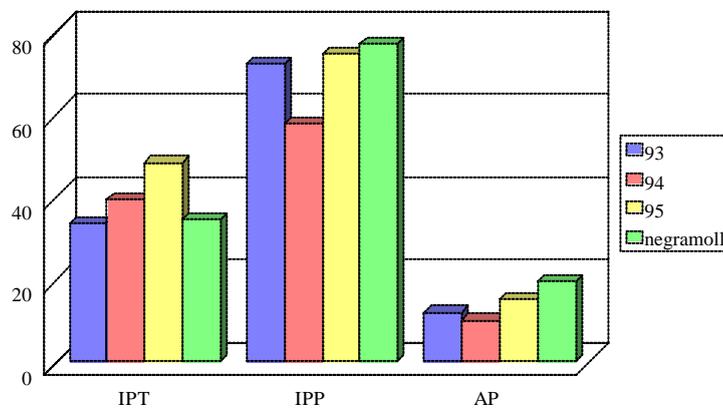


Gráfico 4.1



IPT: índice polifenoles totales; IPP: índice de polimerización polifenoles; AP: antocianos polímeros.
IC: intensidad colorante.

Gráfico 4.2

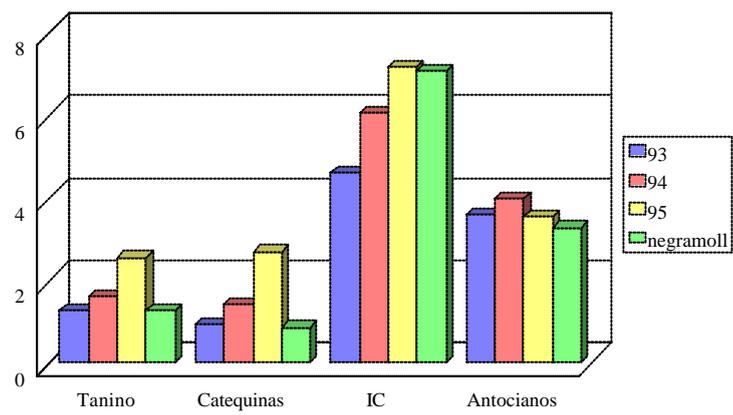


Gráfico 4.3

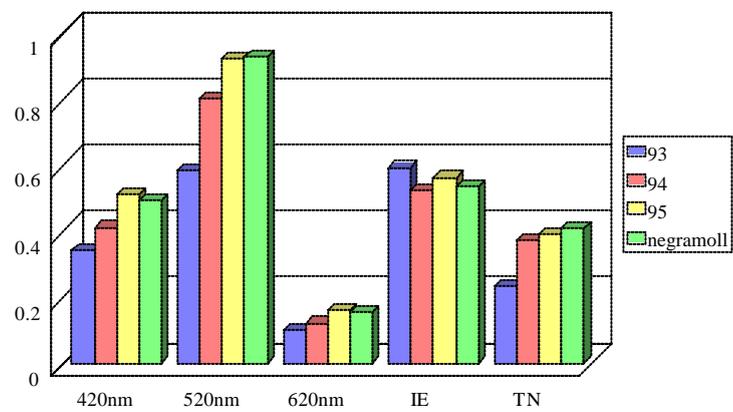


Gráfico 4.4

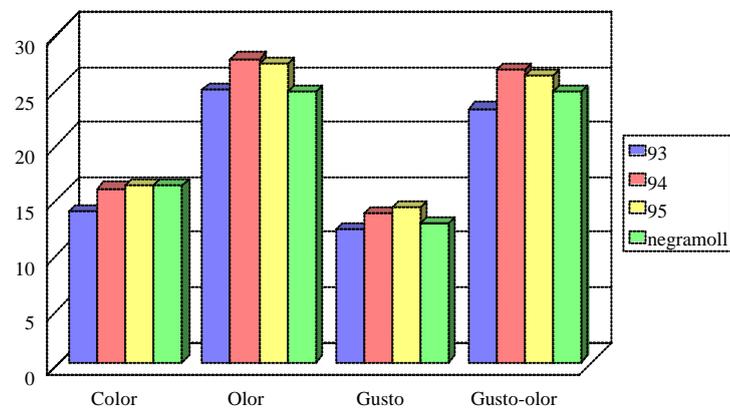


Gráfico 4.5

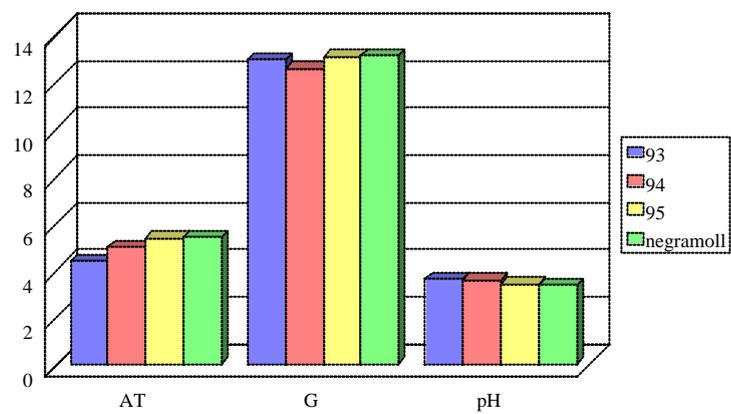


Gráfico 4.6

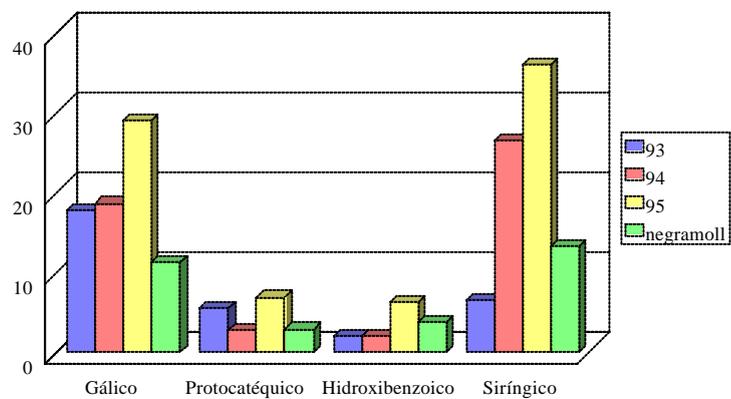


Gráfico 4.7. Ácidos fenoles.

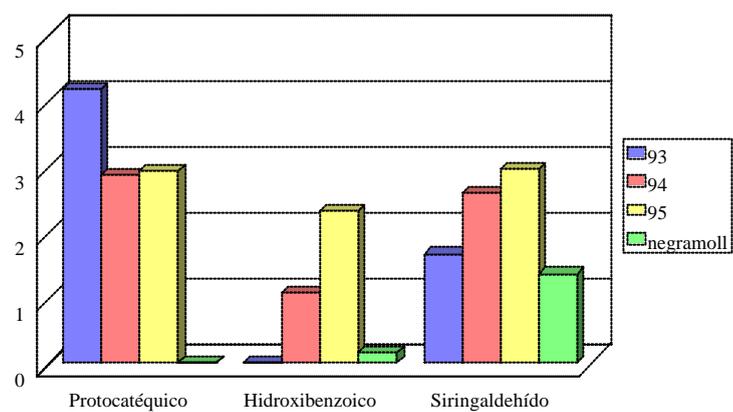


Gráfico 4.8. Aldehídos fenoles.

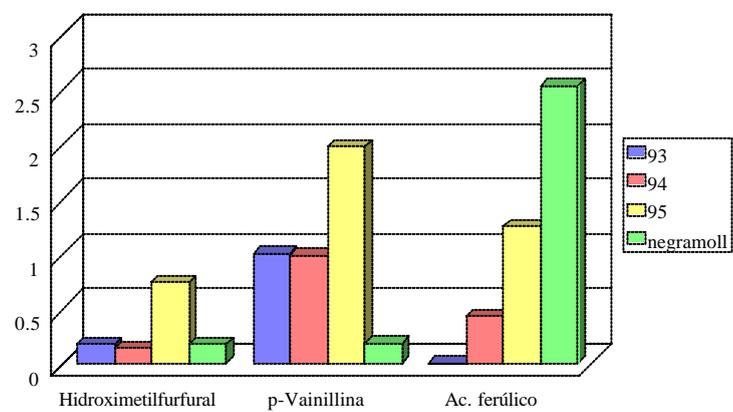


Gráfico 4.9. Ácidos y aldehídos fenoles.

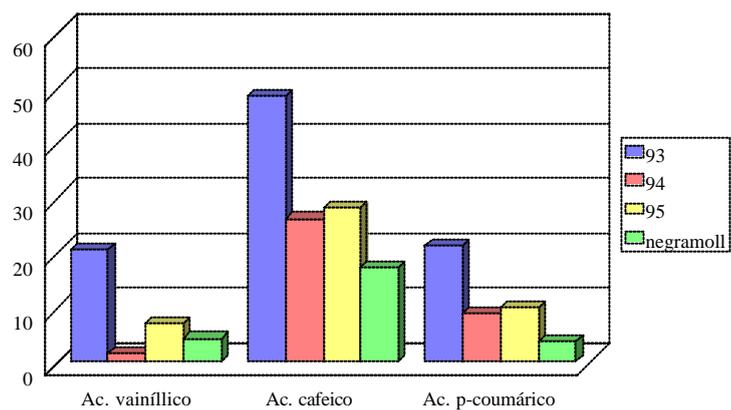


Gráfico 4.10. Ácidos fenoles mayoritarios (mg/l).

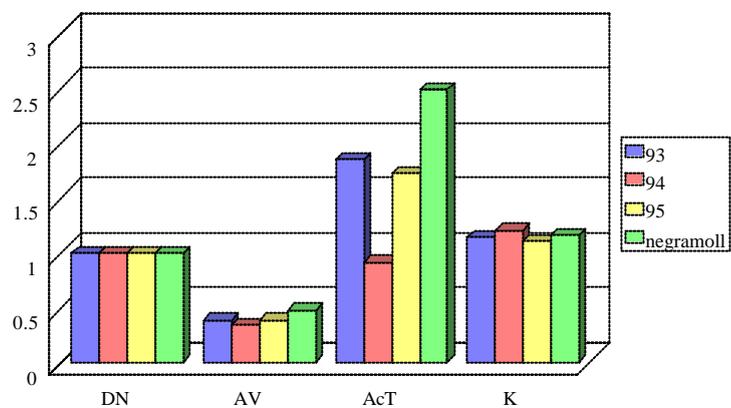


Gráfico 4.11

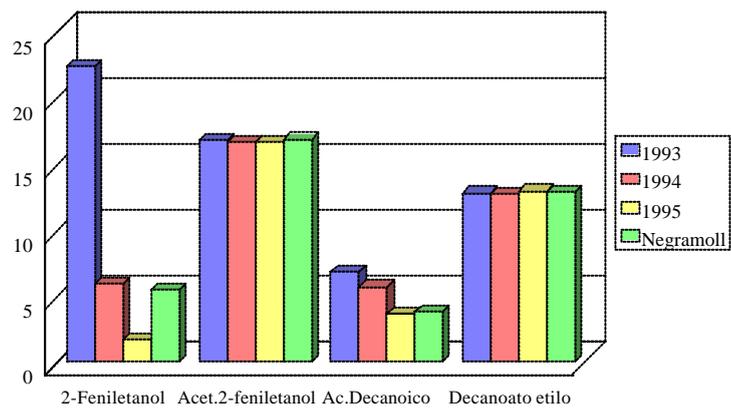


Gráfico 4.12. Aromas (mg/l).

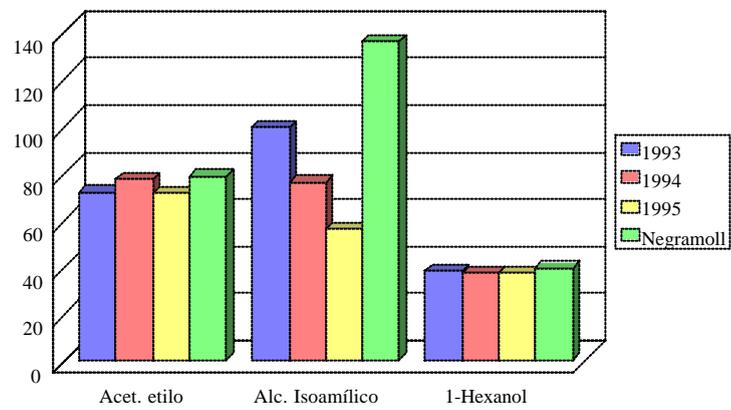


Gráfico 4.13. Aromas (mg/l).

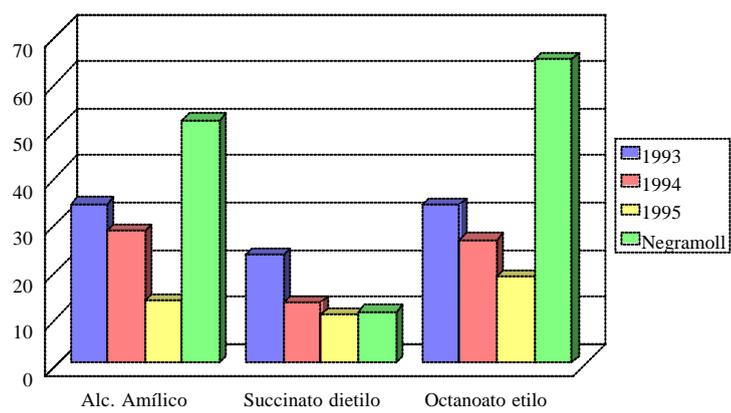


Gráfico 4.14. Aromas (mg/l).

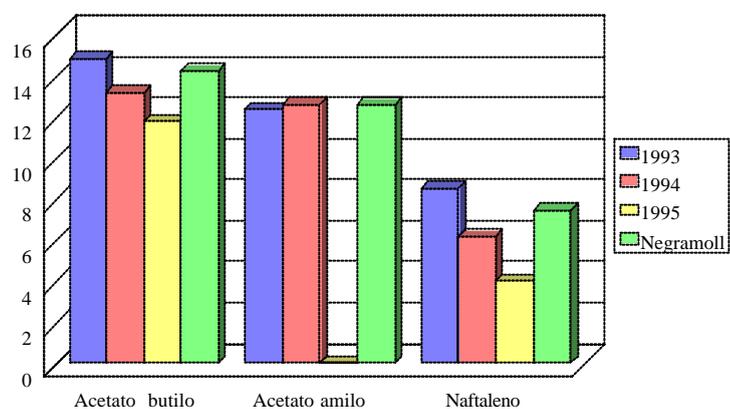


Gráfico 4.15. Aromas (mg/l).

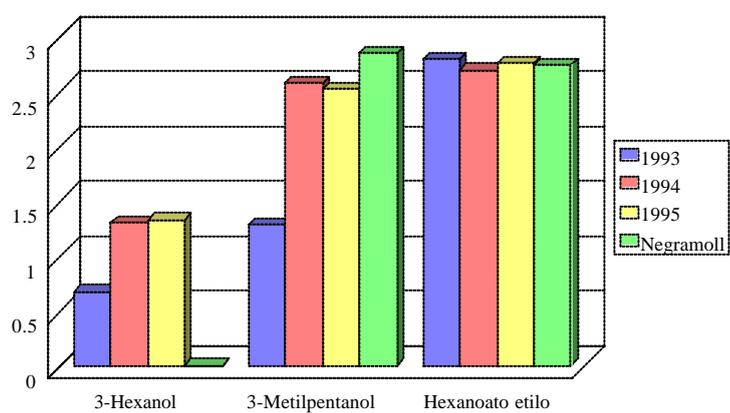


Gráfico 4.16. Aromas (mg/l).

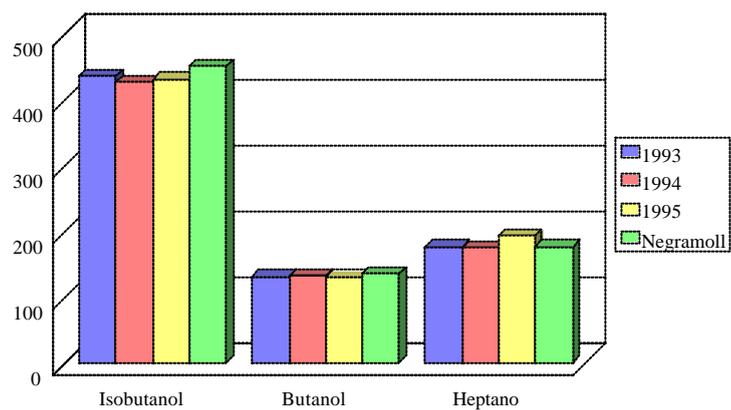
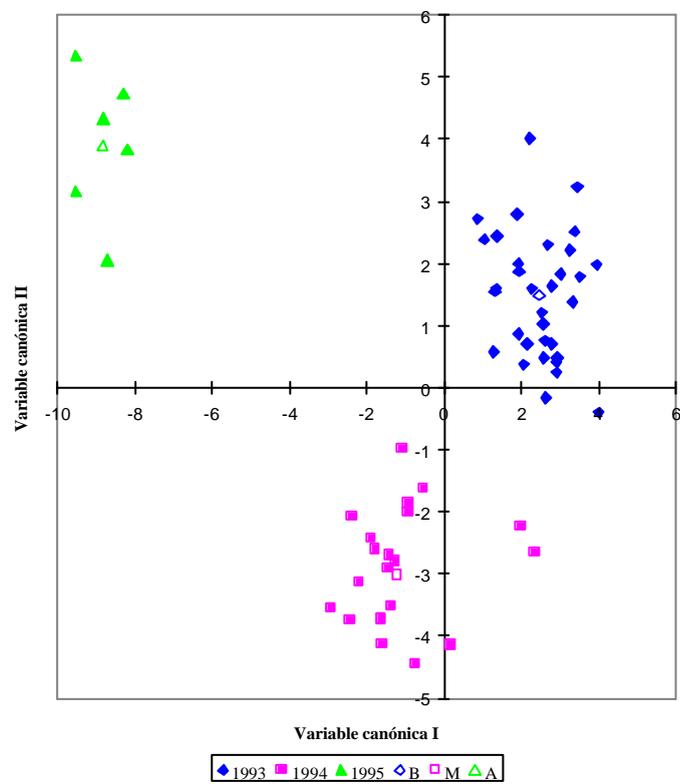
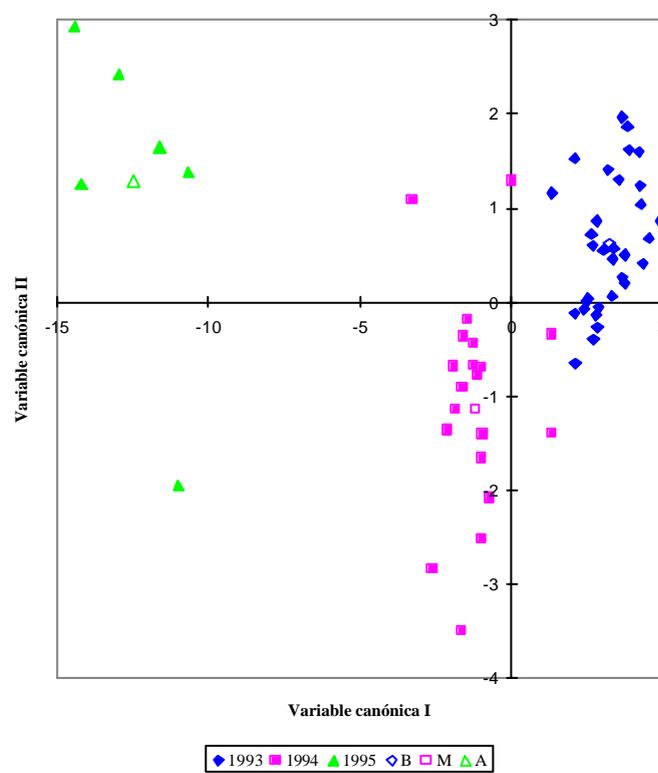


Gráfico 4.17. Aromas (mg/l).



Grupo de variables canónicas: añadas 1993, 1994 y 1995. Medias de grupos: B (1993), M (1994) y A (1995).

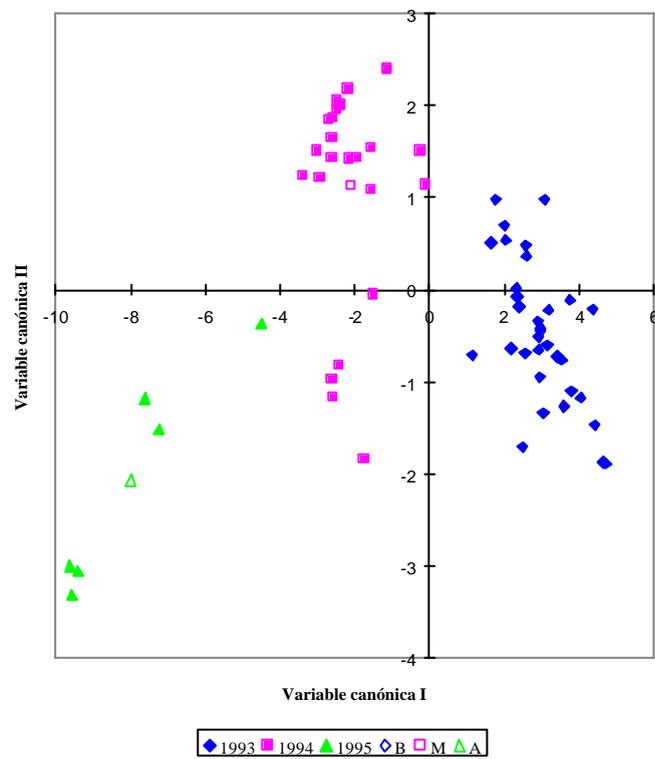
Gráfico 4.18



Estudio e Interpretación

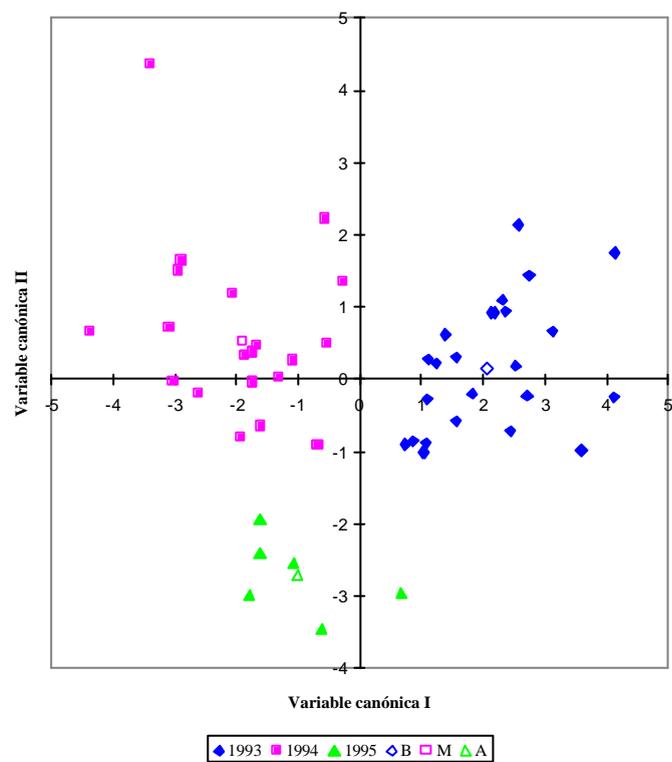
Grupos de variables canónicas: añadas 1993, 1994 y 1995. Medias de grupos: B (1993), M (1994) y A (1995).

Gráfico 4.19



Grupos de variables canónicas: añadas 1993, 1994 y 1995. Medias de grupos: B (1993), M (1994) y A (1995).

Gráfico 4.20



Grupos de variables canónicas: añadas 1993, 1994 y 1995. Medias de grupos: B (1993), M (1994) y A (1995).

Gráfico 4.21

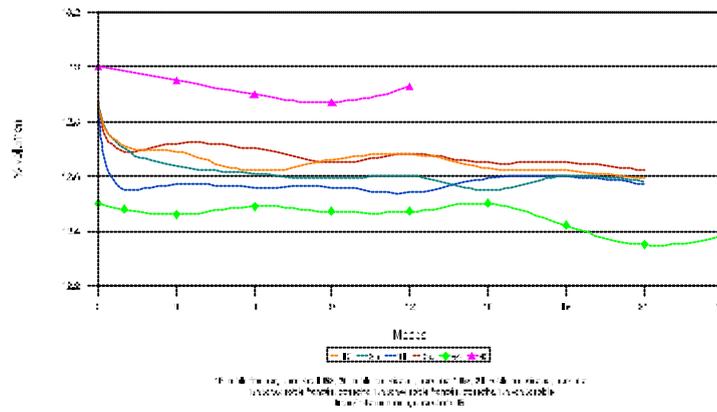


Gráfico 4.22. Grado alcohólico.

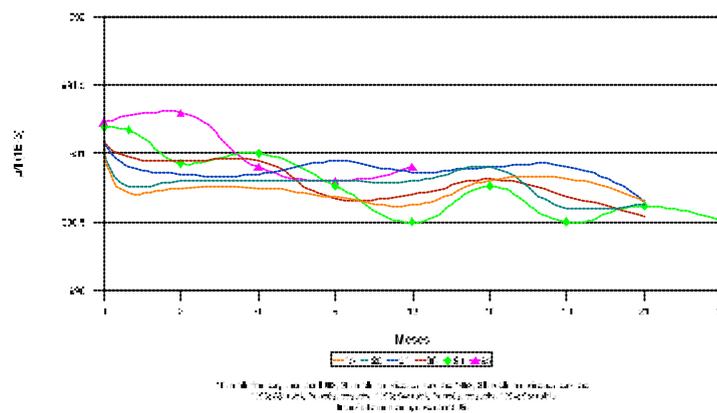


Gráfico 4.23. Densidad.

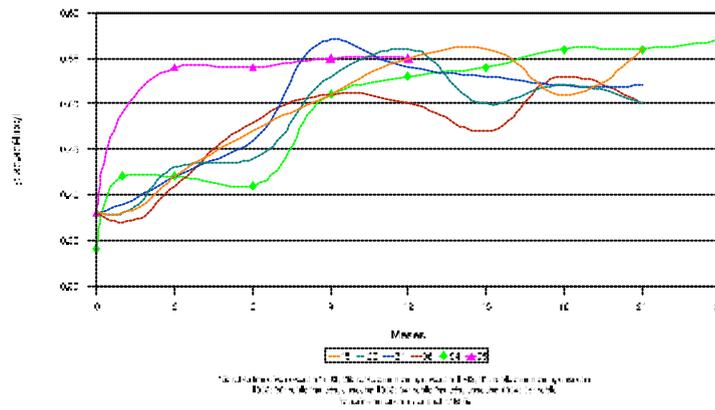


Gráfico 4.24. Acidez volátil.

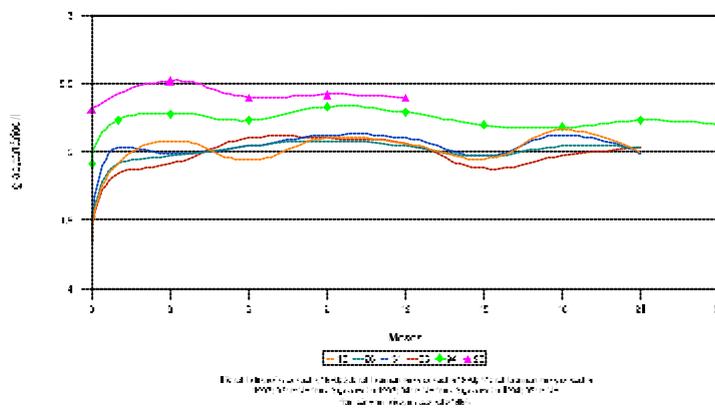


Gráfico 4.25. Acidez total.

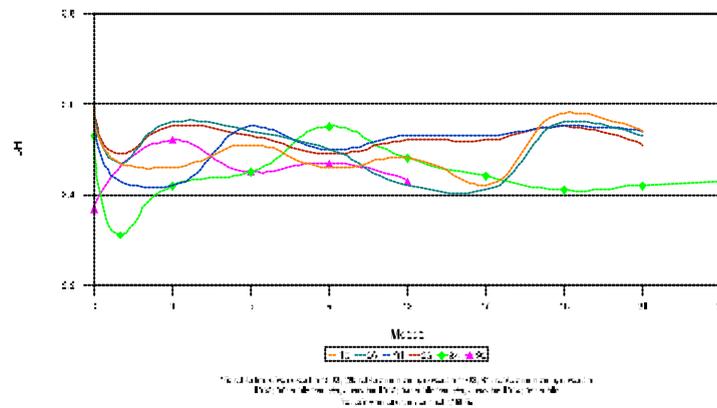


Gráfico 4.26. pH.

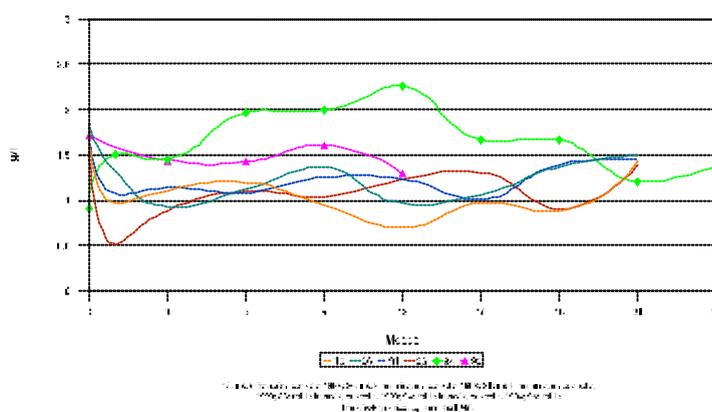


Gráfico 4.27. Ácido tartárico.

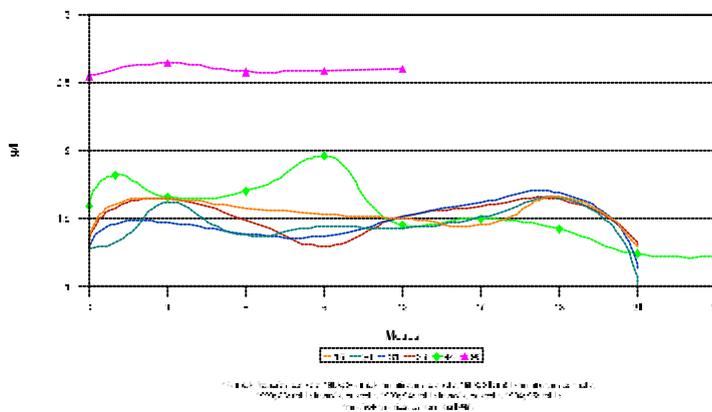


Gráfico 4.28. Tanino.

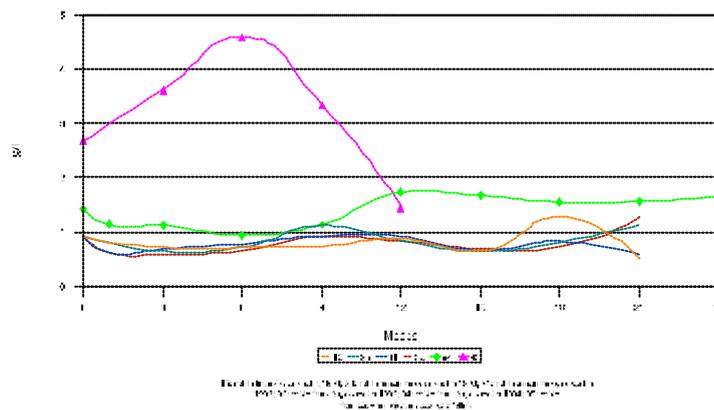


Gráfico 4.29. Catequinas.

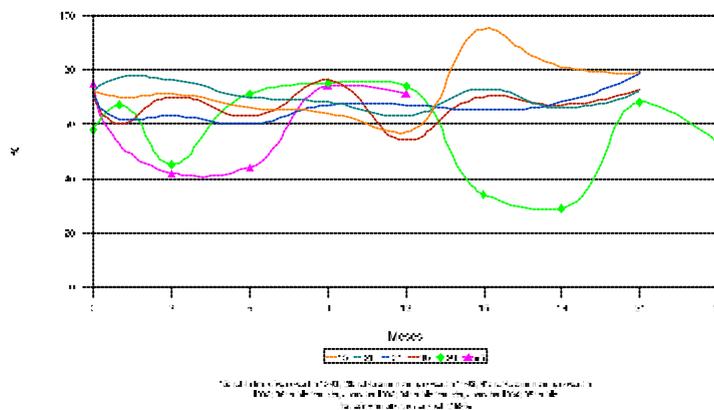


Gráfico 4.30. Polifenoles polímeros.

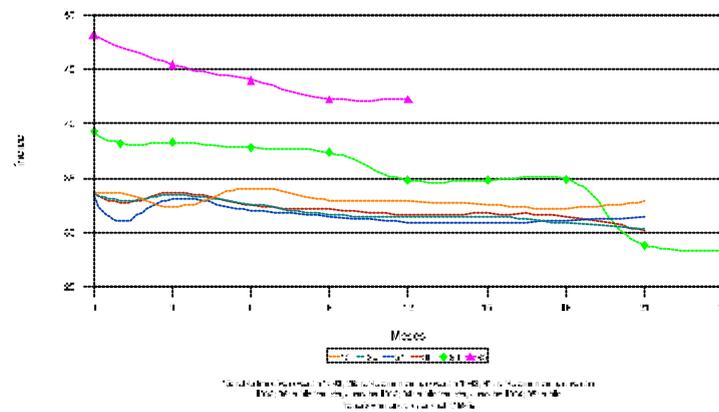


Gráfico 4.31. Índice de polifenoles totales.

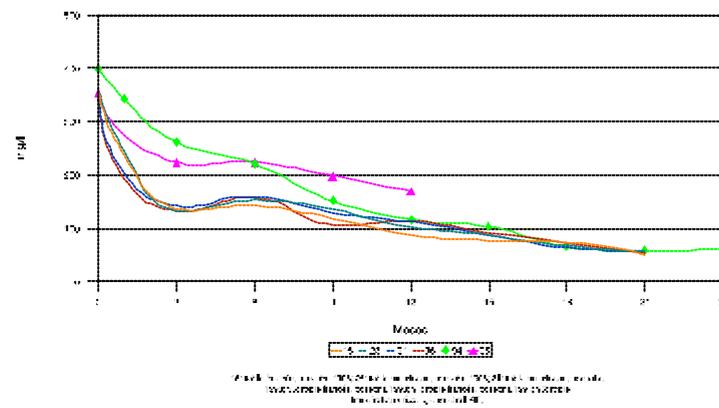


Gráfico 4.32. Antocianos monómeros.

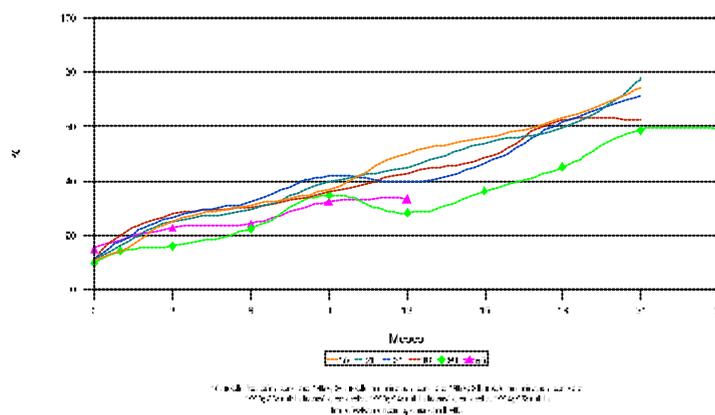


Gráfico 4.33. Antocianos polímeros.

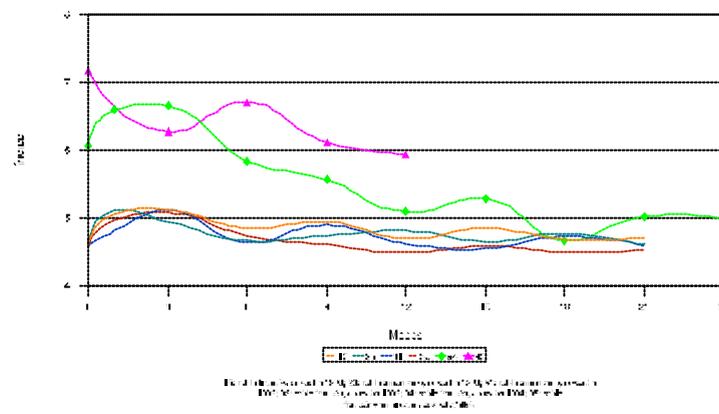


Gráfico 4.34. Intensidad colorante.

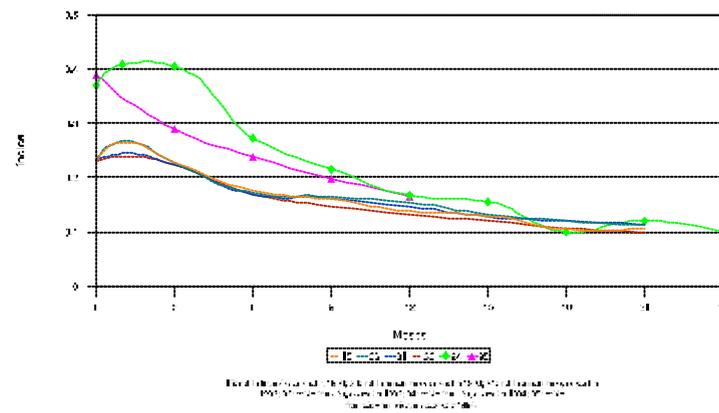


Gráfico 4.35. Tonalidad

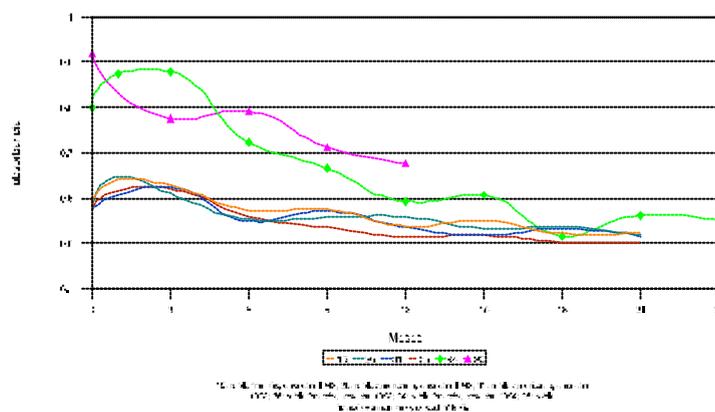


Gráfico 4.36. Densidad óptica 520 nm.

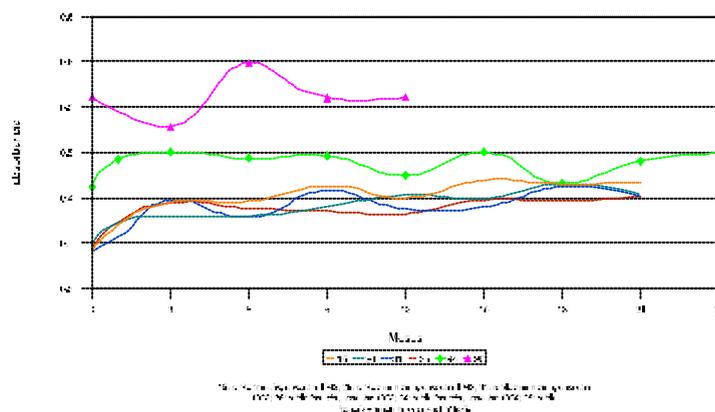


Gráfico 4.37. Densidad óptica 420 nm.

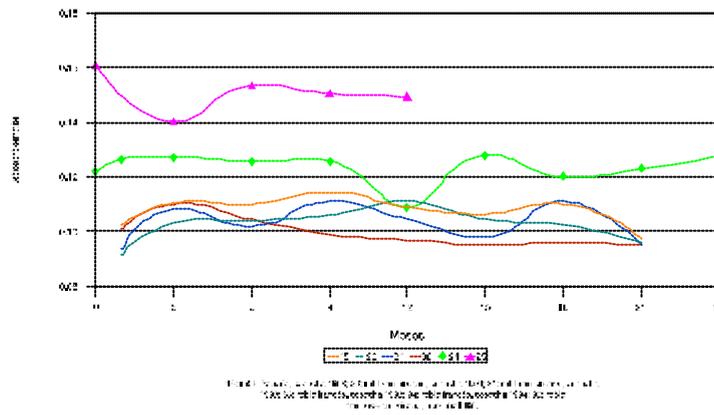


Gráfico 4.38. Densidad óptica 620 nm.

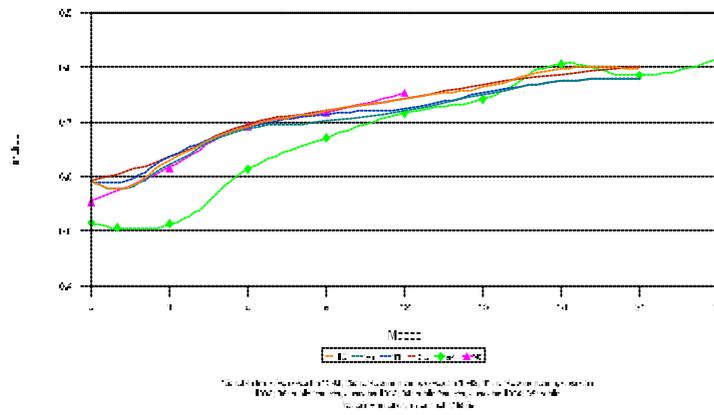


Gráfico 4.39. Índice de edad.

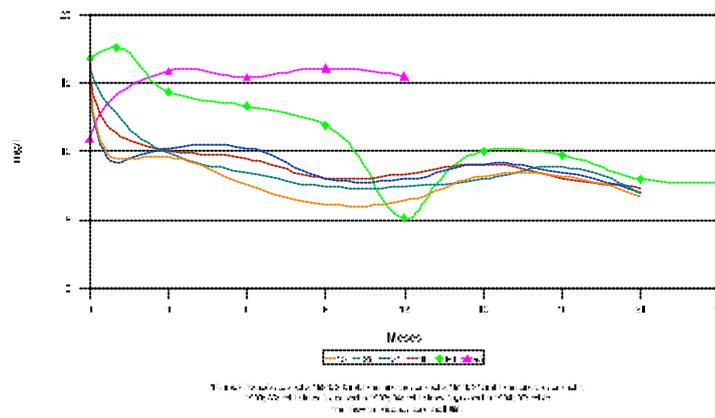


Gráfico 4.40. Sulfuroso libre.

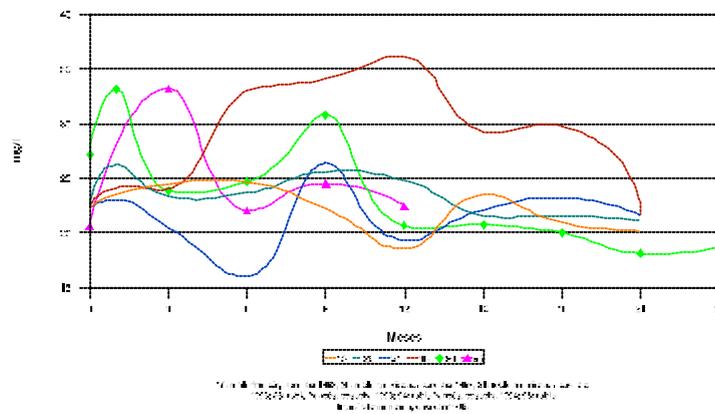


Gráfico 4.41. Sulfuroso total.

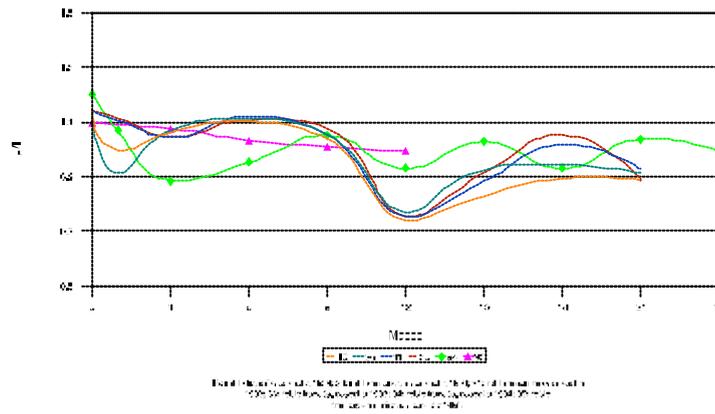


Gráfico 4.42. Potasio.

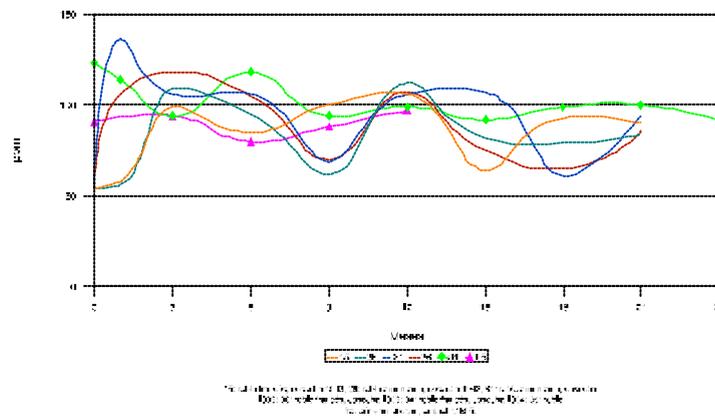


Gráfico 4.43. Sodio.

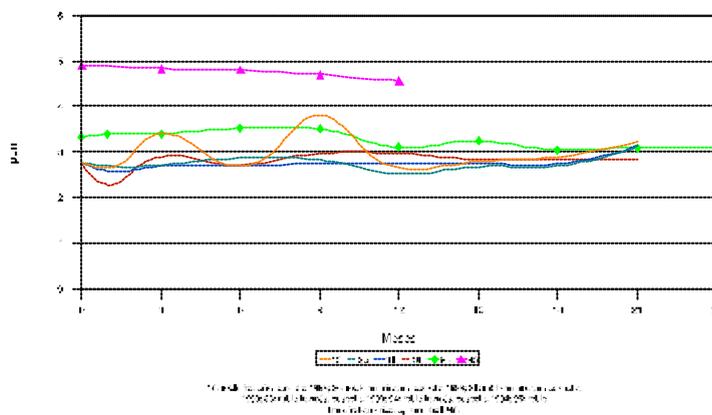


Gráfico 4.44. Hierro.

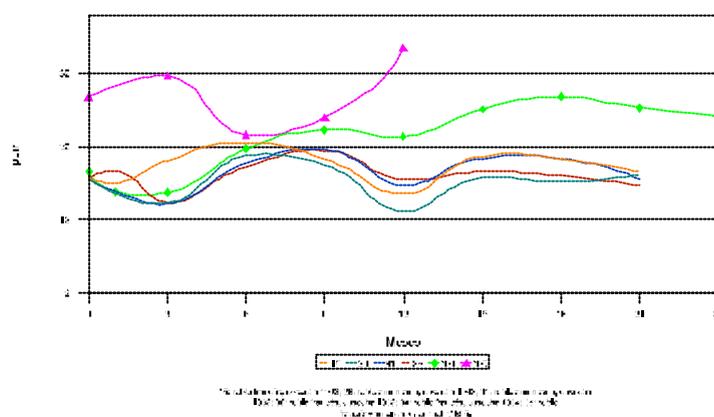


Gráfico 4.45. Ácido gálico.

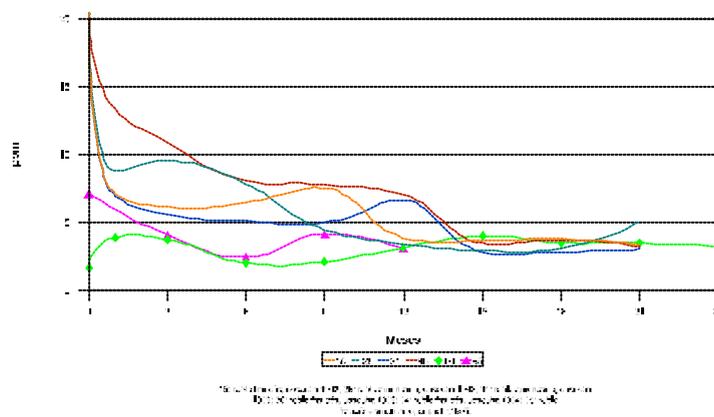


Gráfico 4.46. Ácido vainílico.

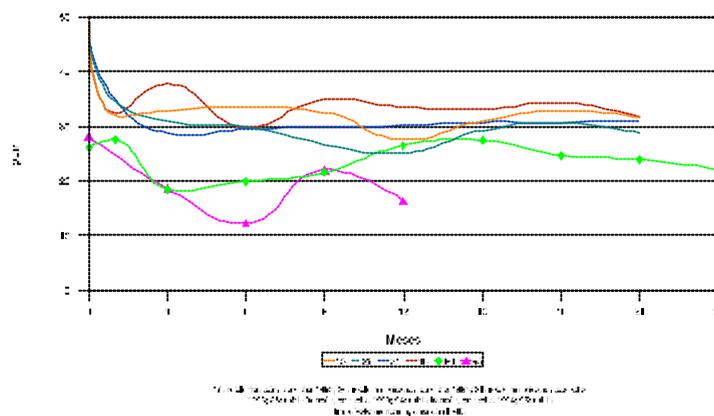


Gráfico 4.47. Ácido cafeico.

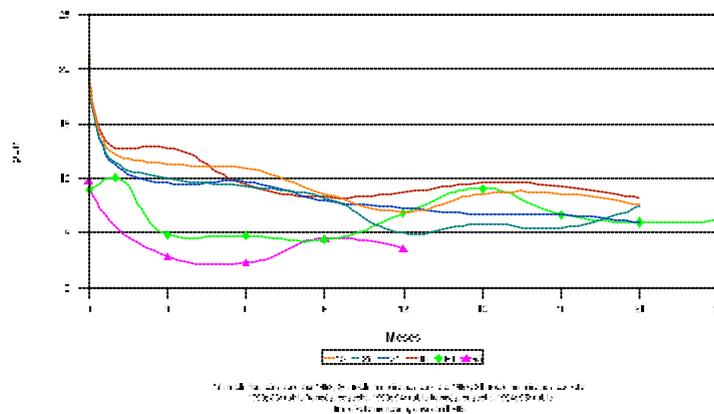


Gráfico 4.48. Ácido p-cumárico.

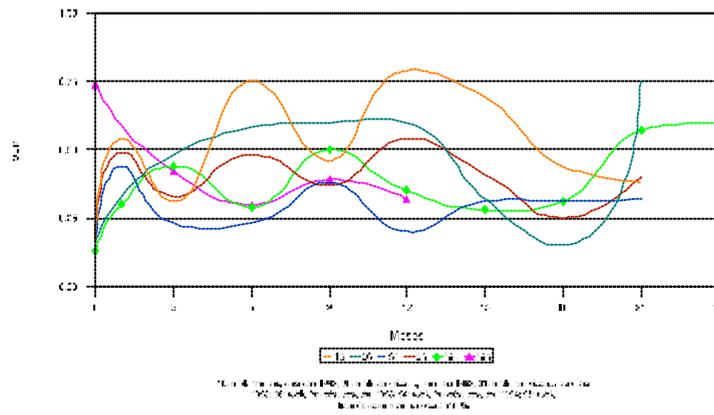


Gráfico 4.49. Hidroximetilfurfural.

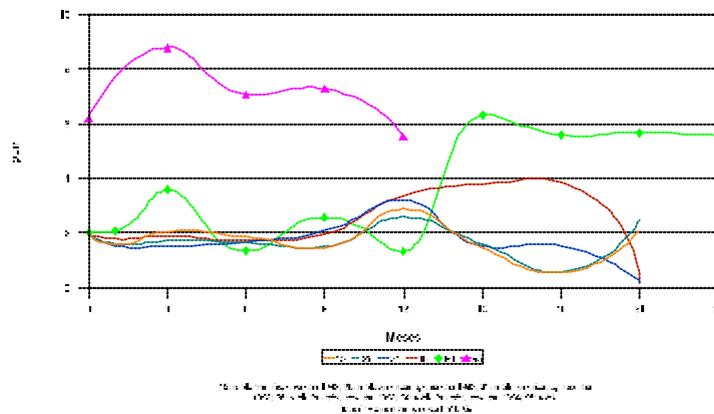


Gráfico 4.50. Ácido *p*-hidroxibenzoico.

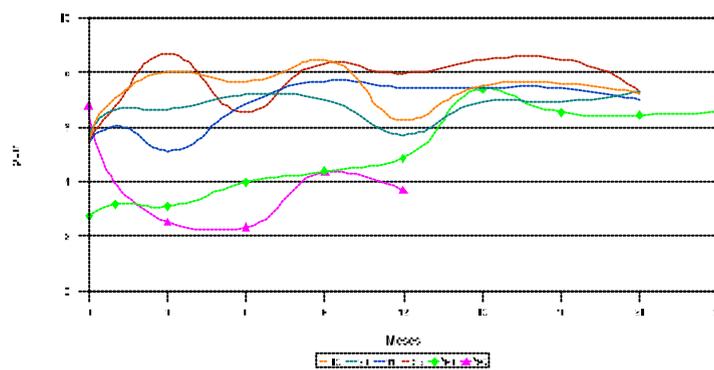


Gráfico 4.51. Ácido protocatéquico.

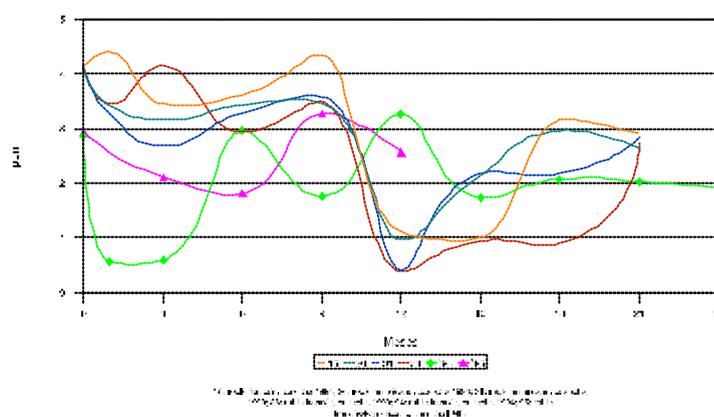


Gráfico 4.52. Aldehído protocatéutico.

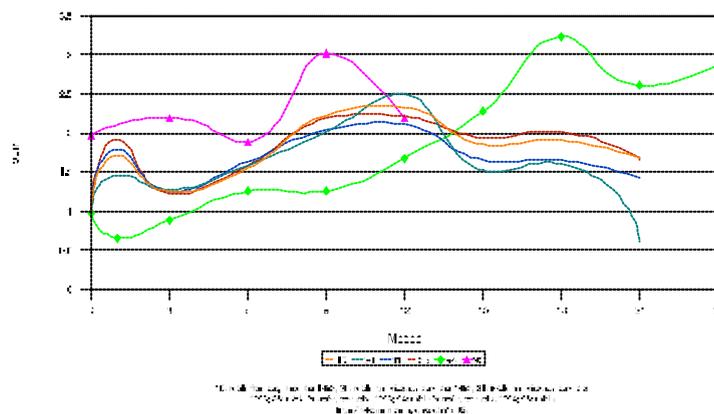


Gráfico 4.53. p-Vainillina.

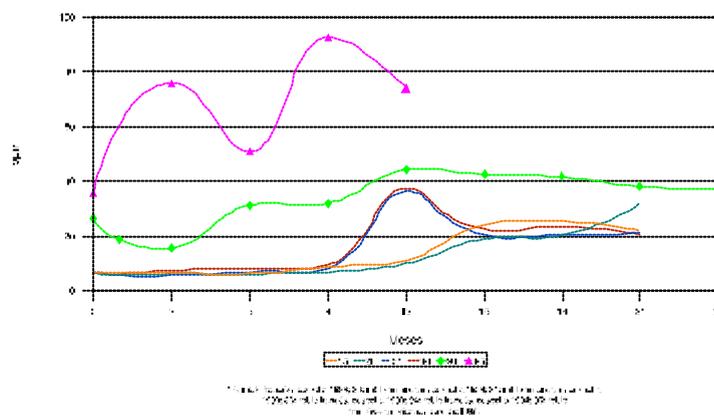


Gráfico 4.54. Ácido siríngico.

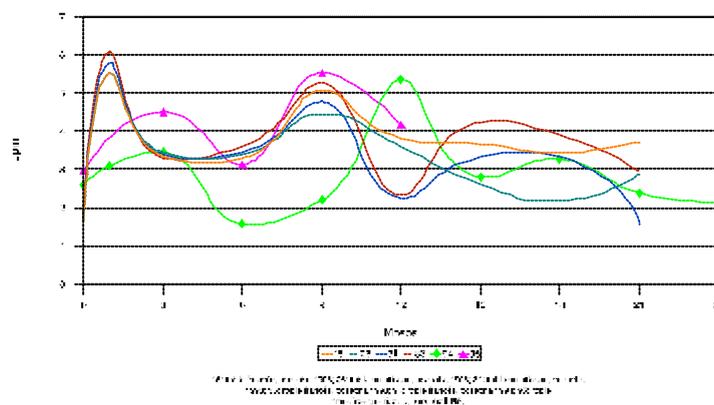


Gráfico 4.55. Siringaldehído.

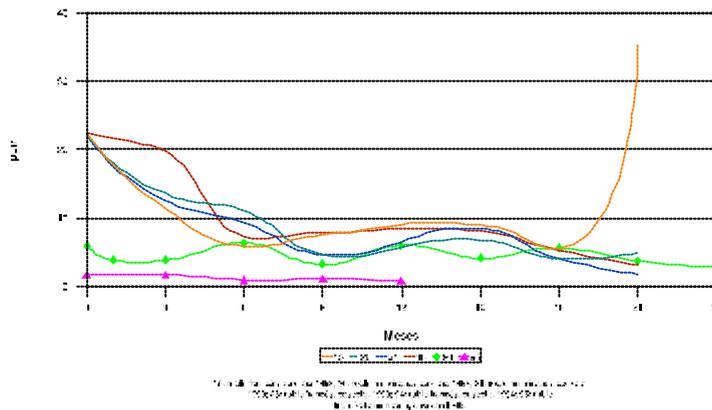


Gráfico 4.56. 2-Feniletanol.

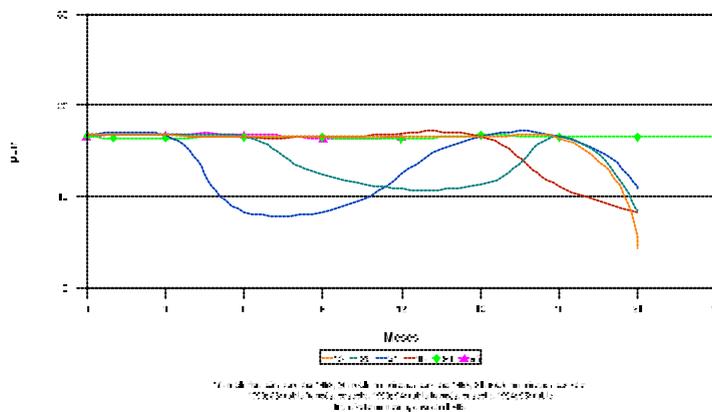


Gráfico 4.57. 2-Etilfenol.

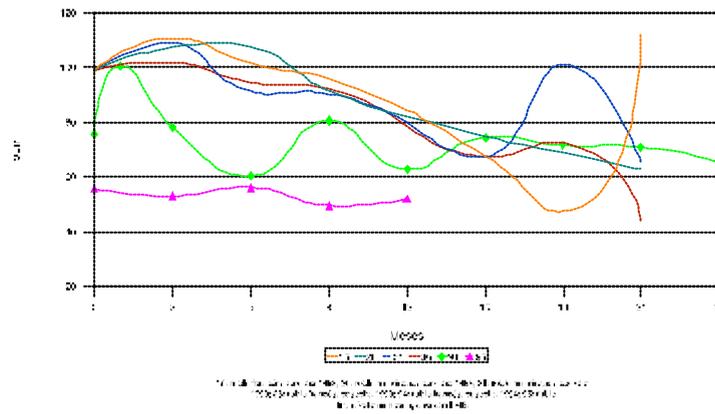


Gráfico 4.58. Alcohol isoamílico.

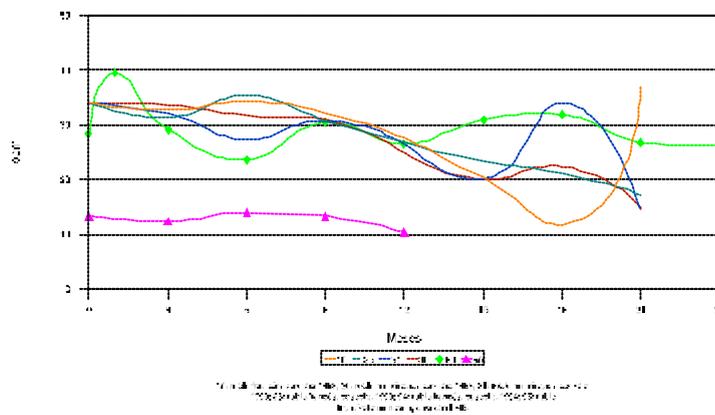


Gráfico 4.59. Alcohol amílico.

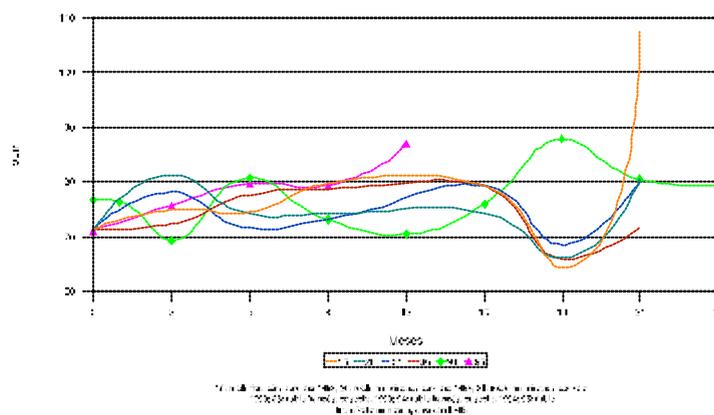
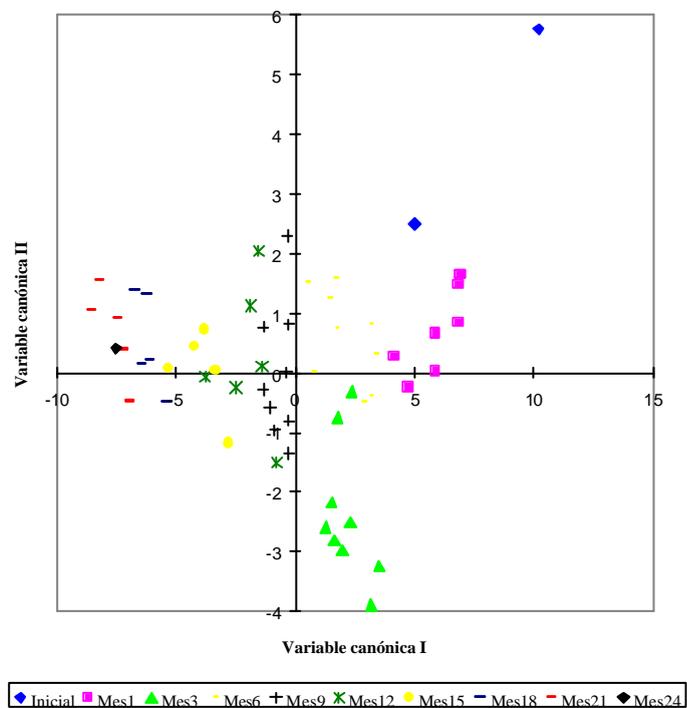
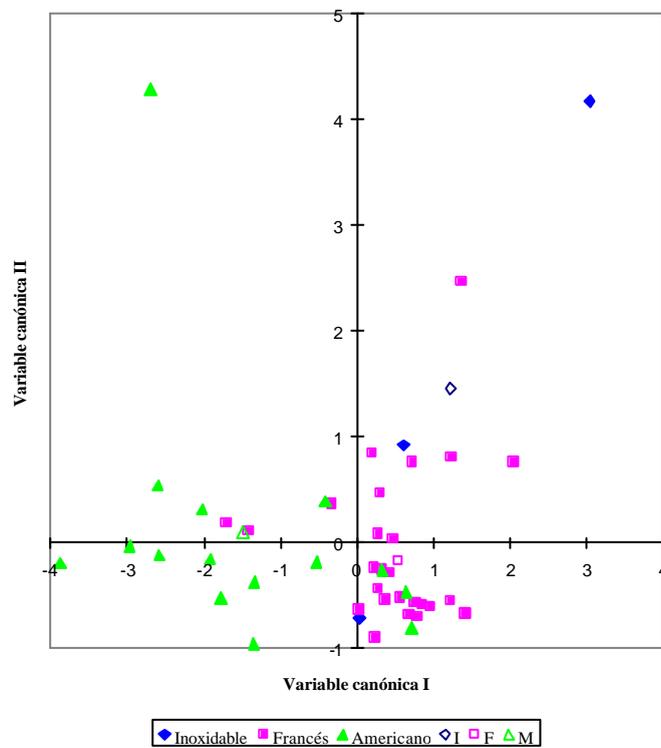


Gráfico 4.60. Acetato de etilo.



Grupos de variables canónicas: meses de envejecimiento; Inicial: mes cero.

Gráfico 4.61



Grupos de variables canónicas: (Acero) Inoxidable, (Roble) Francés y (Roble) Americano.
 Medias de grupos: I (inoxidable), F (francés) y M (americano).

Gráfico 4.62

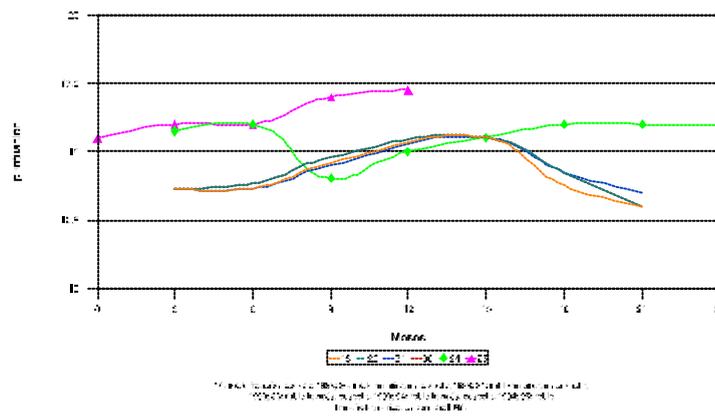


Gráfico 4.63. Color.

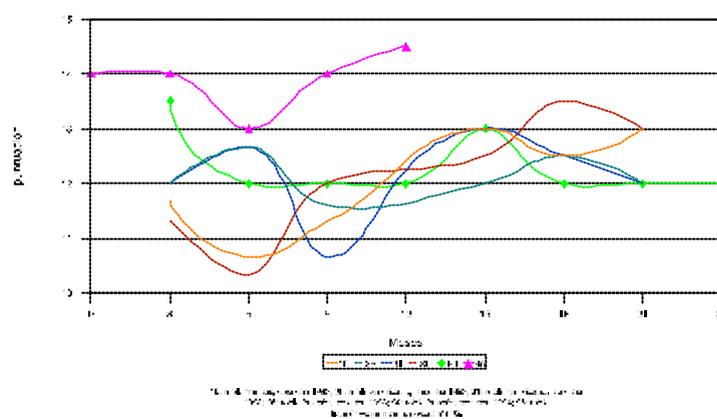


Gráfico 4.64. Gusto.

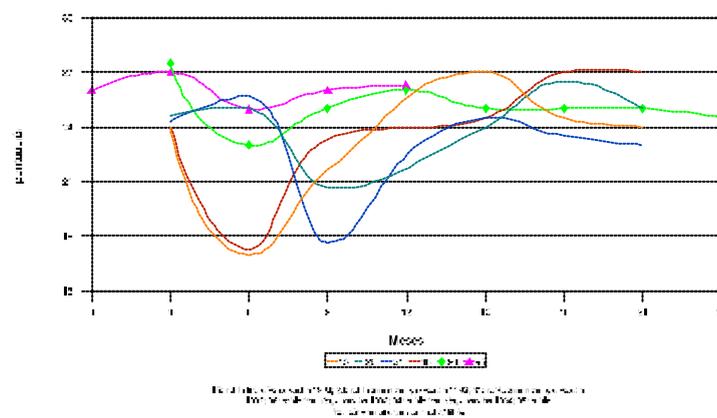


Gráfico 4.65. Olor.

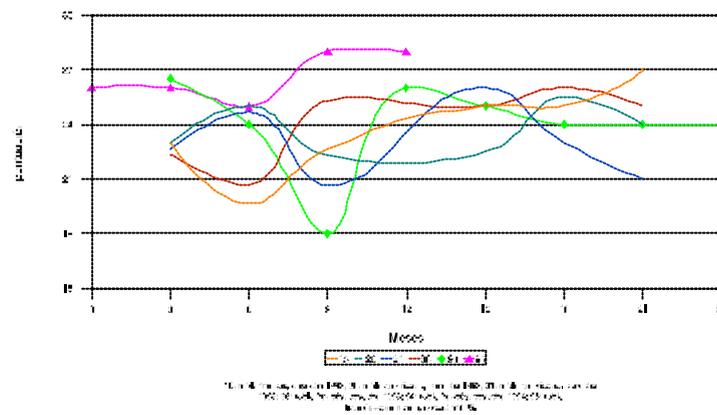
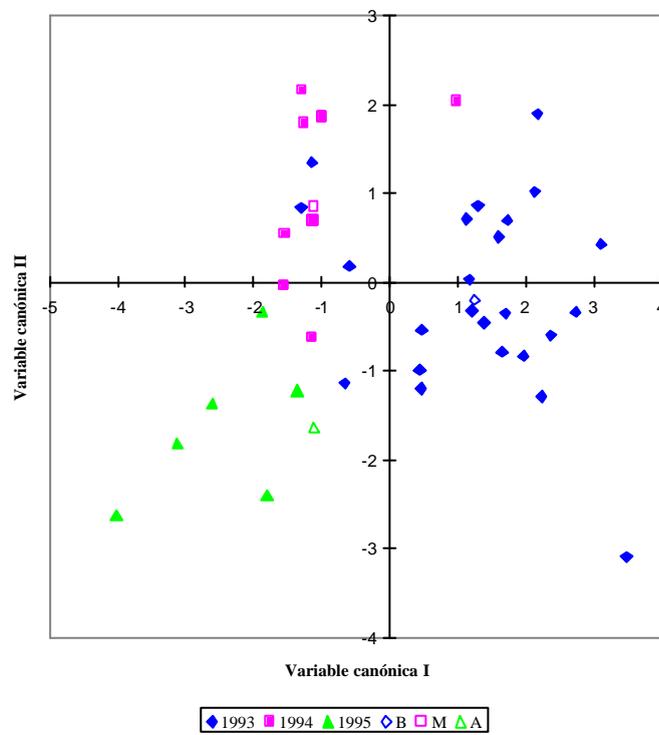


Gráfico 4.66. Gusto-olor.



Grupos de variables canónicas: añadas 1993, 1994 y 1995. Medias de grupos: B (1993), M (1994) y A (1995).

Gráfico 4.67