



Fundación
para la
Cultura del Vino

IV
Encuentro
Enológico

Patrocinan:



Crianza en barricas y otras alternativas

Madrid, 20 de marzo de 2007
Hotel Meliá Castilla



Informe Técnico

Colabora:



Patronato de la Fundación

Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación

Bodegas Codorníu

Bodegas Julián Chivite

Bodegas La Rioja Alta, S.A.

Bodegas Vega Sicilia

Vinos de los Herederos del Marqués de Riscal



INFORME TÉCNICO

Crianza en barricas y otras alternativas

Edita FUNDACIÓN PARA LA CULTURA DEL VINO

Pza. del Perú, 1 Esc. Izda. 1ºA

28016 Madrid

Tel.: 91 343 07 08/09 · Fax 91 345 35 25

fundacion@culturadelvino.org

www.culturadelvino.org

Presidente: Magín Raventós

Vicepresidente: Guillermo de Aranzábal

Gerente: Emilio Castro Medina

Todos los derechos reservados:

© Fundación para la Cultura del Vino

Diseño: Unaluna Publicidad

Madrid 2007



Fundación
para la
Cultura del Vino

Crianza en barricas y otras alternativas



Informe Técnico

Índice General



7	Capítulo I Tratamiento de la madera en origen
9	1. Tratamiento de la madera de roble para tonelería
25	Capítulo II Proceso de fabricación de la barrica
27	1. Sobre el curado de roble en tonelería <i>Parte 1. Evolución de elagitaninos y polifenoles de bajo peso molecular en madera de robles americanos y europeos de distintas procedencias.</i>
35	2. Sobre el curado de roble en tonelería <i>Parte 2. Evolución de compuestos volátiles de robles americanos y europeos de distintas procedencias.</i> <i>Influencia en la respuesta frente al tostado</i>
43	Capítulo III Influencia de la barrica en el vino
45	1. Evolución de compuestos volátiles y de aminas biogénas en vinos envejecidos en barricas de roble
57	2. Incidencia del origen de la madera de roble en la composición y calidad sensorial de los vinos durante la crianza en barrica
67	3. Influencia del origen del roble en la modificación de la composición aromática de los vinos durante la crianza
75	4. Efecto del uso de las barricas de roble en la composición volátil del vino. Optimización del tiempo de envejecimiento

83	5. Los aromas que el roble aporta al vino; influencia del grado de tostado de las duelas	153	Capítulo IV La higiene en el parque de barricas
89	6. Evolución de la composición volátil de vinos envejecidos durante 18 meses en barricas de roble	155	1. Limpieza y desinfección aplicadas a recipientes de madera destinados a la vinificación y crianza de vinos
95	7. Compuestos aromáticos extraíbles de la madera. Evolución durante la maduración en barrica y el envejecimiento en botella	179	Capítulo V Alternativos
99	8. La madera en el envejecimiento de vinos	181	1. Tanino: la revolución enológica. Mito o realidad
107	9. Influencia de la crianza en barrica y de la microoxigenación sobre la estabilización de la materia colorante del vino y sobre su astringencia	191	2. Las virutas y los bloques: como razonar su puesta en práctica
117	10. Evolución de las aminas durante el envejecimiento del vino tinto en barricas de roble americano	199	3. Alternativas a la crianza en barrica
125	11. Evolución del color de vinos microoxigenados durante su envejecimiento en barrica o botella	205	4. Los chips de roble como herramienta de vinificación y crianza
133	12. La crianza en barricas sobre lías de los vinos tintos. Interés de las oxidaciones en condiciones de reducción	211	5. Sistemas alternativos al envejecimiento en barrica
145	13. Crianza de vino de garnacha tinta en barricas de roble nuevas: resultado de tres años de experimentación sobre el efecto del continente	219	6. Crianza sobre lías, chips y microoxigenación: utilización conjunta en el envejecimiento de vinos tintos. Ventajas del uso de levaduras seleccionadas.
		227	7. Envejecimiento de vinos tintos en sistemas alternativos a las barricas de roble. Parámetros básicos y edad química

Capítulo I

Tratamiento

de la madera

en origen





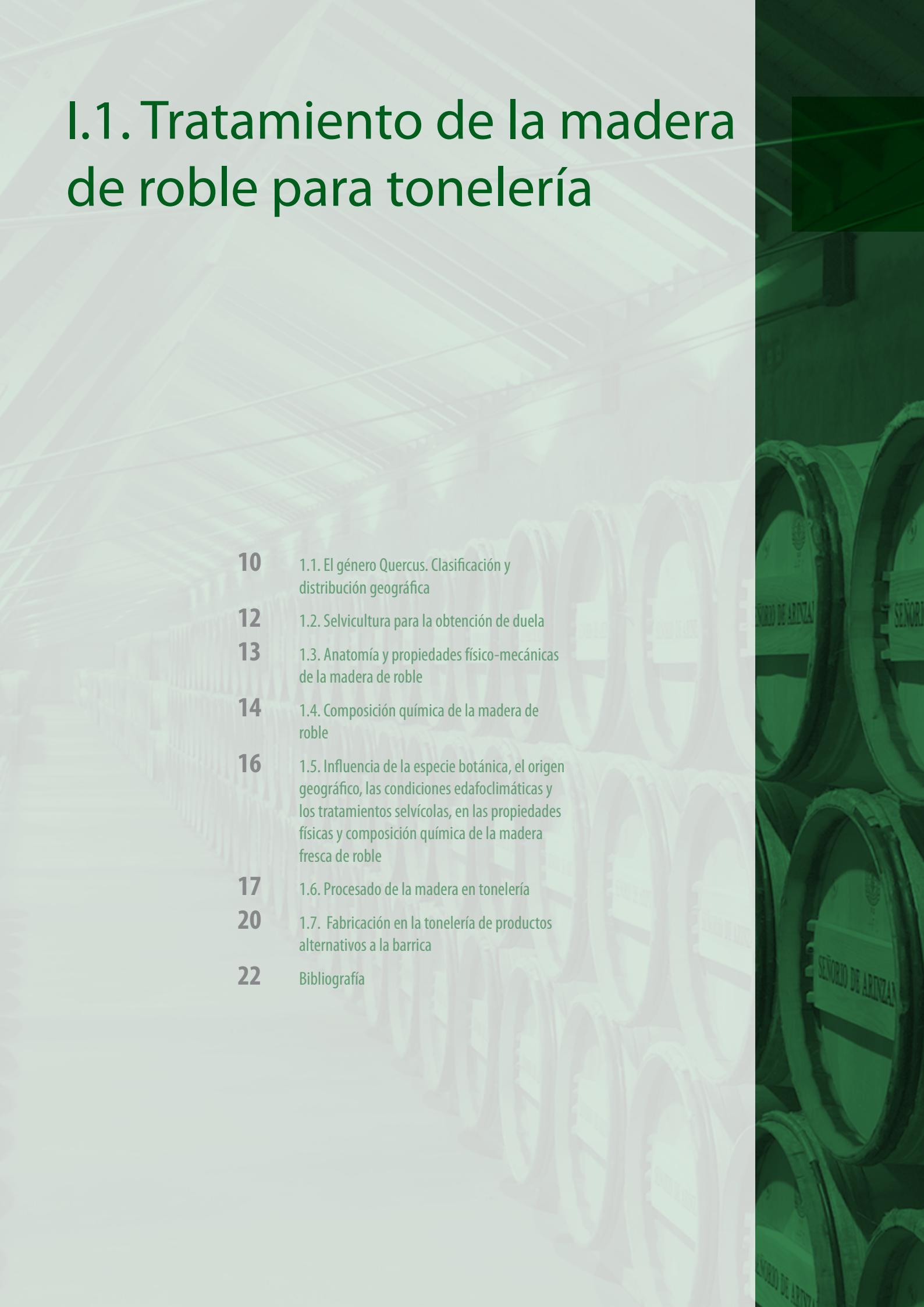
9

1. Tratamiento de la madera de roble para tonelería

Brígida FERNÁNDEZ DE SIMÓN

Estrella CADAHÍA

I.1. Tratamiento de la madera de roble para tonelería

- 
- | | |
|-----------|--|
| 10 | 1.1. El género <i>Quercus</i> . Clasificación y distribución geográfica |
| 12 | 1.2. Selvicultura para la obtención de duela |
| 13 | 1.3. Anatomía y propiedades físico-mecánicas de la madera de roble |
| 14 | 1.4. Composición química de la madera de roble |
| 16 | 1.5. Influencia de la especie botánica, el origen geográfico, las condiciones edafoclimáticas y los tratamientos selvícolas, en las propiedades físicas y composición química de la madera fresca de roble |
| 17 | 1.6. Procesado de la madera en tonelería |
| 20 | 1.7. Fabricación en la tonelería de productos alternativos a la barrica |
| 22 | Bibliografía |



Brígida FERNÁNDEZ DE SIMÓN

Estrella CADAHÍA

Centro de Investigación Forestal. CIFOR-INIA. Madrid

El inicio de la crianza de los vinos coincide con la necesidad de transportarlos desde las zonas de producción hasta las de consumo. El primer testimonio sobre la utilización del tonel data del año 51 a. C., en los Comentarios de Julio Cesar sobre "la Guerra de las Galias" (Gautier, 2000; 2003). Durante la época romana y la caída del Imperio los vinos procedentes de Grecia, la Galia e Hispania se transportaban por vía marítima y se almacenaban en depósitos de gran volumen de madera, principalmente de roble, ya que se trataba de un material abundante en el entorno, de fácil manejo, resistente y poco permeable. Es en esta época cuando aparecieron gran número de recipientes de madera (barricas, barriles, pipas, toneles, cubas...) de capacidades variables entre 200 y 500 litros, que probablemente se utilizaron también para el transporte terrestre de los vinos. En algunas zonas también se utilizaban otras maderas como cerezo, castaño, haya, fresno, etc. (Martínez, 2006)

El uso de la madera se generalizó a partir del S. XVI para el transporte marítimo al Nuevo Mundo. De este modo se pudo conocer que los vinos se clarificaban mejor y se conservaban durante más tiempo cuando permanecían en recipientes de madera, aunque no de forma indefinida, porque terminaban avinagrándose. Esto se solucionó poniendo el vino en botellas, al cabo de cierto tiempo de estancia en la barrica. Así se integró en el "arte y manera de hacer el vino" una etapa de estancia en toneles o barricas de madera, que con el tiempo se denominó crianza, aún cuando no fuera a ser transportado en ellas. En Burdeos, en 1836, con un ambiente no excesivamente caluroso y una alta humedad, se diseñó ex profeso para sus vinos, de elevada acidez y con altos contenidos en taninos, y que por tanto se resistían a la influencia de la madera, la barrica bordelesa de 225 litros (Fernández-Golfín y Cadahía, 1999). En España, los pioneros en su introducción, allá por los años 1850-1860, fueron Luciano Murrieta, fundador de las Bodegas Marqués de Murrieta, en Logroño, y el enólogo francés Jean Pineau, que asesoraba a Bodegas Marqués de Riscal (Palacios, 1991). Esta forma de hacer el vino ya había sido utilizada con éxito en 1786 por los hermanos Quintero en Labastida (Álava), pero las medidas proteccionistas de la Real Junta de Cosecheros para los vinos de la zona supusieron un freno importante para el desarrollo de técnicas innovadoras (Gómez et al., 2000). A mediados del siglo XX, el uso de recipientes de madera sufrió un notable abandono debido a la proliferación de materiales más inertes, como el cemento o el acero inoxi-

dable, pero en la década de los noventa la utilización de la barrica ha vuelto a resurgir de forma importante, y actualmente se ha convertido en una moda mundial (Vivas et al., 1991; Gautier 2000; Singleton, 2000).

No es fácil documentar cuándo y cómo se impone el roble sobre otras maderas, pero las razones por las que se impuso no fueron arbitrarias ni fortuitas. El roble era abundante en Europa y mecánicamente era y es la madera más resistente que existía en el continente. De ahí que no sea difícil pensar que las barricas o toneles más resistentes y duraderos fueran los de roble, ganándose fama con el paso del tiempo. Además el azar quiso que esta madera fuera capaz de modificar favorablemente las características gustativas y olfativas del vino, congregando una misma madera los dos aspectos más importantes para un tonel destinado al almacenamiento prolongado de vinos: la resistencia mecánica y el gusto adecuado.

1.1- El género *Quercus*. Clasificación y distribución geográfica

El roble pertenece al género *Quercus*, que está formado por más de 600 especies, aunque sobre esta cifra los autores no se ponen muy de acuerdo, ya que algunos citan 300 y otros 500. Constituye, dentro de la familia de las Fagáceas, la subfamilia *Quercoideae*, que se extiende por el Hemisferio Norte, a lo largo de Europa, América del Norte, América Central y sudeste de Asia, y algo en el norte de África y Sudamérica. El número de especies aumenta de Este a Oeste, siendo Méjico el país con mayor diversidad.

En Europa, el género *Quercus* está representado por 29 especies, que se agrupan en 4 subgéneros: *Oersted* (antiguo *Lepidobalanus*), *Erythrobalanus*, *Cerris* y *Sclerophyllodrys*, cuya distribución territorial se encuentra muy mezclada (Tabla 1).

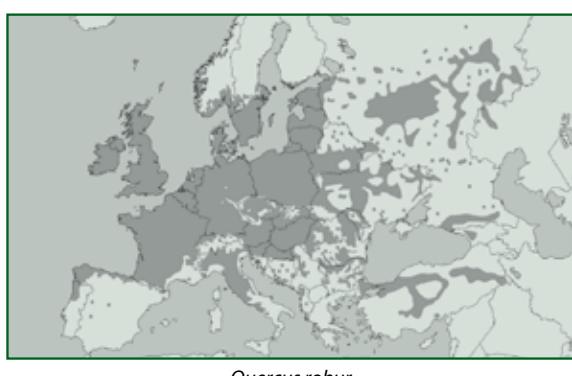
Tabla 1
Principales especies del género *Quercus* presentes en Europa
(Fernández-Golfín y Cadahía, 1999)

Oersted	Erythrobalanus	Cerris	Sclerophyllodrys
<i>Q. congesta</i>	<i>Q. rubra</i> L. Roble rojo americano	<i>Q. cerris</i> L. Roble turco	<i>Q. alniflora</i> Poech. Roble chipriota dorado
<i>Q. faginea</i> Lam. Roble portugués o Quejigo		<i>Q. suber</i> L. Alcornoque	<i>Q. coccifera</i> L. Coscoja
<i>Q. frainetto</i> Ten. Roble de Hungría		<i>Q. trojana</i> Webb. Roble de Macedonia	<i>Q. ilex</i> L. Encina
<i>Q. fruticosa</i> Brot. Roble de Lusitania			
<i>Q. infectoria</i> Olivier			
<i>Q. petraea</i> Liebl. Roble sésil (ant. sessiliflora)			
<i>Q. pubescens</i> Willd. (ant. lanuginosa)			
<i>Q. pyrenaica</i> Willd. Rebollo			
<i>Q. robur</i> L. (ant. pedunculata)			
<i>Q. canariensis</i> Willd. Quejigo			

El género *Oersted* (ant. *Lepidobalanus*) incluye las dos principales especies utilizadas para tonelería: *Q. petraea* o *sessilis* y *Q. roburo* *pedunculata*. Se encuentran prácticamente repartidas por todo el continente europeo, también en España, pero el principal productor es Francia, donde se cultivan unos tres millones de hectáreas de robledales (Figura 1). Por su fuerte hibridación, no es fácil distinguir entre *Q. robur* y *Q. petraea*. La mayoría de los bosques explotados para la producción de duela están poblados por las dos especies, pero algunos ofrecen poblaciones más puras que otros, en función de las condiciones más idóneas para el desarrollo de cada una de ellas, de modo que en la práctica se distingue la zona de procedencia y no la especie. *Quercus petraea* se da principalmente en la región Centro de Francia (Allier, Tronçais, Nevers), con 520.000 ha. y en las regiones de Bourgogne (630.000 ha.), Vosges y Argonne, donde se adapta bien a los suelos arenosos y no es muy exigente en luminosidad. Esta especie se cultiva según la técnica *haute futaie* o monte alto regular, en la que los árboles son altos y de buena calidad, pudiendo llegar a diámetros de más de 60 cm. (Keller, 1992; Vivas, 1998). La especie *Q. robur* crece fundamentalmente en la región de Limousin y en el suroeste en la zona de Aquitania, donde disponen de 6 millones de m³ de robledal en 45.000 hectáreas, aunque el 70% de los pies tiene menos de 40 cm. de diámetro. Se cultiva con la técnica *taillis sous futaie* o monte bajo con resalvos, porque requiere mucha iluminación y suelos fértiles.

Figura 1

Áreas de distribución de *Quercus petraea* y *Quercus robur* en Europa



En España, según el último Inventario Forestal (1999) disponemos de una superficie de bosques de robles de 125.000 ha., incluyéndose en estos datos sin distinción el conjunto de *Q. robur* y *Q. petraea*. Estas masas forestales se localizan principalmente en el Norte y Nordeste de la Península. En general, están en buen estado y en muchas zonas se está realizando su aprovechamiento forestal.

Además de estas dos especies, hay otra especie de *Quercus*, *Quercus pyrenaica* Willd., conocida como rebollo o melojo, autóctona de la península ibérica, evaluándose su masa forestal arbolada aproximadamente en 320.000 ha, distribuidas en la mayor parte de las Comunidades Autónomas, aunque centrada en el cuadrante noroccidental, y especialmente en Castilla y León. Muchas de estas masas forestales de *Q. pyrenaica* están en buen estado, manifestándose como montes altos de espesura completa y gruesos fustes. Sin embargo, muchas otras no han tenido en los últimos años ningún tipo de tratamiento selvícola, al quedar en desuso el aprovechamiento tradicional de su madera para traviesas de tren, barcos, y especialmente leña aprovechada en monte bajo, que ha marcado las características de muchas masas. Esto ha llevado a su degradación progresiva, presentando un alto porcentaje de pies con diámetros inferiores a 40 cm, árboles con gran número de nudos, fustes torcidos y cortos, lo que reduce notablemente su rendimiento final en madera de calidad, y hace inviable su uso para obtención de madera con rentabilidad a corto plazo. Las investigaciones que se están llevando a cabo con esta especie han permitido contemplar su aprovechamiento para la fabricación de astillas o chips para envejecimiento acelerado de vinos, una vez que ya hemos conocido sus aptitudes para el envejecimiento de vinos de calidad (Cadahía y Fernández de Simón, 2004).

En América se cultivan del orden de 24 especies, encuadradas todas ellas dentro de dos grandes grupos, Robles blancos (subgénero *Quercus Oersted*) y Robles rojos (subgénero *Erythrobalanus*) (Tabla 2), pero únicamente los robles blancos se emplean para la fabricación de barricas. Evidentemente, no todos ellos son iguales para el envejecimiento de vinos de calidad, por lo que es necesario identificar la madera por su procedencia (Roble de Virginia, Missouri, Oregón, etc). Debido a su superioridad desde el punto de vista enológico, en Estados Unidos se conoce a la especie *Q. alba* como True White Oak (Roble blanco verdadero). Esta especie se cultiva en la costa Este de los EEUU y se identifica también por su lugar de origen, siendo las zonas productoras principales: Missouri, Ohio, Illinois, Tennessee, Oregón, etc.

Tabla 2 Principales especies del género <i>Quercus</i> presentes en América (Fernández-Golfín y Cadahía, 1999)		
Oersted	Erythrobalanus	
<i>Q. alba</i> L.	<i>Q. rubra</i> L.	Roble rojo del norte
	Roble blanco americano	
<i>Q. montana</i> Willd.	<i>Q. velutina</i> L.	Roble negro
	Roble-castaño	
<i>Q. stellata</i> Wan.	<i>Q. falcata</i> M.	Roble rojo del sur
	Roble de los postes (Virginian oak)	
<i>Q. lyrata</i> Walt.	<i>Q. coccinea</i> M.	Roble escarlata
	Overcup (Virginian oak)	
<i>Q. prinus</i>	<i>Q. nigra</i> L.	Roble de agua
	Roble de los pantanos	
<i>Q. macrocarpa</i> M.	<i>Q. phellos</i> L.	Roble-sauce
	Roble de las bellotas grandes (Bur oak)	
<i>Q. bicolor</i> Willd.	<i>Q. maricalanda</i> D.	Blackjack oak
	Roble de pantano (Swamp oak)	
<i>Q. muehlenbergii</i> E.	<i>Q. palustris</i> M.	Pino-roblo o Roble de los pantanos
	Chinquapin oak	
<i>Q. virginiana</i> L.	<i>Q. shumardii</i> B.	Roble de Shumard
	Roble siempreverde	
<i>Q. garryana</i>	<i>Q. laurifolia</i> M.	Roble laurel
	Roble blanco de Oregón	
<i>Q. michauxii</i> Nutt.	<i>Q. kelloggii</i>	Roble negro de California
Roble-castaño de los pantanos (Swamp chestnut oak)		

1.2. Selvicultura para la obtención de duela

Para producir madera de calidad se requiere que los árboles adopten un porte forestal: altura elevada, fuste único y recto, copa reducida al tercio o a la mitad de la altura, ausencia de ramas en el tronco principal, diámetro importante del tronco y forma cilíndrica del mismo. Por ello, la mayor parte del roble destinado a tonelería procede de explotaciones controladas en las que se debe aplicar una selvicultura adecuada desde los comienzos del crecimiento de los árboles: el bosque debe ser cultivado. De una forma natural, sin intervención del ser humano, el bosque de roble produce muchos árboles de baja calidad y pocos buenos. El hombre puede regular la fuerte competencia que se produce entre ellos a favor de los segundos, los de buena calidad.

Uno de los problemas que presenta el roble es su débil dominancia apical, por lo que tiene tendencia a bifurcarse o a ramificarse con facilidad. Por ello los árboles han de crecer en compañía de otros, ya que por efecto de la competencia lateral se favorecerá la formación de troncos únicos y rectos. Ninguna actuación debe dar lugar a la puesta en luz repentina del tronco de los árboles, ya que éstos se cubren con facilidad de brotes chupones, que deprecian considerablemente la madera. Las claras serán, por tanto,

moderadas y se actuará sobre todo en árboles dominantes y codominantes, que irán adquiriendo mayor consistencia a medida que la competencia disminuya. Como norma general, éstos deben tener la copa a la luz y el tronco a la sombra. Por otro lado, los cambios bruscos de densidad provocan incrementos fuertes del crecimiento en diámetro, con lo que los anillos de crecimiento pasan a estar muy separados, lo que no es conveniente.

En las primeras etapas la densidad debe ser superior a los 10.000 pies/ha. Será preciso hacer clareos desde los 15 años en adelante, a intervalos de 7 a 10 años, llegándose a densidades de 2.000-2.500 pies/ha., en una primera fase. La primera clara puede conllevar la preselección de los candidatos a pies de porvenir, en un número de 200-300 pies/ha., para luego realizar la selección definitiva a los 50-60 años. El espaciamiento adecuado entre los pies de porvenir definitivos oscilará entre 10 y 12 metros (70-100 pies/ha.).

Cuando el robledal se cultiva según la técnica de *hau-te futiae* o monte alto regular, se obtienen ejemplares de gran calidad, para lo que es necesario respetar un ciclo riguroso de operaciones de selección y de cortas de aclareo, dirigidas siempre a favorecer la obtención

de árboles de fustes rectos, de gran altura y el mayor diámetro posible. Si esto se realiza de forma adecuada la corta podrá iniciarse antes (90-100 años), ya que de lo contrario los diámetros serán reducidos y habrá que esperar más tiempo (120 años o más). Es el modo de cultivo en el que se obtiene un menor número de pies por ha., pero el rendimiento es en madera de la mejor calidad, como es el caso del bosque de Tronçais, en el Centro de Francia. Generalmente son bosques provenientes de siembras artificiales o plantaciones, por lo que los árboles tienen la misma edad, llegando al estado óptimo de corta al mismo tiempo. Después de la corta queda una maleza proveniente de la regeneración natural de semillas que constituye la base del futuro robledal (Vivas, 1998).

El robledal cultivado como *taillis sous futaie* o monte bajo con resalvos (también monte medio regular), proviene de ejemplares rebrotados de cepa, que se llaman chirpiales, y que se encuadran en dos estratos. En el inferior se encuentran los ejemplares más jóvenes, que no han sido sometidos a reconversión. En el superior, que suele ocupar aproximadamente la mitad de la superficie, tenemos los ejemplares seleccionados para la explotación en las operaciones de resalvo, que suelen tener edades variables. También se obtienen ejemplares de buena calidad, aunque no tan alta y tan homogénea como en el caso de *haute futaie*. Suelen ser árboles más bajos (25-30 m), de mayor grosor y de madera más porosa. Los árboles del estrato superior, que son fértiles, aseguran una siembra natural que se desarrolla por debajo de los chirpiales más jóvenes (Vivas, 1998).

1.3. Anatomía y propiedades físico-mecánicas de la madera de roble

La madera para fabricación de barricas debe de cumplir una serie de características físico-mecánicas como baja porosidad y permeabilidad, tamaño del anillo y densidad convenientes, alta resistencia mecánica, facilidad al hendidio, alta durabilidad, etc., que permitan la obtención de las duelas, la construcción de la barri- ca y el adecuado equilibrio entre los fenómenos de difusión gaseosa y permeabilidad que tienen lugar en la interacción madera-vino. Estas características exigen una estructura especial que sólo poseen algunas especies.

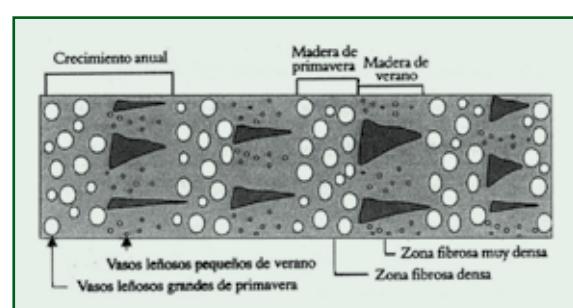
Si observamos un corte transversal de un tronco de roble, podremos distinguir a simple vista una serie de elementos y zonas perfectamente definidos (Fernández-Golfín y Cadahía, 1999):

- corteza muerta o exterior, que protege a la madera.
- corteza interna o viva, con funciones conductoras.

- cambium, causante del crecimiento en espesor del tronco.
- albura, de color claro, contiene células vivas con funciones conductoras y de almacenamiento.
- duramen, de color más oscuro y mayor grosor, formada por células muertas con función de soporte mecánico.
- médula, tejido blando alrededor del cual se produjo el primer crecimiento en espesor del tallo recién formado.

Mención especial merecen los anillos de crecimiento. Estos anillos se forman a partir del cambium, que hace aumentar el espesor del tronco anualmente, formando madera nueva hacia el interior y corteza hacia el exterior. La actividad del cambium se produce sólo cuando las condiciones climáticas son favorables, que en las regiones templadas son primavera y verano, correspondiendo cada anillo de crecimiento a un año de vida del árbol. Dentro de cada anillo se distinguen dos zonas: la madera de primavera, con gran cantidad de vasos gruesos y paredes celulares delgadas, que es de color más claro, y la madera de verano, densa, fibrosa, poco vascularizada, con vasos de muy pequeño tamaño y menos numerosos (Figura 2).

Figura 2
Esquema simplificado de la estructura del duramen en un corte transversal
Nicolas Vivas. "Manuel de Tonnererie à l'usage des utilisateurs de futaille"
Editions Féret. Bordeaux, 1998. p.62



La velocidad de crecimiento determina la anchura del anillo, y viene determinada por la especie botánica, la zona geográfica de crecimiento y los tratamientos silvoculturales. El que predomine en los anillos la madera de primavera o la de verano va a influir en la calidad físico-mecánica de la madera para tonelería. En el proceso de duraminización, que comienza a los 10 años, se forman las sustancias extraíbles, principalmente los polifenoles. Además, en esta zona los vasos gruesos de la madera de primavera quedan obstruidos por las tilosas, que se llenan con los taninos, especialmente de tipo elágico. La abundancia y el espesor de las tilosas van a condicionar la porosidad y la permeabilidad de la madera.

El denominado grano de la madera en tonelería es la anchura del anillo de crecimiento en mm. Como todos los anillos no son iguales, se hace referencia a la anchura media y a la regularidad de la anchura de los anillos de crecimiento. Una madera es de grano fino cuando la velocidad de crecimiento es lenta, la anchura del anillo es pequeña y hay mayor proporción de madera de primavera. Según Vivas (1995), se considera grano muy fino cuando el tamaño del anillo es menor de 1 mm; entre 1 y 2 mm, grano fino; entre 2 y 4 mm, grano medio; entre 4 y 5 mm, grano grueso, y más de 5 mm, grano muy grueso. La textura es la relación entre la anchura de la madera de verano y la anchura total del anillo. En el roble el aumento de la anchura del anillo es principalmente a base de madera de verano, por lo que la textura está en relación directa con la anchura del anillo.

La crianza de vinos exige a la tonelería el empleo de maderas resistentes, con una porosidad y permeabilidad adecuadas, que normalmente se concretan en una anchura de anillo pequeña y textura pequeña. Sin embargo, la anchura del anillo es un criterio insuficiente por sí mismo para rendir cuenta de una propiedad de la madera tan importante como su porosidad, ya que le influyen la anchura de la madera de primavera (más porosa), la frecuencia y el espesor de las tilosas, etc. La porosidad y la permeabilidad de la madera son características complejas y variables, en vista de su estructura anatómica polimórfica: dimensión, reparto, conexión y orientación de los poros (Feuillat et al., 1993).

1.4. Composición química de la madera de roble

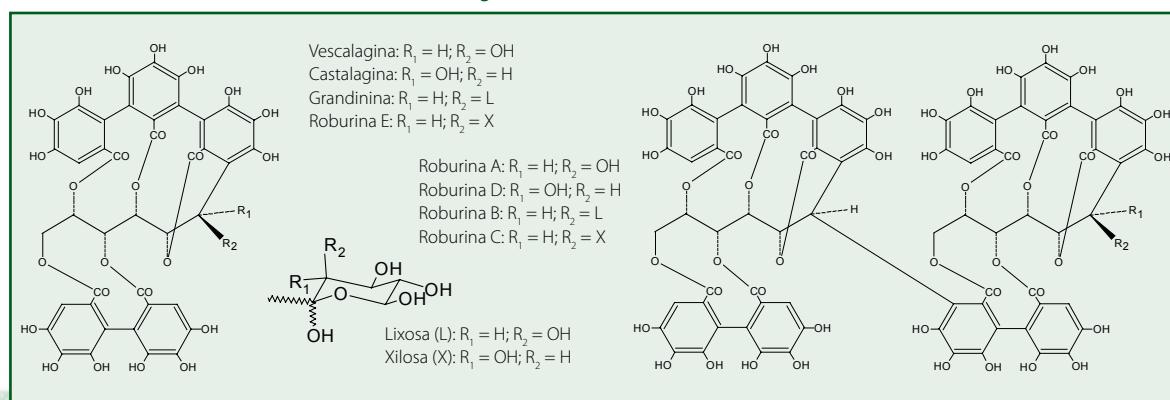
La composición química de la madera de roble puede condicionar de forma decisiva su calidad enológica. El duramen está formado por 40% de celulosa, 20% de hemicelulosa, 25% de lignina, 10% de elagitaninos, y 5% de componentes de naturaleza química diversa. Las macromoléculas polisacáridas (celulosa y hemicelulosa) y polifenólicas (ligninas) le aportan características físico-mecánicas tales como resistencia a la tracción y a la compresión. La lignina, por ejemplo,

se incrusta en las fibras de celulosa y ocupa espacios intercelulares, confiriendo rigidez e impermeabilidad, y su comportamiento termoplástico permite el curvado de las duelas por el calor y la humedad.

El resto de componentes constituyen la llamada fracción extraíble, y pueden presentarse mezclados con los polímeros en la pared celular o como inclusiones en los lúmenes celulares. Contribuyen a propiedades de la madera como color, olor, sabor y resistencia a la descomposición. Los elagitaninos son los más abundantes, pero también se encuentran otros componentes de estructuras químicas muy diferentes, como los polifenoles, los compuestos furánicos, lactonas, ácidos grasos, etc. Algunos de estos compuestos serán el origen de muchas de las sustancias de interés organoléptico que se encuentran en los vinos de crianza.

Elagitaninos. Son ésteres hexahidroxidifénicos de tipo C-glicosídico. Se han identificado en la madera de roble ocho elagitaninos: vescalagina, castalagina, grandinina, roburina A, roburina B, roburina C, roburina D y roburina E (Figura 3). Los elagitaninos más abundantes son castalagina, vescalagina, roburina E y grandinina. De estos compuestos se sabe que se comportan como antioxidantes por su gran capacidad de consumir oxígeno; que aceleran la condensación de antocianos y taninos con acetaldehído, por su capacidad de formación de etanal; que favorecen la polimerización de los flavanoles del vino, y que pueden unirse a ellos formando complejos flavano-elagitaninos (Saucier et al., 2006). Por ello, parece que solo una pequeña parte de los elagitaninos aportados por la madera se encuentran en el vino en forma libre, contribuyendo a las sensaciones de amargor y astringencia, especialmente grandinina y roburina E (Glabasnia y Hofmann, 2006). En el caso de que se llegaran a alcanzar concentraciones muy elevadas, esto daría lugar a vinos con características organolépticas no deseadas, lo que se denomina "sabor a tablón". Esta cantidad de elagitaninos libre va a depender de la cantidad de elagitaninos que aporta la madera de la barrica. Durante el secado natural de la madera al aire libre disminuyen notablemente, y de igual forma se ven afectados por el tostado.

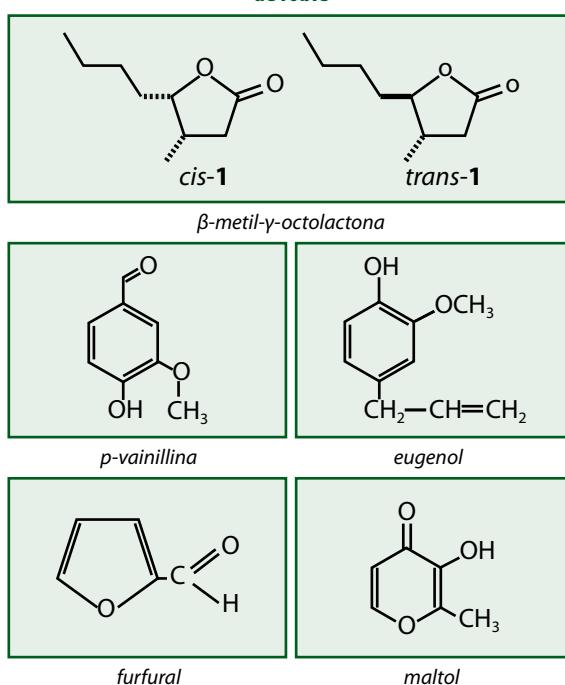
Figura 3
Estructuras de los elagitaninos más abundantes en madera de roble



Polifenoles de Bajo Peso Molecular. Grupo heterogéneo de compuestos que presentan en su estructura uno o varios anillos aromáticos, con hidroxilos como sustituyentes. Se agrupan en ácidos fenólicos (gálico, elágico, vainílico, siríngico y ferúlico son los más abundantes); aldehídos fenólicos, entre los que destacan la vainillina y los aldehídos siríngico, coniferílico y sinápico; y cumarinas, siendo las más importantes la esculetina y la escopoletina. Todos ellos tienen una participación activa en las características organolépticas de los vinos de crianza, especialmente la vainillina sobre la cual se ha observado un efecto sinérgico por parte de las whisky lactonas, y que confiere al vino notas de vainilla, café, chocolate negro y ahumado, según los últimos estudios sensoriales, que citan un umbral de detección de 65 µg/l en vinos tintos. Otros aldehídos como siringaldehído, coniferaldehído y sinapaldehído tienen umbrales de detección muy altos, y en general se considera que no participan en el aroma de los vinos. Sin embargo, recientemente se han identificado unos nuevos pigmentos rojo-naranja (ladrillo), muy estables, que se formarán por la unión de estos aldehídos con flavanoles o antocianos. Estos nuevos pigmentos se han llamado oaklins (Sousa et al., 2005). Podemos pensar por tanto que participan en la estabilización del color de los vinos de crianza. Durante el secado natural aumentan ligeramente su concentración, pero es en el tostado donde se producen en mayor cantidad, debido a la degradación de la lignina por el calor.

Compuestos volátiles. Tienen una gran importancia sensorial. Se pueden destacar (Figura 4):

Figura 4
Estructuras de algunos componentes volátiles de la madera de roble



- *Compuestos furánicos:* se producen por la termodegradación de las hemicelulosas. El furfural es el más abundante, pero también se encuentran compuestos derivados como el 5-metilfurfural y el 5-hidroximetilfurfural. Pueden comunicar al vino aromas a tostado, almendras tostadas y caramelo. Sus umbrales de detección son elevados.

- *Lactonas:* especialmente los isómeros *cis* y *trans* de la β -metil- γ -octolactona. Provienen de la degradación de los lípidos por ciclación del ácido 3-metil-4hidroxioctanoico. Recientemente se le ha atribuido al isómero *cis* un umbral de detección de 23 µg/L en vinos blancos secos, y de 46 µg/l en vinos tintos, aunque se detectan diferencias sustanciales en la sensibilidad de cada catador a este compuesto. Comunica al vino notas de madera, roble, coco, vainilla, etc, pudiendo llegar a alcanzar concentraciones muy elevadas, de hasta 10-20 veces su umbral de detección. Estos compuestos se encuentran en las maderas verdes, con concentraciones muy variables entre árboles, entre bosques y entre especies, presentando valores de entre 0 y 180 µg/g de madera el isómero *trans*, y entre 0 y 250 µg/g de madera, el isómero *cis*, dándose la circunstancia de que algunos árboles presentan concentraciones más elevadas del isómero *trans* que del *cis*. Aunque son sensibles al secado y al tostado, algunos autores hablan para este compuesto de un efecto árbol, ya que sus concentraciones en el vino son muy dependientes de las encontradas en la madera verde (Doussot et al., 2002; Spillman et al., 2004).

- *Fenoles volátiles:* se forman por la termodegradación de la lignina durante el tostado, habiéndose encontrado más de 20 compuestos en esta familia, entre los que destacan eugenol, guayacol, siringol, fenol, cresol, etc. Para el eugenol (umbral de detección en vinos: 15 µg/L; aporta notas a clavo y especias), se ha detectado una fuerte variabilidad entre árboles individuales, especies y orígenes, con valores comprendidos entre 0 y 20 µg/g de madera, siendo los valores medios de *Q. petraea* superiores a los de *Q. robur*. Al igual que en el caso de los isómeros *cis* y *trans* de la β -metil- γ -octolactona, se ha descrito que las concentraciones en el vino son un reflejo de las de la madera antes del procesado en tonelería, a pesar de presentar cierta sensibilidad a los procesos de secado y tostado.

- *Cetonas cíclicas:* como 3-hidroxi-2-metil-4H-piran-4-ona (maltol), 3-metil-2-ciclopentenona, 3-metil-5-ciclohexenona y 3-metil-2(5H)-furanona. Proceden de la degradación térmica de los glucidos. Pueden comunicar al vino aromas a caramelo, tostado.

- *Heterociclos nitrogenados:* se detectan pequeñas cantidades de diferentes isómeros de dimetilpirazina, pirrolcarboxaldehído, piridinas y otros compuestos no identificados (Chatonnet et al., 1999). Aportan aromas a cacao, café, pan tostado.

- *Alcoholes y aldehídos de cadena lineal*: provienen de la degradación de ácidos grasos. Los más frecuentemente detectados son (E)-2-nonenal, (E)-2-octenal, 1-decanal, 2-etyl-1-hexanol, 1-hexanal, 1-hexanol, 1-nonanal, 2,4-heptadienal, (E)-2-decenal y (Z,Z)-2,4-decadienal. Su concentración disminuye al intensificarse las condiciones de tostado. Aportan aromas a serrín, nuez verde, rancio, tierra, hierba, vegetal, etc. (Chatonnet et Dubordieu, 1998).

1.5. Influencia de la especie botánica, el origen geográfico, las condiciones edafoclimáticas y los tratamientos selvícolas, en las propiedades físicas y composición química de la madera fresca de roble

La madera fresca de roble se caracteriza por la gran variabilidad natural que exhibe en sus propiedades físicas y en su composición química, variabilidad que está determinada en parte por factores como la especie botánica, el origen geográfico, las condiciones edafoclimáticas y los tratamientos selvícolas, pero que también se ha detectado entre individuos de la mis-

ma especie que crecen juntos en un mismo bosque, y dentro de un mismo individuo, con la altura del tronco. Por tanto es importante conocer la influencia de estos factores en las características de la madera.

En cuanto a la especie botánica hay que hacer una primera diferenciación entre roble americano (*Quercus alba*) y roble europeo (*Q. petraea*, *Q. robur*, *Q. pyrenaica*, *Q. frainetto*). El roble americano tiene mayor densidad y resistencia, y menor porosidad y permeabilidad que el roble europeo. Esto ya condiciona de forma decisiva su comportamiento mecánico, como veremos más adelante. La composición química también es diferente. En general el roble americano es más rico en componentes volátiles y derivados de la degradación de la lignina, pero muy pobre en elagitaninos. Si consideramos sólo los robles europeos, encontramos también diferencias, aunque menores que las detectadas con los americanos (Masson et al., 1995; Chatonnet et al., 1997; Fernández de Simón et al., 1996, 1999; Mosedale et al., 2001; Prida y Puech, 2006). En la tabla 3 se recogen algunos resultados obtenidos en nuestro laboratorio sobre algunas características de las diferentes especies europeas.

Tabla 3
Características de diferentes especies de robles europeos

	<i>Q. petraea</i>	<i>Q. robur</i>	<i>Q. pyrenaica</i>	<i>Q. frainetto</i>
Grano	fino-muy fino	fino-grueso	fino-muy fino	fino
Elagitaninos (mg/g)	29 (18-45)	55 (40-87)	40 (28-53)	68 (26-110)
cis-Whisky-lactona (μg/g)	26 (0.4-51)	10 (0.1-22)	24 (1.5-59)	0.46 (0.1-0.8)
Vainillina (μg/g)	7 (0.54-18)	4 (0.69-7)	4 (2-7.5)	7 (6-9)
Eugenol (μg/g)	8 (0.5-20)	2 (0.2-5)	2 (0.5-6)	0.8 (0.1-1.5)

Como vemos, aunque los valores medios sí nos pueden hacer pensar que existen unas diferencias claras entre las especies europeas de *Quercus*, los intervalos de concentración de los que se han obtenido las medias reflejan una alta variabilidad interindividual que impide en algunos casos que las diferencias entre las medias sean estadísticamente significativas.

Dentro de una misma especie botánica, las condiciones edafoclimáticas de los diferentes orígenes geográficos también condicionan de forma decisiva sus propiedades físicas y características químicas. Así, por ejemplo, se ha detectado que la madera de *Q. robur* del País Vasco es de grano fino (anchura media de anillo de 1.5 mm), mientras que la procedente de Limousin (Francia) presenta en general un grano más grueso (anchura media de anillo de 4.5 mm) (Vivas, 1995). También la composición química se ve influida por el origen geográfico (Vivas, 1996; Chatonnet et al., 1997; Doussot et al., 2000; Snakkens et al., 2000; Guchu et al., 2006). Por ejemplo, en un estudio realizado sobre cuatro bosques de *Q. pyrenaica* localizados en Cas-

tilla y León, en las regiones de Gata/Peña de Francia, Guadarrama, cordillera Cantábrica y Sistema Ibérico, el análisis de su composición química nos permitió distinguir los árboles según su región de procedencia, especialmente en lo que se refería a algunos compuestos volátiles, aunque de baja incidencia sensorial (Fernández de Simón et al. 2006).

Por último, en cuanto a la incidencia de los tratamientos selvícolas en las características de la madera para tonelería hay pocos estudios hechos, aunque sí conocemos que los tratamientos que provocan cambios bruscos en la densidad de las poblaciones hacen que se produzca un rápido crecimiento en diámetro, con lo que los anillos pasan a estar muy separados, lo que no es conveniente. Por otra parte, en un reciente estudio (Snakkens et al., 2000) se ha visto que se produce una cierta correlación entre las características de la población y la concentración de taninos. Así, los árboles que proceden de explotaciones de monte alto regular (*haute futaie*) poseen menos taninos que los que proceden de explotaciones de monte bajo con resalvos (*taillis sous futaie*).

1.6. Procesado de la madera en tonelería

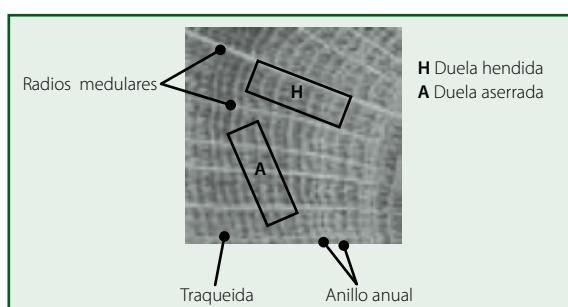
Para construir una barrica hace falta someter a la madera a una serie de procesos que pueden condicionar posteriormente la calidad enológica de esta barrica. En primer lugar es necesario seleccionar los árboles de los que se va a obtener la madera, y cortarlos de forma adecuada para poder obtener las duelas que van a conformar la barrica. Una vez obtenidas las duelas es necesario secar apropiadamente la madera para proceder a la siguiente fase, la de montaje de la barrica, curvado y tostado de las duelas.

1.6.1. Selección de los árboles y corta de las duelas

La selección de la madera se efectúa en dos tiempos. De septiembre a noviembre, se realiza la selección de los árboles que se van a abatir en cada una de las zonas, que son localizados y marcados adecuadamente. De noviembre a febrero, mientras se produce la parada de la savia, se realiza la tala. La selección de los árboles se hace en base únicamente al aspecto exterior. Una vez abatido el árbol se seleccionan las diferentes calidades de madera en función de la altura y la ausencia de defectos visibles (nudos, heridas, pudriciones) que puedan comprometer su posterior uso (Chatonnet, 1992). Se aprovecha el tronco inferior sin ramas, lo que supone en el mejor de los casos un 40% de aprovechamiento del árbol. El resto se utilizará para otros fines.

Una vez abatido el árbol, se obtienen unas trozas de longitud adecuada, de las que se elimina corteza y albara, ya que sólo se utiliza el duramen. Las trozas se dividen en cuarterones y después se procede a la obtención de las duelas. Pueden utilizarse dos sistemas de corte: el aserrado y el hendido (Figura 5). La elección de un sistema u otro depende de los caracteres anatómicos de la madera. El aserrado, con el que se obtiene un mayor rendimiento, sólo puede utilizarse en la madera de roble americano, por su gran densidad y baja porosidad y permeabilidad. Por el contrario, la densidad, porosidad y permeabilidad del roble europeo no permiten asegurar la estanqueidad de la barrica por este procedimiento de corte, y hacen necesario el corte de la madera en paralelo a las fibras.

Figura 5
Esquema de cortes de la madera para duelas



Esto ya provoca una primera diferencia entre roble europeo y americano, ya que la accesibilidad del vino a los compuestos extraíbles de la madera es mayor en la madera aserrada. Además lleva consigo una importante diferencia en el rendimiento (m^3 de duela respecto al m^3 de madera en rollo), que implica una importante diferencia en el precio, y que puede explicar en parte el masivo uso de barricas de roble americano en determinadas zonas vinícolas españolas. También condicionará la evolución de las propiedades físicas y químicas de la madera durante el secado y el tostado.

El grosor de las duelas suele estar entre 22 y 30 mm. A mayor espesor, mayor será la resistencia de la barrica y mayor dificultad habrá para la difusión gaseosa y las pérdidas por filtración.

1.6.2. Secado

La madera fresca no puede ser utilizada en la fabricación de barricas, ya que contiene entre un 35-60% de agua, y sus compuestos extraíbles son difícilmente compatibles con el objetivo de mejorar la calidad de los vinos, y por ello es necesario someterla a un proceso de secado. El secado idóneo es el que se realiza de modo natural colocando las duelas en pilas a la intemperie, y suele durar dos o tres años. En este tiempo se produce una contracción de las fibras y se reduce la humedad hasta un valor medio del 15%, según la zona geográfica en que se realice. Al estar la madera al aire libre, ésta pasa por fases de deshidratación, fases de rehumectación de los primeros milímetros de la madera y fases en las que la madera tiene una hidrometría constante. Esta lentitud permite disminuir la aparición de fisuras en las duelas.

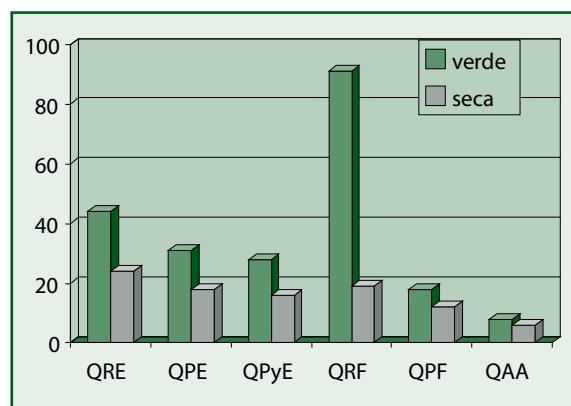
Sin embargo, en tonelería el secado natural, además de una etapa de deshidratación de la madera, es una etapa de curado, lenta y compleja, comparable a la maduración de la uva. Se pasa de una madera verde y agresiva, a una madera seca y aromática, en la que los elementos solubles son más suaves y más agradables, perdiendo amargor y astringencia. Así, se produce una disminución del contenido en elagitaninos, y de determinados componentes volátiles que se relacionan con la aparición de un carácter vegetal en los vinos. También se produce el incremento de compuestos provenientes de una cierta hidrólisis de la lignina (aldehídos fenólicos y fenoles volátiles) y de algunos lípidos (isómeros *cis* y *trans* de la β -metil- γ -octalactona).

Esto se debe a una serie de reacciones bioquímicas que se ven influidas por mecanismos físicos asociados a la pluviosidad, las radiaciones ultravioleta y las variaciones de temperatura (amplitudes térmicas), como son los procesos de lixiviación y de degradación hidrolítica oxidativa. Al mismo tiempo, en la superficie y

en los primeros milímetros de las duelas se desarrolla una importante actividad fúngica, que produce una liberación de azúcares por la destrucción de determinadas estructuras fenólicas (cumarinas, taninos hidrolizables), con la consiguiente modificación de las propiedades organolépticas, como es la disminución de la astringencia y del sabor amargo.

La pérdida de amargor y astringencia podría estar directamente ligada a la disminución del contenido de los polifenoles hidrosolubles, como los elagitaninos. Según los datos de la bibliografía y los datos experimentales obtenidos por nosotros, esta disminución de elagitaninos durante el secado está relacionada con la especie botánica y el origen geográfico de la madera, ya que sus caracteres físico-mecánicos condicionan la efectividad de los mecanismos físico-químicos de degradación (Chatonnet et al., 1994; Fernández de Simón et al., 1999; Cadahía et al., 2001). Así, en la madera de *Q. robur* (QRE), *Q. petraea* (QPE) y *Q. pyrenaica* (QPyE) de origen español, y en *Q. petraea* francés (QPF) se produce una disminución de entre el 30-40% de los elagitaninos a lo largo de los 2-3 años que dura el secado natural, en *Q. robur* francés (QRF) la disminución es del 75%, y en la madera de *Q. alba* americano (QAA) la disminución es menor, en torno al 15% (Figura 6).

Figura 6
Evolución de los elagitaninos totales (mg/g) durante el secado natural de distintas especies y orígenes de *Quercus*



La madera americana tiene una gran densidad, y baja porosidad y permeabilidad, por lo que la efectividad de los mecanismos del secado es menor. Esto no importa, porque se contrarresta con las bajas concentraciones de estos compuestos que hay en la madera verde. La madera europea tiene concentraciones más altas de elagitaninos, pero también una menor densidad, y alta porosidad y permeabilidad, por lo que se ve más afectada por la pluviosidad, que se alterna con períodos soleados, ya que además de la pérdida por lixiviación, se produce una pérdida por degradación hidrolítica oxidativa con la formación de polímeros, que son insolubles.

Cuando el parque de secado de la madera está situado en una zona con humedad ambiente excesivamente baja, ésta puede compensarse con riegos con agua limpia, pero nunca deben hacerse estos riegos en exceso. En un estudio realizado en nuestro laboratorio en colaboración con una tonelería española, sobre los posibles mecanismos que podían aplicarse durante el secado natural con el fin de mejorar este proceso, pudimos comprobar que el aporte diario de agua mediante riego provocaba una disminución excesiva de elagitaninos, pero también de todos los demás compuestos presentes en la madera, y muy especialmente de los de mayor incidencia aromática, como vainillina, eugenol y los isómeros *cis* y *trans* de la β -metil- γ -octalactona (Esteruelas et al., 2006).

Para tratar de acortar el periodo de secado de la madera se ha intentado introducir procesos de secado artificial, en los que la madera se secaría en una estufa ventilada, con condiciones de temperatura y humedad controladas, o un proceso de secado mixto, alternando el secado al aire libre durante un periodo reducido, con el acabado en estufa. En un estudio realizado en nuestro laboratorio en colaboración con una tonelería española y el Centro de Investigación y Desarrollo Agrario de La Rioja, pudimos comprobar que la disminución de elagitaninos que se produce mediante estos sistemas de secado es insuficiente en la madera de roble americano (*Quercus alba*), y particularmente en la madera de roble francés (*Quercus petraea*). El resto de componentes de la madera también evolucionan de forma diferente en general, lo que nos permitió distinguir las maderas según el tipo de secado aplicado. Esto fue especialmente patente en la madera de roble francés, que al secarla con estos métodos presentó concentraciones menores de compuestos como el isómero *cis* de la β -metil- γ -octalactona. Por otra parte, y al contrario de lo que esperábamos, compuestos volátiles que se han relacionado con la aparición de un carácter vegetal en los vinos, como 1-Hexanal, 1-Hexanol, 1-Nonanal, (E)-2-Octenal, 2-Ethyl-1-hexanol, y (E)-2-Nonenal, disminuyen más su concentración en los procesos alternativos de secado.

1.6.3. Tostado

Una vez que están las duelas secas se procede a la última fase, en la que el tostado tiene una gran influencia en la composición química final de la madera. Se realiza para la formación de la barrica y el montaje de las duelas que la constituyen sin que se produzcan roturas o fisuras. La lignina, responsable de las propiedades plásticas de la madera, es fácilmente termomoldeable, pero el calentamiento por sí solo no es suficiente para afectar a la celulosa y hemicelulosa, constituyentes también de la madera, por lo que durante la primera etapa del proceso se debe aplicar conjuntamente calor y humedad. Se realiza después un segundo calentamiento sin humedad, que llega a

quemar la madera, para favorecer la degradación térmica de la capa superficial, que es la que luego estará en contacto con el vino, y generar nuevos compuestos aromáticos.

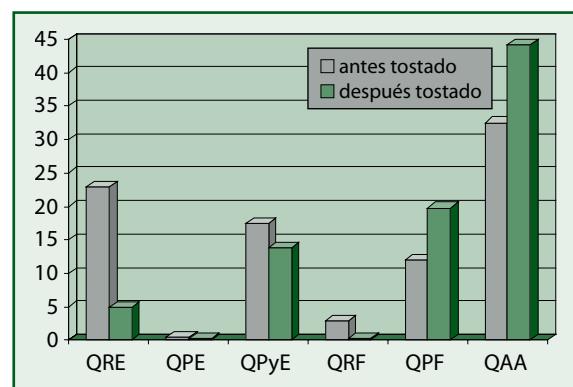
El tostado, según su duración puede catalogarse como ligero, medio o fuerte. El tostado ligero tiene una duración media de 20 minutos, y permite alcanzar una temperatura superficial de 120 a 140°C. El tostado medio tiene una duración de 30 minutos y se alcanza una temperatura de 200-220°C, y el tostado fuerte con una duración de 40 minutos permite llegar a 250-280°C. Ahora bien, hay que tener en cuenta que cada tonelería tiene su propio protocolo de tostado, y que los criterios pueden ser muy diferentes. Algunas tonelerías especifican otros niveles de tostado, intermedios entre los señalados, como puede ser medio +, medio -, y extrafuerte. En cuanto a la fuente de calor para realizar el tostado, habitualmente son braseros en los que arden restos de madera de roble provenientes de la fabricación de las duelas, controlándose la temperatura que alcanza la madera mediante láser. Para aplicar humedad se puede hacer mediante riego por aspersión, o sumergiendo las duelas en un baño de agua antes del montaje. Para tostar los fondos normalmente se usan resistencias eléctricas, que tienen la ventaja de poder regular con facilidad la intensidad del calor que se genera. Con el fin de automatizar este proceso, en los últimos años se han desarrollado sistemas de tostado mediante la aplicación de rayos infrarrojos, tanto en posición vertical como horizontal, que generan el calor de forma más homogéneamente repartido y con una intensidad constante. Además de la fuente de calor, el tonelero puede controlar la circulación de aire en el interior de la barrica, que puede condicionar la velocidad de incremento de temperatura de las duelas, los umbrales de temperatura a que se llega, y la penetración del calor en el interior de la madera. Según se permita o no la circulación de aire, se conocen dos sistemas de tostado: el bordelés, sin circulación de aire, vulgarmente conocido como "con tapa", y el sistema de La Borgoña, que mantiene abierta la barrica durante el tostado.

Durante el proceso de tostado tienen lugar una variedad de reacciones de hidrotermólisis y pirólisis, que provocan la degradación de la lignina, políosidos, polifenoles y lípidos, dando lugar a la aparición de otros compuestos (Sarni et al., 1990). En particular, la termodegradación de la lignina conduce principalmente a la formación de fenoles volátiles y aldehídos fenólicos, la de polímeros glicosídicos a derivados del furfural, y la de lípidos a lactonas. La intensidad de esta termodegradación está relacionada con las condiciones e intensidad del tostado (Chatonnet et al., 1989), pero también con la respuesta de cada madera frente a unas mismas condiciones e intensidades de tostado, y que depende del modo en que se hayan obtenido las duelas (hendido o aserrado) y de la propia estructura y composición química de la madera, que condi-

cionarán la acción de la temperatura y el agua en su superficie.

Este es el caso, por ejemplo de las whisky-lactonas, en las que unas mismas condiciones de tostado pueden provocar incrementos importantes de sus concentraciones, que no se produzca variación, o descensos importantes. Aunque algunos autores han atribuido el descenso de estos compuestos a la duración o intensidad del tostado exclusivamente, también depende de la especie y el origen de la madera. Por ejemplo, en el estudio llevado a cabo en nuestro laboratorio con maderas de origen español, francés y americano, a las que se aplicó el mismo tostado (intensidad media – 35 min, 160-170 °C) (Figura 7), vimos que en las maderas de *Quercus robur* español (QRE) y francés (QRF) se producía una gran disminución del isómero *cis* (78 y 91%, respectivamente), en *Q. petraea* (QPE) y *Q. pyrenaica* (QPyE) de origen español, la disminución era menor (28 y 21%), mientras que en *Q. petraea* francés (QPF) y *Q. alba* americano (QAA), se conseguía incrementar las concentraciones con el tostado, en el 65 y 35% respectivamente. Es evidente que las condiciones de tostado aplicadas fueron las más apropiadas para la madera de *Q. petraea* francés y *Q. alba* americano, que son las habitualmente utilizadas en la tonelería francesa en la que se realizó el estudio (Cadahía et al., 2003).

Figura 7
Evolución de *cis* β-metil-γ-octalactona (μg/g) durante el tostado (35 min, 160-170 °C) de distintas especies y orígenes de *Quercus*



Hay que tener en cuenta que la degradación térmica de la lignina va a dar lugar a la formación, no sólo de aldehídos fenólicos a partir de las unidades terminales de la lignina, sino de muchos otros compuestos. En general se forman mayores cantidades de compuestos monometoxifenólicos (del tipo vainillina, guayacol, eugenol, etc.) y especialmente dimetoxifenólicos (del tipo siringaldehído, siringol, etc.), que de fenoles simples, como consecuencia de la estructura general de la lignina de las angiospermas. La aparición de compuestos que son producto de una mayor degradación como fenol, fenilmetanol, feniletanol y especialmente cresol es característico de maderas quemadas, y su presencia en concentraciones apreciables aporta a los vinos notas desagradables a tinta, betún o farmacia.

El tostado de la madera, además de provocar la formación de compuestos nuevos, es capaz de producir la degradación de los elagitaninos, acentuándose este efecto al aumentar el tiempo y la temperatura de tratamiento, hasta poder llegar a la eliminación total de los elagitaninos en la capa superficial de madera tostada de las duelas (Cadahía et al., 2001). Este efecto se compensa en la barrica por el aporte que realizan las capas más internas de las duelas, ya que el vino puede llegar a penetrar hasta 8-10 mm, y también los fondos cuando no han sido tostados.

1.7. Fabricación en la tonelería de productos alternativos a la barrica

La normativa publicada en el Código Enológico Internacional para los trozos de madera que pueden ponerse en contacto con el vino como alternativa a la barrica, sólo exige ciertos requisitos mínimos: deben proceder en exclusiva del género *Quercus*; pueden usarse en estado natural o tostado, pero sin haber sufrido combustión; la superficie no debe presentar partículas de carbón; no pueden ser sometidos a ningún tratamiento químico, enzimático o físico, excepto el tostado; su dimensión debe ser tal que al menos el 95% en peso quede retenido en un tamiz con malla de 2 mm.

Hay dos posibilidades: introducir los trozos de madera en cubas de acero inoxidable de grandes dimensiones o hacerlo en barricas. Hacerlo en depósitos de gran volumen presenta la ventaja de que se pueden manejar grandes volúmenes a bajo costo, reduciéndose drásticamente las mermas por evaporación. Además se consigue la homogeneidad organoléptica de todo el conjunto, factor que en el caso de la crianza en barrica no es tan claro, ya que cada una se comporta de forma independiente, obligando al final del proceso a un análisis organoléptico y químico barrica por barrica, para poder posteriormente hacer los descartes pertinentes y con el resto realizar un coupage y conseguir la homogeneización de calidades.

Depósitos de gran volumen

- Granulado de roble: producto a base de pequeños gránulos de madera de roble que se utiliza en bolsas de tipo infusión, ancladas en la parte inferior de los depósitos.

- Virutas o chips: fragmentos de madera de aspecto astilloso, de un tamaño próximo a los 10 mm. También se utilizan en bolsas de tipo infusión, ancladas en la parte inferior del depósito.

- Fragmentos de roble: elementos de mayor tamaño que las virutas, producidos mediante aserrado de tablillas de roble de un grosor determinado. Se pueden encontrar en forma cúbica de 1 cm de arista (oak

beans), o en forma rectangular de entre unos 5-8 cm de lado y 1 cm de grosor (stave segments). También se utilizan en bolsas de tipo infusión, ancladas en la parte inferior del depósito.

- Tablillas, listones o travesaños de roble (stave system, innerstave, tank matriz, etc): piezas de roble de forma más o menos triangular, que son sumergidas o ancladas en el fondo de los depósitos. En algunos casos se colocan adosados a las paredes de los depósitos mediante unos bastidores de acero inoxidable. Las medidas son muy variables, desde 80-90 x 4-6 x 1 cm hasta las que superan 1,5 m de largo, x 20 x 2 cm. Tiene la gran ventaja de que en este caso es fácil mezclar diversos tipos de madera y tostados para conseguir los matices deseados. Es uno de los sistemas de mayor aceptación entre los productores de grandes volúmenes.

Barricas

Es un sistema práctico de reutilización de barricas ya agotadas, en las que la capacidad de oxigenación y el aporte de sustancias ha disminuido con los usos sucesivos. La capacidad de oxigenación se puede regenerar realizando un raspado de la cara interna de la barrica. Sin embargo, se debe descartar realizar después un nuevo tostado de la barrica para aumentar su capacidad aromática, ya que las duelas de las barricas que han contenido vino están impregnadas de compuestos fenólicos, y al elevarse la temperatura durante el retostado, se originan, además de las ya descritas reacciones de producción de sustancias interesantes, la descarboxilación de los ácidos fenólicos, y como consecuencia se producirá gran cantidad de fenoles volátiles, como el guayacol y sus derivados y el 4-ethylfenol, incrementando notablemente las notas quemadas y torrefactas, y sobre todo otorgando al vino notas animales muy marcadas. Para ello se puede realizar lo siguiente:

- Entablillado de la cara interior de la barrica, con tablillas de entre 5-10 cm de ancho, y unos pocos mm de grosor, mediante un sistema de anclaje.

- Tablillas encadenadas por sus extremos que tienen unas medidas adecuadas para poder ser introducidas en las barricas por el orificio de llenado.

- Sistema de infusión para granulado o chips de roble: se trata de una estructura cilíndrica del diámetro del orificio de llenado, y con la pared de una malla de acero inoxidable que permite el paso del vino, y en el interior se colocan los trozos de madera.

Hasta ahora, la mayor parte de la madera que se dedica a la obtención de astillas o chips para envejecimiento de vinos, es la de aquellas duelas que, al finalizar el proceso de secado, son desechadas para el tostado por presentar algún defecto, aunque sea

pequeño (algún nudo, pequeñas grietas, etc.). En los últimos tiempos se están utilizando también las cuñas y trozos que restan después de cortar las duelas, y ante la gran demanda que ha surgido en Europa, también se ha propuesto utilizar el duramen de árboles de pequeño diámetro que son abatidos en los tratamientos selvícolas. Este es el caso de un proyecto que se está desarrollando en nuestro laboratorio con árboles y madera de tratamientos selvícolas de *Quercus pyrenaica*, para lo que se han diseñado procesos específicos de secado de la madera, durante los que se controla la evolución de la composición química de las astillas de madera, especialmente de elagitaninos, componentes volátiles responsables del carácter vegetal, aldehídos fenólicos, fenoles volátiles y whisky-lactonas.

Una vez que está seca se realiza el corte definitivo de la madera según el producto que se quiera obtener y se procede a la última fase: el tostado. Pueden utilizarse varios métodos para el tostado de los chips, como son los hornos de convección (tipo tostador de café), de radiación o la combinación de ambos (de los usados en panadería), siendo la fuente de calor la electricidad o el gas. Las diferentes intensidades de tostado se consiguen combinando series diseñadas de tiempo y temperatura incluyéndose, en ocasiones, medidas del color de la madera. El tamaño de los chips y la utilización o no de agua durante el tostado constituyen otras fuentes de variación en el proceso. Después del tostado, los chips disponibles en el mercado se presentan caracterizados por sus niveles de los compuestos con mayor incidencia aromática: whisky-lactonas, vainillina, eugenol y guayacol.

No se han encontrado estudios acerca de la influencia que las variables descritas en el tostado de las astillas tiene en muchos de los componentes químicos de la madera: disminución de elagitaninos, formación o degradación de polifenoles de bajo peso molecular, formación o degradación de otros compuestos con propiedades aromáticas o sus precursores, aparición de productos de degradación en tostados fuertes, etc., ya que se extrapolan los datos obtenidos en el tostado de las duelas. Sin embargo, es importante tener en cuenta que el modo de corte de las astillas se realiza por aserrado, por lo que la efectividad del tostado es mayor que en las duelas que se han obtenido por hendidura, y esto puede condicionar la evolución del contenido de elagitaninos, ya que podría llegar a su degradación total, así como la formación de mayores cantidades de fenoles simples provenientes de la degradación de la lignina.



Bibliografía

- Cadahía E., Muñoz L., Fernández de Simón B., García-Vallejo M.C. (2001)** *J. Agric. Food Chem.* 49, 1790-1798.
- Cadahía E., Varea S., Muñoz L., Fernández de Simón B., García-Vallejo M.C. (2001)** *J. Agric. Food Chem.* 49, 3677-3684
- Cadahía E., Fernández de Simón B., Jalocha J. (2003)** *J. Agric. Food Chem.* 51, 5923-5932.
- Cadahía E., Fernández de Simón B. (2004)** Utilización del roble español en el envejecimiento de vinos. Comparación con roble francés y americano. *Ed. INIA. Monografías INIA-Serie Forestal 10*, 136 páginas.
- Chatonnet P. (1992)** *J. Int. Sci. Vigne Vin.* número especial: 39-49.
- Chatonnet P., Boidron J.N., Pons M. (1989)** *J. Int. Sci. Vigne Vin.* 23, 223-250.
- Chatonnet P., Boidron J.N., Dubourdieu D., Pons M. (1994)** *J. Int. Sci. Vigne Vin.* 28, 337-357.
- Chatonnet P., Cutzach I., Pons M., Dubourdieu D. (1999)** *J. Agric. Food. Chem.* 47, 4310-4318.
- Chatonnet P., Dubourdieu D. (1998)** *Am. J. Enol. Vitic.* 49, 79-85.
- Chatonnet P., Sarishvili N.G., Oganessyants L.A., Dubourdieu D., Codier B. (1997)** *Rev. Fr. Oenol.* 167, 46-51
- Doussot F., Pardon P., Dedier J., De Jeso B. (2000)** *Analisis* 28, 960-965.
- Doussot F., De Jeso B., Quideau S., Pardon P. (2002)** *J. Agric. Food Chem.* 50, 5955-5961.
- Esteruelas E., Muñoz A., Cadahía E., Fernández de Simón B. (2006)** *Viticultura/Enología Profesional* 104, 34-42.
- Fernández de Simón B., Cadahía E., Conde E., García-Vallejo M.C. (1996)** *J. Agric. Food Chem.* 44, 1507-1511.
- Fernández de Simón B., Cadahía E., Conde E., García-Vallejo M.C. (1999)** *Holzforschung* 53, 147-150.
- Fernández de Simón B., Cadahía E., Conde E., García-Vallejo M. C., (1999)** *J. Agric. Food Chem.* 47, 1687-1694
- Fernández de Simón B., Sanz M., Cadahía E., Poveda P., Broto M. (2006)** *J. Agric. Food Chem.* 54, 8314-8321.
- Fernández-Golfín J.I., Cadahía E. (1999)** Características físicas y químicas de la madera de roble en la fabricación de barricas. En: La barrica como factor de calidad en la crianza de los vinos tintos. *Ed. Gobierno de La Rioja. Congresos y Jornadas 3*, 13-66.
- Feuillat F., Huber F., Keller R. (1993)** *Rev. Fr. Oenol.* 142, 5-18.
- Gautier J.F. (2000)** *Rev. Fr. Oenol.* 181, 33-35.
- Gautier J.F. (2003)** *Revue des Œnologues* 109, 13-15.
- Glabasnia A., Hofmann T. (2006)** *J. Agric. Food Chem.* 54, 3380-3390.
- Gómez J.L., Alonso J., Bermejo F., Ibáñez S., Moreno J.R. (2000)** El Rioja histórico. La Denominación de Origen y su Consejo Regulador. *Ed. Consejo Regulador de la D.O.Ca. Rioja.*
- Guchu E., Diaz-Maroto M.C., Diaz-Maroto I.J., Vilalameiro P., Perez-Coello M.S. (2006)** *J. Agric. Food Chem.* 54 (8) 3062-3066.
- Keller R (1992)** *J. Int. Sci. Vigne Vin.* número especial, 7-28.
- Martínez J. (2006)** Incidencia del origen del roble en la crianza de los vinos de Rioja. *Ed. Gobierno de La Rioja. Investigación 4.* 123 páginas.
- Masson G., Guichard E., Fournier N., Puech J.L. (1995)** *Am. J. Enol. Vitic.* 46 (4) 424-428.
- Mosedale J.R., Feuillat F., Baumes R., Dupouey J.L., Keller R., Puech J.L. (2001)** *Rev. Fr. Oenol.* 187, 30-33.
- Palacios J.M. (1991)** Historia del vino de Rioja. *Ed. La Prensa del Rioja.*
- Prida A., Puech J.L. (2006)** *J. Agric. Food Chem.* 54, 8115-8126
- Sarni F., Moutouonet M., Puech J.L., Rabier P. (1990)** *Holzforschung* 44, 461-466.
- Saucier C., Jourdes M., Glories Y., Quideau S. (2006)** *J. Agric. Food Chem.* 54, 7349-7354.
- Singleton V.L. (2000)** *J. Sci. Tech. Tonnellerie* 6, 1-25.
- Snakkers G., Nepveu G., Guille E., Cantagrel R. (2000)** *Ann. For. Sci.* 57, 251-260.
- Sousa C., Mateus N., Pérez-Alonso J., Santos-Bueiga C., Freitas V. (2005)** *J. Agric. Food Chem.* 53, 9249-9256.

Spillman P.J., Sefton M.A., Gawel R. (2004) Aust. J. Grape Wine Res. 10, 216-226

Vivas N. (1998) "Manuel de Tonnellerie à l'usage des utilisateurs de futaille" Éditions Féret. Bordeaux, 1998. 145 páginas.

Vivas N. (1995) J. Sci. Tech. Tonnellerie 1, 17-32

Vivas N. (1996) Bull Soc. Linn. Bordeaux 24, 159-166.

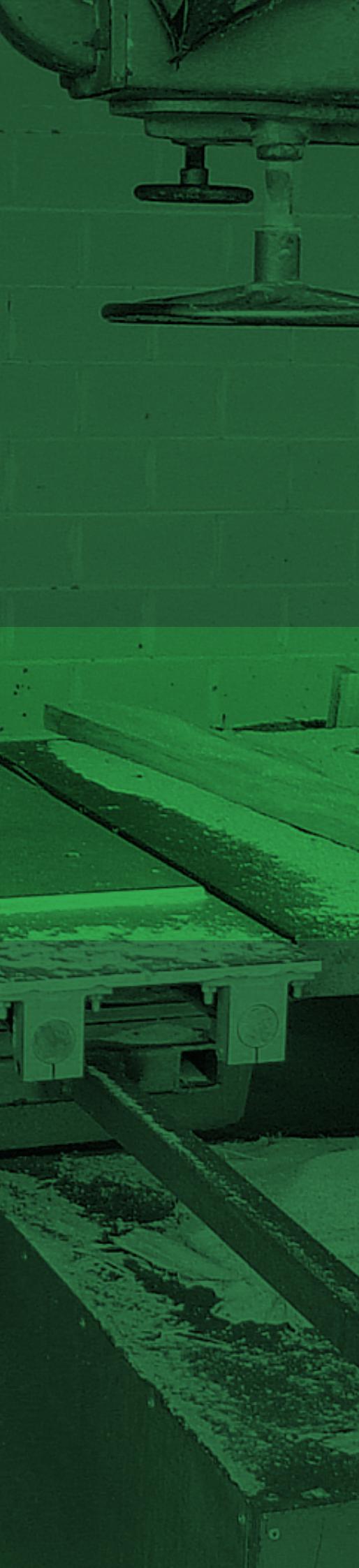
Vivas N., Glories Y., Francois J. (1991) Rev. Fr. Oenol. 62, 17-21.



Capítulo II

Proceso de fabricación de la barrica





27

1. Sobre el curado de roble en tonelería

Parte 1. Evolución de elagitaninos y polifenoles de bajo peso molecular en madera de robles americanos y europeos de distintas procedencias.

Enrique ESTERUELAS

Ángel M. MUÑOZ

Estrella CADAHÍA

Brígida FERNÁNDEZ DE SIMÓN

35

2. Sobre el curado de roble en tonelería

Parte 2. Evolución de compuestos volátiles de robles americanos y europeos de distintas procedencias.

Influencia en la respuesta frente al tostado

Enrique ESTERUELAS

Ángel M. MUÑOZ

Estrella CADAHÍA

Brígida FERNÁNDEZ DE SIMÓN

II.1. Sobre el curado de roble en tonelería

Parte 1. Evolución de elagitaninos y polifenoles de bajo peso molecular en madera de robles americanos y europeos de distintas procedencias

27	1.1. Introducción
29	1.2. Material y métodos
29	1.3. Resultados y discusión
32	1.4. Conclusiones
33	Bibliografía



Enrique ESTERUELAS - Ángel M^a MUÑOZ
I+D+I Industrial Tonelera Navarra, S.L. (INTONA)
Estrella CADAHÍA - Brígida FERNÁNDEZ DE SIMÓN
Centro de Investigación Forestal. CIFOR-INIA. Madrid

Original publicado en
**VITICULTURA/ENOLOGÍA
Profesional, N^o 104**
mayo/junio 2006

El presente trabajo forma parte de las conclusiones extraídas de un proyecto llevado a cabo en Intona durante el período 2003–2005, que ha contado con la ayuda del CDTI y del Gobierno de Navarra, y que ha llevado por título: "Estudio y optimización del curado y tostado de madera de roble para barricas de crianza de vino". En este primer artículo se muestran los principales resultados obtenidos sobre la evolución de los compuestos polifenólicos y elagitaninos de ocho maderas de diferente origen a lo largo de veinticuatro meses de curado. Además de las variables origen del roble y tiempo, se han estudiado otras tan importantes como el tipo de curado aplicado o el tipo de vino a envejecer. En concreto se reprodujeron tres ambientes climáticos distintos, a los que las maderas han respondido de diferente manera y al final del proceso se fabricaron barricas que fueron a ocho bodegas de distintas denominaciones. Entre las principales conclusiones a las que se ha llegado, destacan la recomendación de reducir en general los tiempos de curado de la madera, la de evitar el riego excesivo y la de diferenciar entre orígenes tanto en maderas europeas como americanas, especialmente si las barricas tienen un destino muy definido en cuanto al tipo de vino al que van dirigidas. Las diferencias en algunos parámetros son importantes como para ser tenidas en cuenta.

1.1. Introducción

De unos años a esta parte, se viene observando en nuestro país un cambio de hábitos en cuanto a los procesos que conlleva la crianza de vinos. Por un lado, cada vez son más las bodegas que deciden dar el paso hacia la elaboración de vinos con más o menos incorporación del roble en su proceso y, por otro, bodegas con parques de barricas grandes y viejos deciden sustituirlos por otros más nuevos y reducidos en número, con más presencia de roble francés. Ese cambio ha venido ayudado también por el sector tonelero. La necesidad de diferenciación ha propiciado que poco a poco el sector se profesionalice y eso se ha trasladado al enólogo. Si hace bastantes años la discusión era si americano o francés, poco después fue grano fino o grano grueso, Allier o Nevers, hoy con las posibilidades de nuevos orígenes, incluso nuevas especies, tostados a la carta, nuevas tendencias en la elaboración y dirección de las crianzas, etc., la relación enólogo-tonelero se hace si cabe más necesaria.

Sin embargo, desde un punto de vista técnico surgen cuestiones a la hora de introducir con garantía maderas o procesos nuevos en la fabricación de barricas. Los fenómenos implicados en la interacción de la madera con el vino son atribuidos a procesos de evaporación, extracción, oxidación y otras reacciones que dependen de las propiedades estructurales y de las características químicas de la madera, además de las características del vino, del proceso de elaboración y de las condiciones ambientales. La estructura y las características químicas de la madera vienen condicionadas por la especie, el origen geográfico y los tratamientos selvícolas del árbol (FERNÁNDEZ DE SIMÓN *et al.*, 1996, 1999a; DOUSSOT *et al.*, 2002), pero además, los procesos que sufre la madera durante la fabricación de las barricas, especialmente el curado y tostado, influyen decisivamente en la estructura y la composición final de la madera que va a estar en contacto con el vino durante su envejecimiento (CHATONNET *et al.*, 1994a,b; CADAHÍA *et al.*, 2001a,b, 2003).

El curado idóneo de la madera es el que se realiza de modo natural a la intemperie, que teóricamente ha de prolongarse durante dos o tres años si seguimos la escuela de Burdeos. Las condiciones climáticas y ambientales de temperatura, humedad, pluviosidad, radiación ultravioleta, velocidad del aire, etc., a las que se somete la madera de roble durante este proceso, provocan una evolución de su contenido en humedad, de su estructura física y de su composición química, que permite obtener al final del proceso no sólo una madera libre de fisuras, sino además una madera seca y aromática, organolépticamente más suave y agradable. Esta evolución está determinada por las condiciones climáticas, pero también por la propia estructura y composición química de la madera. En lo que respecta a la composición química, el secado natural produce una disminución de polifenoles hidrosolubles, como elagitaninos, relacionados con el carácter de amargor y astringencia, y de determinados componentes volátiles, relacionados con la aparición de carácter vegetal en los vinos. Además, se produce un incremento de compuestos fenólicos, como aldehídos fenólicos y fenoles volá-

tiles, procedentes de la hidrólisis de la lignina, y de otros volátiles como whisky lactonas, que contribuyen en gran medida al potencial aromático de la madera de roble.

En dicha evolución pueden estar implicados diferentes mecanismos: procesos de degradación hidrolítica oxidativa, procesos de polimerización y precipitación de elagitaninos oligoméricos, y también actividad en zimática de naturaleza fúngica (SEFTON *et al.*, 1993; CHATONNET *et al.*, 1994a,b; FERNÁNDEZ DE SIMÓN *et al.*, 1999b; CADAHÍA *et al.*, 2001a,b, 2003). Es evidente que la industria tonelera debe planificar el control de calidad enológica de la madera que comercializa y, por otra parte, el control y la optimización de sus procesos de secado-curado y de tostado, en función de los distintos tipos de madera, y en respuesta a la demanda de las bodegas de una mayor calidad y homogeneidad en las barricas.

Este trabajo es parte integrante de un proyecto cofinanciado por Intona, CDTI y Gobierno de Navarra "Estudio y optimización del curado y tostado de madera de roble para barricas de crianza de vino". En esta primera entrega, se presentan los resultados obtenidos sobre la evolución de los compuestos polifenólicos y elagitaninos en madera de robles europeos y americanos durante 24 meses de curado en tres ambientes climáticos diferentes. Nuestra intención ha sido comprobar en nuestro clima la evolución de los componentes del roble que más nos interesan desde el punto de vista enológico, además de diferenciar entre orígenes. La mayor parte de los estudios publicados hasta ahora provienen de Burdeos, clima totalmente diferente al nuestro, y están centrados en maderas francesas. Por otra parte, el enfoque con el que se ha dirigido el proyecto ha sido el de buscar en todo momento conclusiones claras y demostrables. Por ello, y a pesar de tener a día de hoy multitud de datos, y de haber sido tratados estadísticamente, aquí se presentan solamente los más importantes desde el punto de vista enológico. Creemos que es preferible dejar cuatro ideas claras que cuarenta afirmaciones claroscuras y difíciles de retener.



1.- Estación.



2.- Parque.

1.2. Material y métodos

Muestras

Las maderas utilizadas en este trabajo fueron cuatro partidas europeas y cuatro americanas que llegaron al parque de secado de la tonelería Intona en mayo de 2003, procedentes de: noroeste de Francia (departamento 51), suroeste de Francia (departamento 64), oeste de Hungría, Valle de Aézcoa (Navarra), y de los estados norteamericanos de Missouri, Minnesota, Ohio y Virginia. Las duelas apiladas de forma adecuada para permitir la circulación de aire entre ellas, se sometieron a tres condiciones climáticas distintas:

- **Riego+humedad.** En este ambiente, las duelas se mantuvieron con una humedad ambiental del 85% constante, aplicándoles cinco riegos semanales.
- **Riego.** La madera estuvo sometida al clima natural del parque de secado, aplicándose además un riego diario por la mañana durante cinco días a la semana, como es habitual en el proceso de secado de la tonelería.
- **Seco.** Las duelas no fueron regadas y simplemente les afectó el clima natural.

A partir de mayo de 2003 (tiempo cero) se tomaron muestras de madera en julio, septiembre y noviembre de 2003 (2, 4 y 6 meses), mayo y noviembre de 2004 (12 y 18 meses), y mayo de 2005 (24 meses); y se procedió al análisis de los compuestos polifenólicos, elagitaninos y volátiles, con una frecuencia adecuada a cada grupo químico según la evolución prevista.

A los 24 meses se fabricaron 350 barricas que fueron enviadas a bodegas de diferentes Denominaciones de Origen. Asimismo se analizaron nuevamente todas las maderas ahora tostadas y con la misma intensidad. Los resultados de los análisis sobre el tostado y de las catas de vinos se publicarán en próximos artículos.

Metodología

Los análisis de los polifenoles derivados de la lignina y de los elagitaninos se han realizado por cromatografía de líquidos de alta resolución, con detector ultravioleta de fotodiódos alineados (HPLC-DAD), siguiendo los procedimientos de extracción descritos anteriormente (FERNÁNDEZ DE SIMÓN *et al.*, 1996; CADAHÍA *et al.*, 2003).

1.3. Resultados y discusión

La evaluación de la evolución de la composición química de la madera de roble sometida a diferentes condiciones de curado, se ha basado en el análisis periódico durante los 24 meses que duró el proceso, de compuestos de reconocida importancia por su implicación en los procesos de interacción entre la madera y el vino durante la crianza. En este artículo se muestran los resultados resumidos obtenidos para dos de las familias estudiadas, los elagitaninos (castalagina, vescalagina, roburina E, grandinina, roburina A, roburina D, roburina C y roburina B) y los aldehídos fenólicos (vainílico, síringílico, coniferílico y sináptico). Otros polifenoles de bajo peso molecular, así como los componentes volátiles aromáticos de los que hablaremos en el siguiente capítulo, también fueron cuantificados.

Si observamos los Gráficos A y B, en los que se muestra la evolución de la suma de elagitaninos en función del ambiente climático al que la madera fue sometida, podemos deducir cómo el escenario con riego y humedad alta mantenida durante todo el proceso es el que elimina más cantidad y más rápidamente los elagitaninos del roble. Un lavado tan extremo puede en principio ser perjudicial. Recordemos el papel tan importante que juegan estos componentes en la estabilización del color, además de su carácter antioxidante.

Gráfico A
Elagitaninos Europa

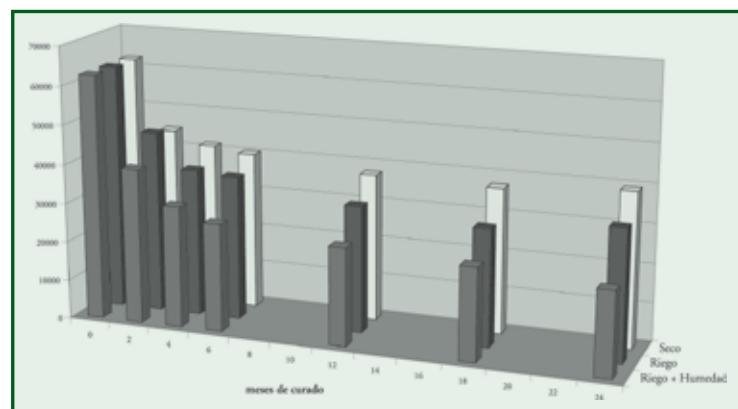


Gráfico B
Elagitaninos América

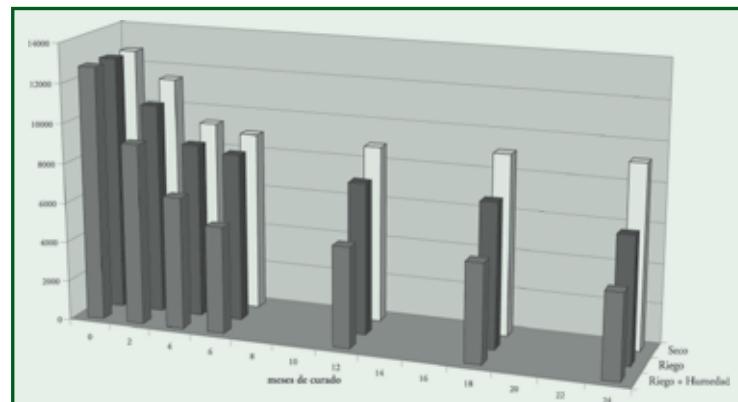
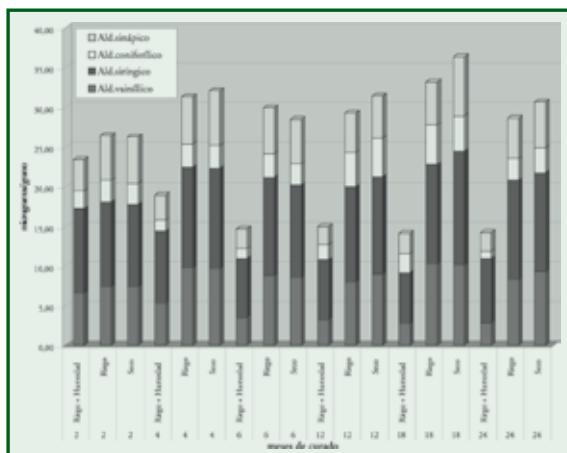
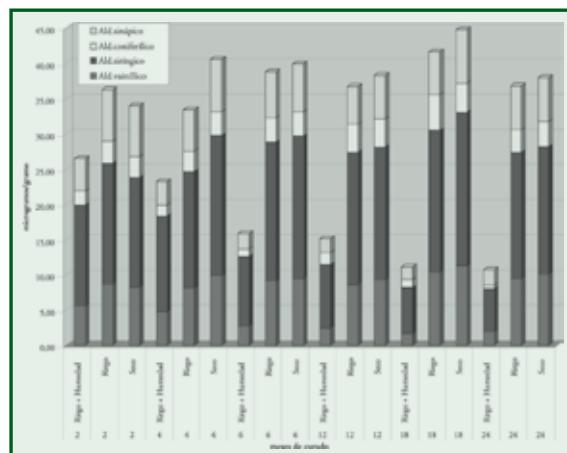


Gráfico C
Polifenoles Europa



Una concentración excesiva puede ser también perjudicial por aportar notas duras y astringentes en boca. Aún así, considerando aisladamente el comportamiento de esta familia de compuestos, las condiciones de riego y alta humedad no serían descartables. Sin embargo, si nos fijamos en los Gráficos C y D, donde se muestra la suma acumulada de los cuatro aldehídos fenólicos más aromáticos y relacionados con notas dulces, y de vainilla, moka, etc., podemos ver cómo el clima extremadamente húmedo ejerce un efecto perjudicial por lo que se descarta definitivamente. A lo largo del tiempo, la concentración de estos compuestos en la madera desciende peligrosamente, ya sea debido a una disminución de la capacidad de generación mediante la degradación de la lignina o porque se favorezca la

Gráfico D
Polifenoles América



degradación de los aldehídos una vez generados.

Desechado el ambiente con excesiva humedad, cualquiera de los otros dos escenarios planteados y los intermedios que se nos ocurran pueden ser válidos para el curado de la madera. Es decir, desde el No Riego hasta el Riego Diario existen muchas posibilidades. Cuanto más reguemos, más van a descender los elagitaninos hasta llegar a un equilibrio. Pero ésta puede ser la única pequeña diferencia, ya que la importancia del riego es mucho menor en los componentes menos susceptibles al lixiviado como podemos ver en los gráficos referentes a los polifenoles (Gráficos C y D). Si a eso le sumamos el efecto del tostado, del que hablaremos en una próxima entrega, la importancia final del tipo de régimen de riego aplicado queda



3.- Riego.

Gráfico E
Aldehídos fenólicos a los 18 meses

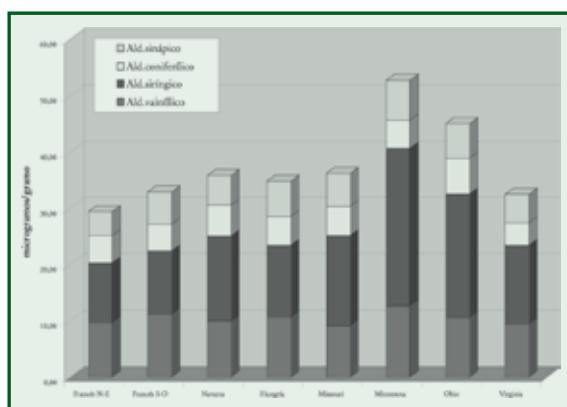
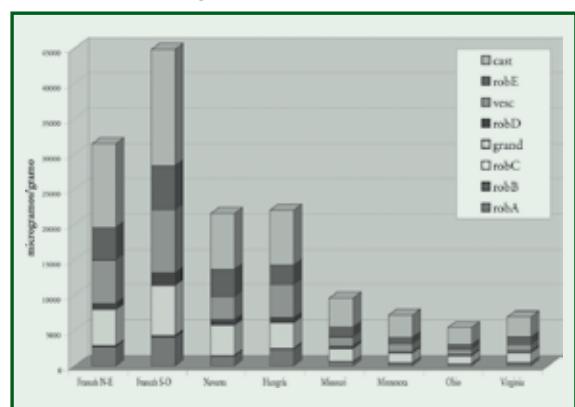


Gráfico F
Elagitaninos a los 18 meses



bastante minimizada. Parece por lo tanto que, en gran medida, efectos como la degradación termoquímica en zonas calurosas puede contrarrestar el fenómeno hidrolítico de zonas más frías y lluviosas. Solamente una puntuación: en el caso de vinos sometidos a crianzas largas, donde éste va a extraer componentes de las capas más internas de las duelas, o en el caso de tostados ligeros, o fondos no tostados, podría cobrar más importancia el régimen de curado.

Si nos centramos ahora en la duración del período de curado, claramente podremos concluir que en nuestras condiciones los 24 meses es algo excesivo. Desde el punto de vista de los contenidos de elagitaninos, para las maderas americanas los períodos necesarios serían inferiores que los de europeas, pero en ambos casos no se ha observado una evolución importante a partir de los doce meses. En lo que concierne a los polifenoles de bajo peso molecular, la evolución muestra un máximo a los 18 meses tanto en roble americano como en europeo. Aunque será preciso reconsidere-

rar las conclusiones teniendo en cuenta también los resultados sobre la evolución de los compuestos volátiles y, por otro lado, la estacionalidad manifestada en la evolución de todos estos compuestos durante el proceso de curado, parece claro que puede no ser positivo e incluso negativo ir más allá de los 18 meses como periodo de curado en las condiciones ambientales ensayadas. Si a ello le sumamos el efecto degradante que el tiempo produce en la resistencia mecánica de las duelas y el coste de mantenimiento de stock, la reducción del periodo de curado resultará aún más interesante.

Otro de los objetivos contemplados en nuestro proyecto se ha centrado en el estudio de las diferencias en función del origen geográfico de maderas de uso habitual en tonelería. Fijándonos en los Gráficos E y F (18 meses de curado y Zona Riego), varias son las conclusiones que se pueden deducir. Lo primero y más claro es algo que todos ya sabíamos: la enorme diferencia que se da en la concentración de elagitaninos entre maderas europeas y americanas.

Dentro de las americanas, durante los dos años de curado, el roble de Missouri se reveló el más tánico y el de Ohio el menos, quedando en un término medio los robles procedentes de Virginia y Minnesota. En las europeas, las diferencias aún fueron más notables. La madera más tánica con diferencia fue la francesa del suroeste (S-O) y las menos la navarra y húngara. La madera francesa del noreste (N-E) quedó en una situación intermedia. En cuanto a los polifenoles, excepto la madera de Minnesota y con menor diferencia la de Ohio, las concentraciones observadas en las diferentes maderas fueron parecidas, no pudiéndose anticipar por lo tanto diferencias futuras en cata.



4.- Troncos.

Tabla 1
Características climatológicas

	T^a media	T^a mín	T^a máx	H% media	Precipit.	Dir. viento
may-03	17,0	6,6	33,5	61,6	66,7	N-O
jun-03	24,7	13,8	38,4	56,5	49,4	S-E
Jul-03	25,1	12,6	39,1	47,6	0,9	N-O
ago-03	26,4	15,0	39,8	46,9	17,3	S-E
sep-03	18,9	10,7	29,6	70,8	89,4	N-O
oct-03	13,7	1,9	25,8	76,5	63,4	O
nov-03	10,0	0,4	18,5	81,9	56,2	S
dic-03	6,9	-1,7	16,4	84,2	18,9	S-E
ene-04	7,6	-3,0	18,6	79,8	21,1	N-O
feb-04	5,3	-3,6	17,3	82,2	26,3	N-O
mar-04	8,1	-3,0	21,5	71,5	47,2	N-O
abr-04	11,3	1,2	26,7	68,8	67,9	N-O
may-04	15,6	3,0	30,7	66,6	47,4	N-O
jun-04	23,2	10,3	38,9	52,2	3,6	N-O
Jul-04	22,9	9,8	37	54,4	38,0	N-O
ago-04	23,2	11,7	37,6	57,5	39,3	N-O
sep-04	20,1	8,2	33,6	66,5	141,1	N-O
oct-04	16,3	6,1	29,3	66,7	41,8	S-E
nov-04	7,9	-0,4	18,6	79,0	15,5	N-O
dic-04	6,8	-2,0	16,8	82,2	31,9	N-O
ene-05	3,8	-4,2	16,9	81,1	2,5	N-O
feb-05	4,6	-5,2	17,4	69,2	11,7	N-O
mar-05	9,9	-7,8	24,8	58,5	7,4	S-O
abr-05	13,2	1,3	30,5	65,8	35,7	S-E
may-05	18,0	7,3	31,8	57,5	68,3	N-O

1.4. Conclusiones

En espera de los resultados sobre la evolución de la composición volátil durante el curado y sobre el efecto del tostado en la composición de polifenoles, taninos y volátiles, que se tratarán en el siguiente artículo, las principales conclusiones obtenidas del presente estudio son:

- Se descarta el clima excesivamente húmedo como idóneo para el curado de roble en tonelería.
- Un clima seco (Cuadro 1), como el de las zonas donde se encuentran las tonelerías en España puede ser totalmente válido, apoyado o no con riego. Las concentraciones de elagitaninos y aldehídos fenólicos presentan pequeñas diferen-

cias al final del proceso que deben ser tenidas en cuenta.

- La prolongación del período de curado hasta los dos o más años puede ser perjudicial desde el punto de vista organoléptico, principalmente en cuanto a los polifenoles de bajo peso molecular: vainilla café,... Los dieciocho meses se han revelado como idóneos aunque se deben tener en cuenta las variaciones estacionales observadas.
- Se han puesto de manifiesto diferencias importantes en la composición química en función del origen, tanto en maderas europeas como en americanas que deberán ser tenidas en cuenta a la hora de elegir una partida de barricas.

Bibliografía

- CADAHÍA, E.; MUÑOZ, L.; FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B.; GARCÍA-VALLEJO, M. C.** Changes in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French and American oak woods during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* **2001a**, 49, 1790–1798.
- CADAHÍA, E.; VAREA, S.; MUÑOZ, L.; FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B.; GARCÍA-VALLEJO, M. C.** Evolution of ellagitannins in Spanish, French and American oak wood during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* **2001b**, 49, 3677–3684.
- CADAHÍA, E.; FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B.; JALO-CHA, J.** Volatile compounds in Spanish, French, and American oak wood after natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 5923–5932.
- CHATONNET, P.; BOIDRON, J. N.; DUBOURDIEU, D.; PONS, M.** Evolution of oakwood polyphenolic compounds during seasoning. First results, *J. Int. Sci. Vigne Vin.* **1994a**, 28, 337–357.
- CHATONNET, P.; BOIDRON, J. N.; DUBOURDIEU, D.; PONS, M.** Evolution of oak wood volatile compounds during seasoning. First results. *J. Int. Sci. Vigne Vin.* **1994b**, 28, 359–380.
- DOUSSOT, F.; DE JÉSO, B.; QUIDEAU, S.; PARDON, P.** Extractives content in cooperage oak wood during natural seasoning and toasting; influence of tree species, geographic location, and single-tree effects. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 5955–5961.
- FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B.; CADAHÍA, E.; CONDE, E.; GARCÍA-VALLEJO, M. C.** Low molecular weight phenolic compounds in Spanish oak woods. *J. Agric. Food Chem.* **1996**, 44, 1507–1511.
- FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B.; CADAHÍA, E.; CONDE, E.; GARCÍA-VALLEJO, M. C.** Ellagitannins in woods of Spanish, French and American oaks. *Holzforschung* **1999a**, 53, 147–150.
- FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B.; CADAHÍA, E.; CONDE, E.; GARCÍA-VALLEJO, M. C.** Evolution of phenolic compounds in Spanish oak wood during natural seasoning. First results, *J. Agric. Food Chem.* **1999b**, 47, 1687–1694.
- SEFTON, M. A.; FRANCIS, I. L.; POCOCK, K. F.; WILLIAMS, P. J.** The influence of natural seasoning on the concentration of eugenol, vanillin and cis and trans- β -methyl- γ -octalactone extracted from French and American oak wood. *Sci. Aliments* **1993**, 13, 629–644.

II.2. Sobre el curado de roble en tonelería

Parte 2. Evolución de compuestos volátiles de robles americanos y europeos de distintas procedencias. Influencia en la respuesta frente al tostado

35	2.1. Introducción
36	2.2. Material y métodos
37	2.3. Metodología
38	2.4. Resultados y discusión
40	2.5. Conclusiones
41	Bibliografía



Enrique ESTERUELAS - Ángel M^a MUÑOZ
I+D+I Industrial Tonelera Navarra, S.L. (INTONA)
Estrella CADAHÍA - Brígida FERNÁNDEZ DE SIMÓN
Centro de Investigación Forestal. CIFOR-INIA. Madrid

Original publicado en
**VITICULTURA/ENOLOGÍA
Profesional, Nº 105
julio/septiembre 2006**

El presente trabajo forma parte de las conclusiones extraídas de un proyecto llevado a cabo en Intona durante el período 2003–2005, que ha contado con la ayuda del CDTI y del Gobierno de Navarra, y que ha llevado por título: "Estudio y optimización del curado y tostado de madera de roble para barricas de crianza de vino". En este segundo artículo se muestran los principales resultados obtenidos sobre la evolución de los compuestos volátiles de ocho maderas de diferente origen a lo largo de veinticuatro meses de curado, tratando también de plasmar la influencia del tostado en los principales compuestos de interés enológico. Además de las variables origen del roble y tiempo, se han estudiado otras tan importantes como el tipo de curado aplicado, o el tipo de vino a envejecer. En concreto se reprodujeron tres ambientes climáticos distintos, a los que las maderas han respondido de diferente manera y al final del proceso se fabricaron barricas que fueron enviadas a ocho bodegas de distintas Denominaciones de Origen. Entre las principales conclusiones a las que se ha llegado, destacan las siguientes recomendaciones: conveniencia de reducir en general los tiempos de curado de la madera, evitar el riego excesivo y diferenciar entre orígenes tanto en maderas europeas como americanas, especialmente si las barricas tienen un destino muy definido en cuanto al tipo de vino al que van dirigidas. Las diferencias en algunos parámetros son importantes como para ser tenidas en cuenta..

2.1. Introducción

De unos años a esta parte, se viene observando en nuestro país un cambio de hábitos en cuanto a los procesos que conlleva la crianza de vinos. Por un lado, cada vez son más las bodegas que deciden dar el paso hacia la elaboración de vinos con más o menos incorporación del roble en su proceso y, por otro, las bodegas con parques de barricas grandes y viejos deciden sustituirlos por otros más nuevos y reducidos en número, con más presencia de roble francés. Ese cambio ha venido ayudado también por el sector tonelero. La necesidad de diferenciación ha propiciado que poco a poco el sector se profesionalice y eso se ha trasladado al enólogo. Si hace bastantes años la discusión era si americano o francés, poco después fue grano fino o grano grueso, Allier o Nevers, hoy con las posibilidades de nuevos orígenes, incluso nuevas especies, tostados a la carta, nuevas tendencias en la elaboración y dirección de las crianzas, etc., la relación enólogo-tonelero se hace si cabe más necesaria.

Sin embargo, desde un punto de vista técnico surgen cuestiones a la hora de introducir con garantía maderas o procesos nuevos en la fabricación de barricas. Los fenómenos implicados en la interacción de la madera con el vino son atribuidos a procesos de evaporación, extracción, oxidación y otras reacciones que dependen de las propiedades estructurales y de las características químicas de la madera, además de las características del vino, proceso de elaboración y condiciones ambientales. La estructura y las características químicas de la madera vienen condicionadas por la especie, el origen geográfico y los tratamientos selvícolas del árbol (FERNÁNDEZ DE SIMÓN *et al.*, 1996, 1999a; DOUSSOT *et al.*, 2002), pero además, los procesos que sufre la madera durante la fabricación de las barricas, especialmente el curado y tostado, influyen decisivamente en la estructura y la composición final de la madera que va a estar en contacto con el vino durante su envejecimiento (CHATONNET *et al.*, 1994a,b; CADAHÍA *et al.*, 2001a,b, 2003).

El curado idóneo de la madera es el que se realiza de modo natural a la intemperie, que teóricamente ha de prolongarse durante dos o tres años si seguimos la escuela de Burdeos. Las condiciones climáticas y ambientales de temperatura, humedad, pluviosidad, radiación ultravioleta, velocidad del aire, etc., a las que se somete la madera de roble durante este proceso, provocan una evolución de su contenido en humedad, de su estructura física y de su composición química, que permite obtener al final del proceso, no sólo una madera libre de fisuras, sino además una madera seca y aromática, organolépticamente más suave y agradable. Esta evolución está determinada por las condiciones climáticas, pero también por la propia estructura y composición química de la madera. En lo que respecta a la composición química, el secado natural produce una disminución de polifenoles hidrosolubles, como elagitaninos, relacionados con el carácter de amargor y astringencia, y de determinados componentes volátiles, relacionados con la aparición de carácter vegetal en los vinos. Además, se produce un incremento de compuestos fenólicos, como aldehídos fenólicos y fenoles volátiles, procedentes de la hidrólisis de la lignina, y de otros volátiles como whisky lactonas, que contribuyen en gran medida al potencial aromático de la madera de roble.

En dicha evolución pueden estar implicados diferentes mecanismos: procesos de degradación hidrolítica oxidativa, procesos de polimerización y precipitación de elagitaninos oligoméricos, y también actividad enzimática de naturaleza fúngica (SEFTON *et al.*, 1993; CHATONNET *et al.*, 1994a,b; FERNÁNDEZ DE SIMÓN *et al.*, 1999b; CADAHÍA *et al.*, 2001a,b, 2003). Es evidente que la industria tonelera debe planificar el control de calidad enológica de la madera que comercializa y, por otra parte, el control y la optimización de sus procesos de secado-curado y de tostado, en función

de los distintos tipos de madera, y en respuesta a la demanda de las bodegas de una mayor calidad y homogeneidad en las barricas.

Este trabajo es parte integrante de un proyecto co-financiado por Intona, CDTI y Gobierno de Navarra "Estudio y optimización del curado y tostado de madera de roble para barricas de crianza de vino". En esta segunda entrega, se presentan los resultados obtenidos sobre la evolución de los compuestos volátiles en madera de robles europeos y americanos durante 24 meses de curado en tres ambientes climáticos diferentes. Además, se muestra la influencia del tostado tanto en volátiles como en elagitaninos y polifenoles de bajo peso molecular. Nuestra intención ha sido, por un lado, comprobar en nuestro clima la evolución de los componentes del roble que más interesan desde el punto de vista enológico, además de diferenciar entre orígenes y, por otro, plasmar con rotundidad la influencia del tostado. La mayor parte de los estudios publicados hasta ahora provienen de Burdeos, clima totalmente diferente al nuestro, y están centrados en maderas francesas. Por otra parte, el enfoque con el que se ha dirigido el proyecto ha sido el de buscar en todo momento conclusiones claras y demostrables. Por ello, y a pesar de tener a día de hoy multitud de datos, y de haber sido tratados estadísticamente, aquí se presentan solamente los más importantes desde el punto de vista enológico. Creemos que es preferible dejar cuatro ideas claras que cuarenta afirmaciones confusas y difíciles de retener.

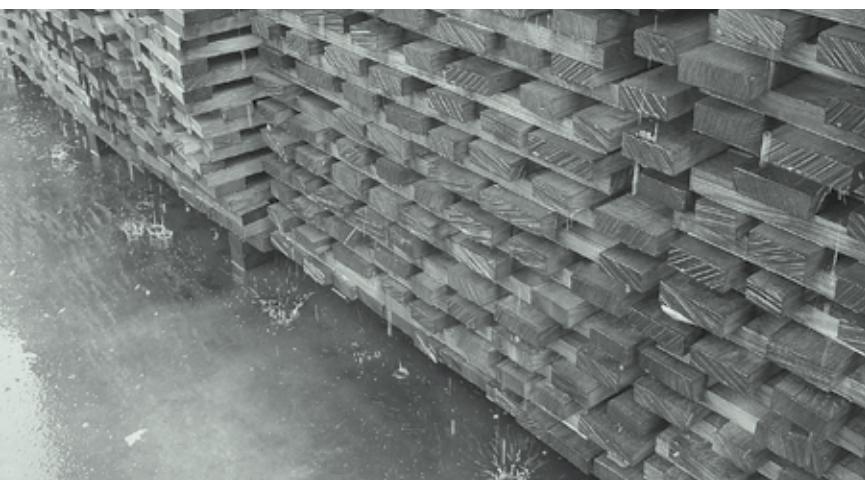
2.2. Material y métodos

Muestras

Las maderas utilizadas en este trabajo fueron cuatro partidas europeas y cuatro americanas que llegaron al parque de secado de la tonelería Intona en mayo de 2003, procedentes de: noroeste de Francia (departamento 51), suroeste de Francia (departamento 64), oeste de Hungría, Valle de Aézcoa (Navarra), y de los estados norteamericanos de Missouri, Minnesota, Ohio y Virginia. Las duelas apiladas de forma adecuada para permitir la circulación de aire entre ellas, se sometieron a tres condiciones climáticas distintas:



Trabajando la duela.



Efecto lixiviador del riego.

- Riego + humedad.** En este ambiente, las duelas se mantuvieron con una humedad en ambiente del 85% constante, aplicándoles cinco riegos semanales.
- Riego.** La madera estuvo sometida al clima natural del parque de secado, aplicándose además un riego diario por la mañana durante cinco días a la semana, como es habitual en el proceso de secado de la tonelería.
- Seco.** Las duelas no fueron regadas y simplemente se les afectó el clima natural.

A partir de mayo de 2003 (tiempo cero), y siempre de las mismas tablas, se tomaron muestras de madera en julio, septiembre y noviembre de 2003 (2, 4 y 6 meses), mayo y noviembre de 2004 (12 y 18 meses), y mayo de 2005 (24 meses); y se procedió al análisis de los compuestos polifenólicos, elagitaninos y volátiles, con una frecuencia adecuada a cada grupo químico según la evolución prevista.

A los 24 meses, se fabricaron 350 barricas que fueron enviadas a bodegas de diferentes Denominaciones de Origen. Asimismo se analizaron nuevamente todas las maderas después del tostado y a una misma intensidad. Los resultados de los análisis de elagitaninos y polifenoles de bajo peso molecular a lo largo del proceso de curado se presentaron en un artículo anterior (PARTE 1, VITICULTURA/ENOLOGÍA Prof. N° 104, págs. 34–42) y las conclusiones de las catas de vinos se publicarán en uno posterior (PARTE 3).

2.3. Metodología

Los análisis de los polifenoles derivados de la lignina y de los elagitaninos se han realizado por cromatografía de líquidos de alta resolución, con detector ultravioleta de fotodiodos alineados (HPLC-DAD), siguiendo los procedimientos de extracción descritos anteriormente (FERNÁNDEZ DE SIMÓN *et al.*, 1996; CADAHÍA *et al.*, 2003). Los análisis de compuestos volátiles por cromatografía de gases acoplada a un detector de espectrometría de masas (GC-MS).

Gráfico A HMF

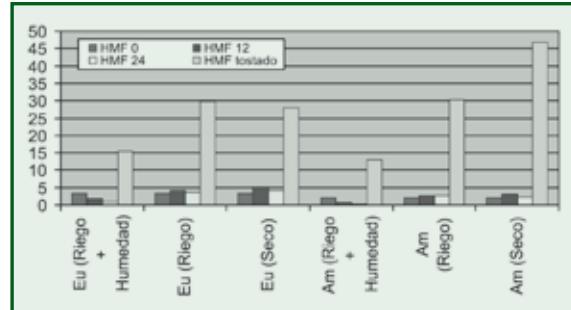


Gráfico B Guayacol

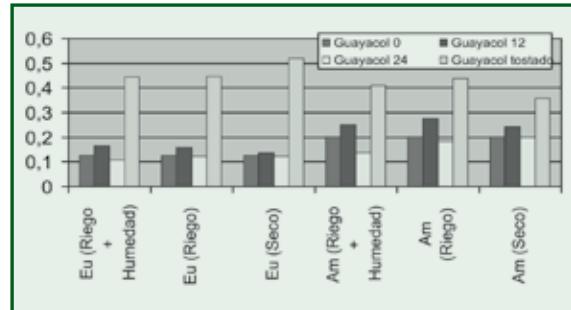


Gráfico C Maltol

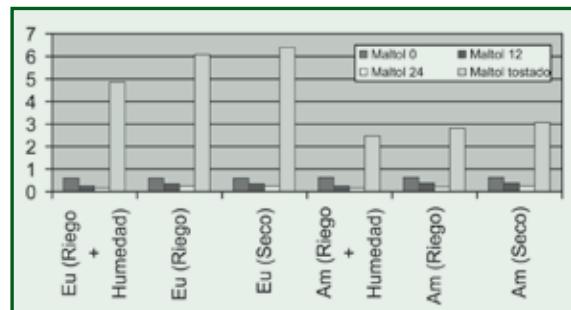


Gráfico D Eugenol

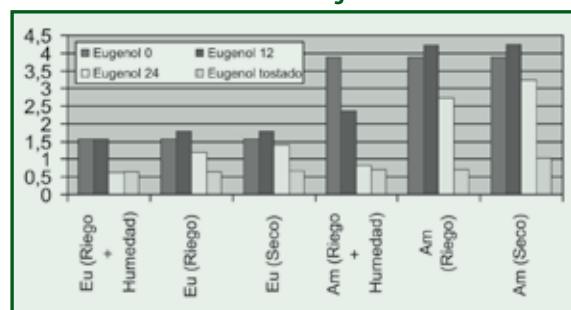
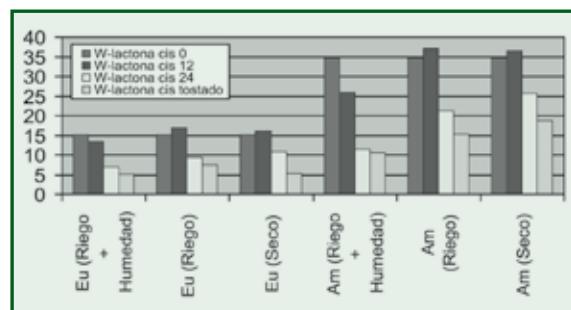


Gráfico E W-Lact cis



2.4. Resultados y discusión

La evaluación de la evolución de la composición química de la madera de roble sometida a diferentes condiciones de curado, se ha basado en el análisis periódico, durante los 24 meses que duró el proceso, de compuestos de reconocida importancia por su implicación en los procesos de interacción entre la madera y el vino durante la crianza. En esta entrega se muestran los resultados resumidos obtenidos para la familia de componentes volátiles (furfurales, guayacol, maltol, eugenol y whiskylactona) durante el curado y tostado. También se muestran resultados de las otras dos familias (elagitaninos y polifenoles de bajo peso molecular) después del tostado, ya que la evolución durante los 24 meses ya se mostró en la primera parte de este artículo.

Si observamos los Gráficos A–E, en los que se muestra la evolución de los principales componentes volátiles en función del ambiente climático al que la madera fue sometida durante el curado (datos en $\mu\text{g/g}$), podemos deducir cómo el escenario con riego y humedad alta mantenida durante todo el proceso produce a los 24 meses un descenso de la concentración de parte de los compuestos volátiles. Un lavado tan extremo no parece por lo tanto ser recomendable. Recordemos lo que ocurría también con las otras dos familias de compuestos, elagitaninos y polifenoles. Es cierto que, después en el tostado, este efecto puede quedar amortiguado, pero sólo en parte, ya que como se aprecia en la última barra de cada serie, marcada en turquesa, el nivel del que se parte (valor anterior), es importante. Este hecho toma especial importancia en el caso de dos compuestos cuya concentración decrece con el tostado como son el eugenol y la whiskylactona. Descartado el clima superhúmedo (riego + humedad), y tal y como pasaba en el caso de los elagitaninos y polifenoles de bajo peso molecular, cualquiera de los otros dos escenarios u otro que se nos ocurra intermedio (desde el riego diario al no riego), podrían ser válidos.

Centrándonos en la evolución de las maderas durante el curado en los ambientes de riego y seco, la principal conclusión a extraer es que el secado– curado de la madera debe ser finalizado en nuestro clima antes de completar los dos años. El máximo observado alrededor de los doce meses así lo aconseja. Recordemos que alrededor de los dieciocho meses obteníamos un máximo en el caso de los polifenoles de bajo peso molecular, y que ya mucho antes se había observado una estabilización de la concentración de elagitaninos. Por lo tanto, en nuestro clima, con extremos marcados en las temperaturas, seco y ventoso (Tabla 1), no parece descabellado reducir en principio de 24 a 18 meses el período de curado.

Si consideramos la influencia del tostado en la composición volátil, la primera conclusión es que se trata

de un proceso de vital importancia en la elaboración de la barrica. Su influencia en los compuestos es tan grande que la importancia de las variables especie y curado disminuye en mayor o menor medida. Las concentraciones de los compuestos volátiles han mostrado ascensos o descensos bruscos, como ocurre en el resto de las familias de compuestos estudiadas. En la tabla 2, se presentan las concentraciones medias de los cinco compuestos principales de cada familia, en maderas americanas y europeas antes y después del tostado, obtenidas a partir de las cuatro procedencias estudiadas. Se trata de un tostado medio estándar aplicado a las mismas maderas analizadas antes del tostado. Los valores hablan por sí solos.

Llegados a este punto cabe preguntarse hasta dónde influye el tostado en la barrica, es decir, cuál es su importancia relativa respecto a la importancia del curado, origen del roble, especie, etc. Pues bien, como en tantas otras cosas, depende. Y depende precisamente de la intensidad de éste. Un tostado muy ligero no va a transformar la barrica hasta llegar a enmascarar factores como los mencionados anteriormente. Pero un tostado intenso sí. Cuanto mayor sea la intensidad del tostado más vamos a contribuir a borrar el DNI de la madera y su historia hasta llegar al fuego. Veamos un ejemplo. En el Gráfico F hemos representado la suma de elagitaninos (datos en $\mu\text{g/g}$), de una madera americana, concretamente de Missouri, antes y después de aplicar dos tostados distintos. Durante el secado, la misma madera (exactamente las mismas tablas) había respondido de manera claramente distinta según el tipo de curado aplicado. La diferencia en cuanto a astringencia, cuerpo, estabilización de color, etc, se manifestaría seguramente en el vino. Después de un tostado ligero esas diferencias se acortan, pero si el tostado es más intenso, no sólo las diferencias se minimizan sino que se igualan e incluso distorsionan. Evidentemente, la influencia de pasar de moverse en torno a 170°C cinco arriba o abajo, no es la misma que moverse en el mismo margen a 190°C. Y eso no significa que sea mejor uno que otro. Son cosas totalmente distintas, que tanto en los análisis químicos como en cata así se manifiestan y maridan mejor con unos vinos que con otros.

Finalmente, y suponiendo que sí queramos reflejar diferencias entre barricas además de con el tostado, utilizando parámetros también útiles como especie, origen, y curado, más allá de los omnipresentes pero cada día más cuestionados grano fino y Allier, presentamos en una gráfica de tela de araña (Gráfico G), las concentraciones de cinco componentes aromáticos principales obtenidas en las maderas de los ocho orígenes estudiados, al final del proceso de curado (24 meses). Ya presentamos en el artículo anterior las diferencias entre orígenes en cuanto a los elagitaninos y polifenoles de bajo peso molecular. Las tendencias son bastante claras en cuanto a los furfurales (almendras), eugenol (clavo), y whiskylactona cis (coco) y quizás no tanto entre mal-

Tabla 1
Características climatológicas

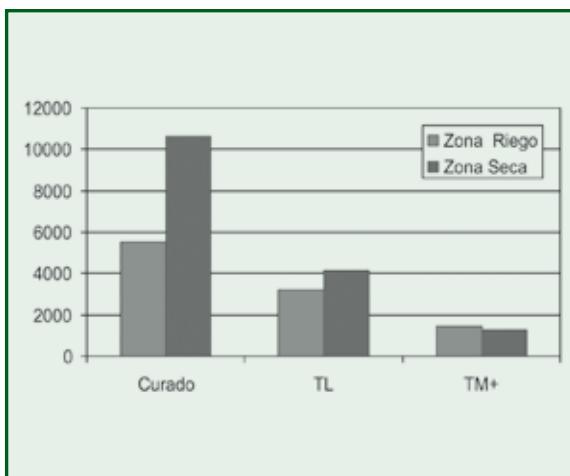
	T^a media	T^a mín	T^a máx	H% media	Precipit.	Dir. viento
may-03	17,0	6,6	33,5	61,6	66,7	N-O
jun-03	24,7	13,8	38,4	56,5	49,4	S-E
Jul-03	25,1	12,6	39,1	47,6	0,9	N-O
ago-03	26,4	15,0	39,8	46,9	17,3	S-E
sep-03	18,9	10,7	29,6	70,8	89,4	N-O
oct-03	13,7	1,9	25,8	76,5	63,4	O
nov-03	10,0	0,4	18,5	81,9	56,2	S
dic-03	6,9	-1,7	16,4	84,2	18,9	S-E
ene-04	7,6	-3,0	18,6	79,8	21,1	N-O
feb-04	5,3	-3,6	17,3	82,2	26,3	N-O
mar-04	8,1	-3,0	21,5	71,5	47,2	N-O
abr-04	11,3	1,2	26,7	68,8	67,9	N-O
may-04	15,6	3,0	30,7	66,6	47,4	N-O
jun-04	23,2	10,3	38,9	52,2	3,6	N-O
Jul-04	22,9	9,8	37	54,4	38,0	N-O
ago-04	23,2	11,7	37,6	57,5	39,3	N-O
sep-04	20,1	8,2	33,6	66,5	141,1	N-O
oct-04	16,3	6,1	29,3	66,7	41,8	S-E
nov-04	7,9	-0,4	18,6	79,0	15,5	N-O
dic-04	6,8	-2,0	16,8	82,2	31,9	N-O
ene-05	3,8	-4,2	16,9	81,1	2,5	N-O
feb-05	4,6	-5,2	17,4	69,2	11,7	N-O
mar-05	9,9	-7,8	24,8	58,5	7,4	S-O
abr-05	13,2	1,3	30,5	65,8	35,7	S-E
may-05	18,0	7,3	31,8	57,5	68,3	N-O

Tabla 2
Concentraciones medias de los cinco compuestos principales de cada familia, en maderas americanas y europeas antes y después del tostado, obtenidas a partir de las cuatro procedencias estudiadas

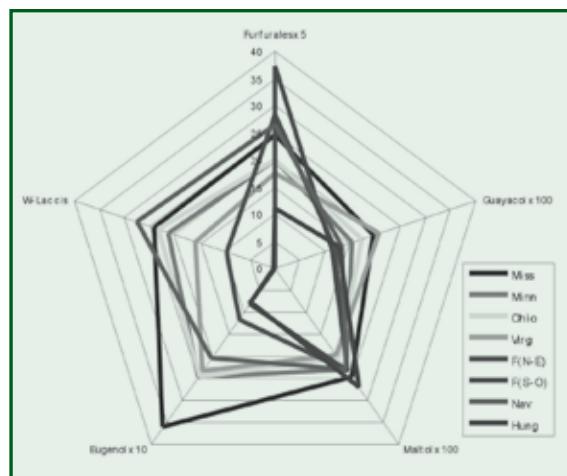
	Media maderas europeas		Media maderas americanas	
	No Tostado	Tost Medio	No Tostado	Tost Medio
Castalagina	12.670	312	2.590	92
Vescalagina	5.960	60	790	13
Grandinina	5.270	6,7	1.110	1,7
Roburina a	2.520	14	300	2,0
Roburina e	5.120	26	1.020	6,2
Ald. Vainílico	8,3	249	9,69	214
Ald. Coniferílico	2,72	368	3,36	375
Ald. Sináptico	5,11	893	6,36	886
Ald. Siríngico	12,5	361	18,7	336
Ác. Elágico	920	1192	539	676
Furfural	1,38	60,9	1,31	30,3
Guayacol	0,12	0,45	0,18	0,44
Maltol	0,24	6,1	0,22	2,8
Eugenol	1,2	0,64	2,72	0,71
W-Lactona cis	9,49	7,5	21,2	15,4

Gráfico F

Diferencia de elagitaninos según tostado en una madera americana

**Gráfico G**

Concentraciones de cinco componentes aromáticos principales obtenidos en las maderas de los ocho orígenes estudiados, al final del proceso de curado (24 meses)



tol y guayacol. Pero si a estas diferencias añadimos las mostradas en elagitaninos y polifenoles de bajo peso molecular (avainillados), nos podremos hacer una idea general de lo que podemos esperar en cata. Repetimos que este estudio finalizó fabricándose barricas de los ocho orígenes de madera, que fueron enviadas a varias bodegas de distintas DD.OO. Las barricas fueron ensayadas tanto para blanco como tinto, y las principales conclusiones se expondrán en la tercera y última entrega sobre las conclusiones de este proyecto.

2.5. Conclusiones

En espera de los resultados sobre la cata de vinos envejecidos en las barricas fabricadas con las maderas que han sido objeto de este estudio, las principales conclusiones obtenidas hasta ahora son:

- Se descarta nuevamente el clima excesivamente húmedo como idóneo para el curado de roble en tonelería.
- Un clima seco (Cuadro 1), como el de las zonas donde se encuentran las tonelerías en España puede ser totalmente válido, apoyado o no con riego. Las concentraciones de compuestos volátiles presentan pequeñas diferencias al final del proceso como ya ocurrió con los polifenoles de bajo peso molecular y con los elagitaninos, que deben ser tenidas en cuenta.
- La prolongación del período de curado hasta los dos o más años puede ser perjudicial desde

el punto de vista organoléptico, principalmente en cuanto a los polifenoles de bajo peso molecular: vainilla, café., y a los volátiles: coco especias, caramelo... Los dieciocho meses que se habían revelado como idóneos desde el punto de vista de los componentes analizados hasta ahora, sirven para los volátiles también, puesto que el máximo correspondiente a los doce meses para éstos no sabemos todavía si es el definitivo, pero desde luego alienta a bajar de los dos años actuales.

- El proceso de tostado debe ser valorado como si no el que más, uno de los más importantes a la hora de definir las cualidades de una barrica.
- Dicho proceso de tostado influye tanto en las características finales de la barrica, que al ir aumentando la intensidad, no sólo modificamos las propiedades organolépticas de la barrica, sino que precisamente por ello, podemos enmascarar en tostados intensos la historia previa de la madera en cuestión: especie, curado, origen específico, etc. Parámetros éstos a los que no debemos renunciar puesto que están ahí para poder utilizarlos.
- Se han puesto de manifiesto nuevamente diferencias importantes en la composición química en función del origen, tanto en maderas europeas como en americanas, que deberán ser tenidas en cuenta a la hora de elegir una partida de barricas.

Bibliografía

- CADAHÍA, E.; MUÑOZ, L.; FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B.; GARCÍA-VALLEJO, M. C.** Changes in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French and American oak woods during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* **2001a**, 49, 1790–1798.
- CADAHÍA, E.; VAREA, S.; MUÑOZ, L.; FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B.; GARCÍA-VALLEJO, M. C.** Evolution of ellagitannins in Spanish, French and American oak wood during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* **2001b**, 49, 3677–3684.
- CADAHÍA, E.; FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B.; JALO-CHA, J.** Volatile compounds in Spanish, French, and American oak wood after natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, 51, 5923–5932.
- CHATONNET, P.; BOIDRON, J. N.; DUBOURDIEU, D.; PONS, M.** Evolution of oakwood polyphenolic compounds during seasoning. First results, *J. Int. Sci. Vigne Vin.* **1994a**, 28, 337–357.
- CHATONNET, P.; BOIDRON, J. N.; DUBOURDIEU, D.; PONS, M.** Evolution of oak wood volatile compounds during seasoning. First results. *J. Int. Sci. Vigne Vin.* **1994b**, 28, 359–380.
- DOUSSOT, F.; DE JÉSO, B.; QUIDEAU, S.; PARDON, P.** Extractives content in cooperage oak wood during natural seasoning and toasting; influence of tree species, geographic location, and single-tree effects. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, 50, 5955–5961.
- FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B.; CADAHÍA, E.; CONDE, E.; GARCÍA-VALLEJO, M. C.** Low molecular weight phenolic compounds in Spanish oak woods. *J. Agric. Food Chem.* **1996**, 44, 1507–1511.
- FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B.; CADAHÍA, E.; CONDE, E.; GARCÍA-VALLEJO, M. C.** Ellagitannins in woods of Spanish, French and American oaks. *Holzforschung* **1999a**, 53, 147–150.
- FERNÁNDEZ DE SIMÓN, B.; CADAHÍA, E.; CONDE, E.; GARCÍA-VALLEJO, M. C.** Evolution of phenolic compounds in Spanish oak wood during natural seasoning. First results, *J. Agric. Food Chem.* **1999b**, 47, 1687–1694.
- SEFTON, M. A.; FRANCIS, I. L.; POCOCK, K. F.; WILLIAMS, P. J.** The influence of natural seasoning on the concentration of eugenol, vanillin and cis and trans- β -methyl- γ -octalactone extracted from French and American oak wood. *Sci. Aliments* **1993**, 13, 629–644.



Tostado de la barrica.

Capítulo III

Influencia

de la barrica

en el vino



- 45 1. Evolución de compuestos volátiles y de aminas biógenas en vinos envejecidos en barricas de roble**
Carmen ANCÍN AZPILICUETA, Nerea JIMÉNEZ MORENO, Ana GONZÁLEZ MARCO
- 57 2. Incidencia del origen de la madera de roble en la composición y calidad sensorial de los vinos durante la crianza en barrica**
J. MARTÍNEZ GARCÍA, M. BARÚA GONZALEZ, A.R. GUTIÉRREZ VIGUERA
- 67 3. Influencia del origen del roble en la modificación de la composición aromática de los vinos durante la crianza**
J. MARTÍNEZ GARCÍA, M. BARÚA GONZALEZ, A.R. GUTIÉRREZ VIGUERA
- 75 4. Efecto del uso de las barricas de roble en la composición volátil del vino. Optimización del tiempo de envejecimiento**
Teresa GARDE CERDÁN, Margaluz ARIAS GIL, Carmen ANCÍN AZPILICUETA
- 83 5. Los aromas que el roble aporta al vino; influencia del grado de tostado de las duelas**
Fernando ZAMORA MARÍN
- 89 6. Evolución de la composición volátil de vinos envejecidos durante 18 meses en barricas de roble**
Teresa GARDE CERDÁN, Diego TORREA GOÑI, Carmen ANCÍN AZPILICUETA
- 95 7. Compuestos aromáticos extraíbles de la madera. Evolución durante la maduración en barrica y el envejecimiento en botella**
L.J. PÉREZ-PRIETO, A.B. BAUTISTA-ORTÍN, A. MARTÍNEZ-CUTILLAS, J.M. LÓPEZ-ROCA, E. GÓMEZ-PLAZA
- 99 8. La madera en el envejecimiento de vinos**
Brígida FERNÁNDEZ de SIMÓN
- 107 9. Influencia de la crianza en barrica y de la microoxigenación sobre la estabilización de la materia colorante del vino y sobre su astringencia**
Fernando ZAMORA, Roser CANALS
- 117 10. Evolución de las aminas durante el envejecimiento del vino tinto en barricas de roble americano**
Nerea JIMÉNEZ MORENO, Carmen ANCÍN AZPILICUETA
- 125 11. Evolución del color de vinos microoxigenados durante su envejecimiento en barrica o botella**
M. CANO LÓPEZ, F. PARDO MINGUÉZ, J.M. LÓPEZ ROCA, E. GÓMEZ PLAZA
- 133 12. La crianza en barricas sobre liás de los vinos tintos. Interés de las oxidaciones en condiciones de reducción**
Nicolas VIVAS, Marie Françoise NONIER, Nathalie VIVAS DE GAULEJAC
- 145 13. Crianza de vino de garnacha tinta en barricas de roble nuevas: resultado de tres años de experimentación sobre el efecto del continente**
Benoît VERDIER, Caroline BONNEFOND, Didier ROBERT

III.1. Evolución de compuestos volátiles y de aminas biógenas en vinos envejecidos en barricas de roble

- | | |
|-----------|--|
| 46 | 1.1. Influencia de la composición del vino y del número de usos de la barrica en la extracción de compuestos volátiles de la madera de roble |
| 48 | 1.2. Influencia del tiempo de permanencia del vino en las barricas en la composición volátil del vino |
| 50 | 1.3. Formación de etilfenoles durante el envejecimiento del vino |
| 51 | 1.4. Evolución de las aminas durante el envejecimiento del vino en barricas de roble |
| 53 | Bibliografía |

Carmen ANCÍN AZPILICUETA
Nerea JIMÉNEZ MORENO
Ana GONZÁLEZ MARCO
Departamento de Química Aplicada, Universidad Pública de Navarra

El roble es el material utilizado desde hace siglos para la elaboración de barricas, recipientes donde se conserva el vino durante el proceso de crianza. La primacía del roble en la fabricación de barricas se explica por su amplia presencia en los bosques de Europa, Asia y América del Norte y por sus propiedades físicas: resistencia, flexibilidad, estanqueidad, durabilidad natural (resistencia a los ataques de organismos vivos tales como hongos o insectos) y su aptitud para el rajado mediante hendidura. Inicialmente la elección de dicho material se hizo, además de por sus propiedades físicas, por considerarlo inerte, es decir, que no aporta gustos indeseables al vino. En la actualidad se sabe que las barricas de roble no son un mero recipiente sino que contribuyen favorablemente a la evolución organoléptica de los grandes vinos tintos.

Durante la etapa de maduración, el vino sufre importantes transformaciones, que afectan de forma importante a la calidad del producto. Por una parte los compuestos fermentativos del vino, como los ésteres, evolucionan dependiendo del tipo de vino y de las condiciones del envejecimiento. Asimismo la madera de roble cede al vino numerosos compuestos que se forman principalmente durante el tostado de la madera. Además, dado que la madera de roble es un material poroso el vino sufre durante su permanencia en las barricas un proceso llamado "microoxigenación". Pero el vino además de adquirir aromas complejos durante su envejecimiento en barrica también estabiliza su color y se clarifica espontáneamente.

La extracción de los compuestos volátiles a partir de las barricas de roble depende principalmente de la composición del vino, de la cantidad de compuestos potencialmente extraíbles de la madera y del tiempo de contacto entre el vino y la barrica. Sin embargo, los compuestos extraídos por el vino de las barricas sufren transformaciones, principalmente microbiológicas, que modifican con el tiempo la concentración de estas sustancias en el vino (Spillman, Iland y Sefton, 1998). Por otra parte, los compuestos del vino pueden fijarse a la madera y a las lías del producto (Chassagne, Guilloux-Benatier, Alexandre y Voilley, 2005), por lo que este factor también influirá en la composición volátil del vino. Un problema no desdenable es que en los vinos envejecidos en barricas, principalmente cuando estas han sido usadas varias veces, pueden formarse etilfenoles, compuestos indeseables para la calidad del vino ya que le aportan olores desagradables.

bles. Estos compuestos tienen un origen microbiano. Algunas levaduras capaces de contaminar la madera (género *Brettanomyces/Dekkera*) descarboxilan los ácidos cinámicos y forman esos fenoles en los vinos (Chatonnet, Dubourdieu, Boidron y Pons, 1992). Todos estos procesos dan idea de la enorme complejidad de factores que influyen al final en la calidad de un vino envejecido en barricas.

Las aminas son bases nitrogenadas orgánicas de bajo peso molecular, que se forman durante los procesos metabólicos de los seres vivos y que se encuentran sobre todo en los alimentos que proceden de procesos fermentativos, como el vino. En función de su volatilidad las aminas se dividen en fijas y volátiles. Las primeras prácticamente coinciden con las aminas biógenas, excepto en el caso de la feniletilamina que es una amina biógena y volátil. Las aminas biógenas proceden en su mayor parte de la descarboxilación de los aminoácidos (ten Brink, Damink, Joosten, y Huis in 't Veld 1990). Las aminas volátiles parecen que se forman por aminación y transaminación de compuestos no nitrogenados como aldehídos y cetonas (Ough, Daudt y Crowell, 1981). Las aminas fijas encontradas con mayor frecuencia en los vinos son histamina, tiramina, putrescina, cadaverina, espermina y espermidina aunque se han encontrado de forma esporádica agmatina, triptamina y serotonina. Las aminas volátiles encontradas en los vinos son entre otras, feniletilamina, metilamina, dimetilamina, etilamina, dietilamina, isopropilamina, isobutilamina, amilamina, pirrolidina, etanolamina y hexilamina. La importancia de las aminas radica en que algunas aminas biógenas, si se ingieren en determinadas concentraciones, pueden actuar sobre los neurotransmisores del sistema nervioso central o sobre el sistema cardiovascular, causando modificaciones importantes de la presión sanguínea. Otras acciones de algunas aminas biógenas son vómitos, diarreas, dolores de cabeza, enrojecimiento facial, picores e inflamación de la garganta. De las aminas presentes en el vino, no todas presentan efectos tóxicos para el ser humano. Las principales aminas biógenas implicadas en intoxicaciones alimentarias son: histamina, tiramina, putrescina, cadaverina, feniletilamina y triptamina. Las aminas volátiles se han estudiado mucho menos que las fijas y no son tóxicas aunque pueden afectar al aroma del vino.

Las aminas se forman en el vino en diferentes etapas del proceso de vinificación. Se ha observado formación de aminas durante la fermentación alcohólica debido al metabolismo de distintas cepas de levaduras (Torrea y Ancín, 2002). Asimismo, se han observado incrementos en la concentración de estos compuestos durante la fermentación maloláctica debido a la proliferación de bacterias lácticas (Gerbaux y Monamy, 2000). Además, existe una gran variabilidad en la concentración de aminas entre los diferentes vinos ya que son muchos los factores que influyen, en mayor o menor medida, en la formación de estas sustancias.

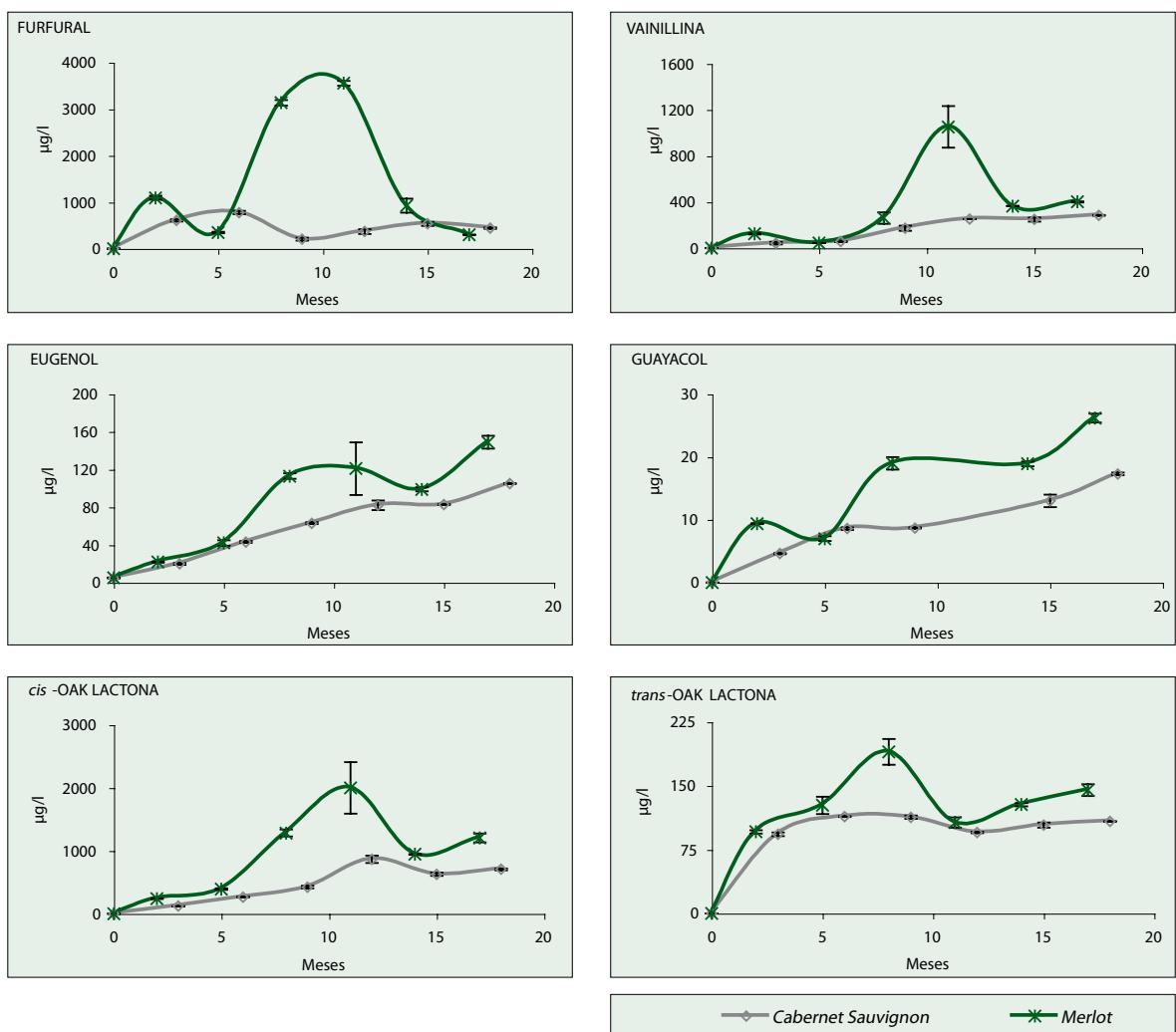
Entre ellos cabe destacar el contenido de compuestos nitrogenados de la uva, que depende, entre otros factores, del grado de maduración y de la fertilización nitrogenada del suelo. Otro factor importante es el método de elaboración del vino empleado, ya que los vinos tintos presentan mayor concentración de aminas que los vinos rosados o los vinos blancos. Estos compuestos también pueden evolucionar durante el envejecimiento del vino ya que este producto contiene niveles importantes de aminoácidos libres que pueden ser descarboxilados por las poblaciones microbianas residuales formándose las correspondientes aminas.

En los siguientes apartados de este trabajo vamos a ver diferentes aspectos relacionados con la evolución de los compuestos volátiles, procedentes de la madera, durante el envejecimiento del vino en barrica de roble. Asimismo se recogerán los pocos trabajos realizados sobre la evolución de las aminas durante el envejecimiento de este producto.

1.1. Influencia de la composición del vino y del número de usos de la barrica en la extracción de compuestos volátiles de la madera de roble

Hay pocos estudios sobre la influencia que presenta la composición del vino en la extracción de los compuestos volátiles procedentes de la barrica, sin embargo empíricamente se conoce que no todos los vinos evolucionan de la misma manera en barricas de roble similares. Un problema es que estos trabajos, en algunos casos, son difíciles de extrapolar a la realidad ya que se han realizado con vinos sintéticos que presentaban niveles de alcohol inalcanzables en este producto. En este sentido Maga (1989) investigó la extracción de *cis*- y *trans*-oak lactonas, cuantificadas de forma conjunta, a partir de madera de roble americano (*Quercus alba*) macerada en vinos modelo con diferentes concentraciones de etanol (0%, 10%, 20%, 40%, 60%). En este estudio se observó que la mayor concentración de oak lactonas se alcanzó en las muestras con 40% de etanol. Puech (1987) encontró que la extracción de aldehídos fenólicos a partir de virutas de roble búlgaro (*Quercus sessilis*) fue mayor en un medio hidroalcohólico al 55% v/v que en un medio con etanol al 10% v/v. Más recientemente, Ortega-Heras, González-Huerta, Herrera y González-Sanjosé (2004) observaron que la variedad de uva tiene influencia en la extracción por el vino de compuestos procedentes de la barrica. Garde-Cerdán, Torrea-Goñi y Ancín-Azpilicueta (2004) estudiaron el proceso de extracción de compuestos volátiles de la madera durante el envejecimiento de vinos con diferente grado alcohólico y pH (vino Merlot, 13.6% v/v, pH, 3.7; vino Cabernet Sauvignon, 12.3% v/v, pH, 3.45). En este trabajo se observó que en el vino Merlot, con mayor grado alcohólico, la extracción de compuestos volátiles de la madera de roble fue superior que en el vino Cabernet Sauvignon de menor grado alcohólico (Figura 1).

Figura 1
Evolución de la concentración (μg/l) de los compuestos volátiles del vino Cabernet Sauvignon (12.3% v/v; pH, 3.45) y del vino Merlot (13.6% v/v; pH, 3.7) durante su crianza en barricas de roble (Tomado de Garde-Cerdán et al., 2004).



En el vino Merlot, con mayor concentración de etanol, la concentración de vainillina, después de 8 meses de envejecimiento del vino en las barricas, se encontró por encima de su umbral de percepción (320 μg/l) según Boidron, Chatonnet y Pons (1988). Posteriormente su concentración disminuyó ya que este compuesto se transforma microbiológicamente en su alcohol correspondiente. En el vino Cabernet Sauvignon, sin embargo, este compuesto no alcanzó en ningún momento su umbral de percepción (Figura 1). Asimismo en este trabajo se observó que el pH del vino tuvo menor influencia sobre el proceso de extracción que el grado alcohólico.

El número de usos de la barrica es un factor que junto con el tipo de roble y el tostado, determina la composición de la madera. Debido a que el pool de compuestos extractivos del roble es finito, la cantidad de esos compuestos y su velocidad de extracción disminuyen, en general, con la utilización de las barricas durante años sucesivos (Towey y Waterhouse, 1996; Garde-Cerdán, Rodríguez-Mozaz y Ancín-Azpilicueta, 2002a; Garde-Cerdán y Ancín Azpilicueta, 2006a). Como puede verse en la Tabla 1, los compuestos que mayor agotamiento presentaron con el uso de las barricas fueron furfural, seguido de fenoles volátiles, con la excepción de eugenol ya que este compuesto también está presente en el vino; las oak lactonas se agotaron menos que los compuestos anteriores.

Tabla 1

Concentraciones medias ($\mu\text{g/l}$) de compuestos volátiles en vino envejecido en barricas con diferentes veces de uso.

Compuestos	Barricas nuevas ^a		Barricas 3 usos ^b		Barricas 5 usos ^c	
	Roble americano	Roble francés	Roble americano	Roble francés	Roble americano	Roble francés
Furfural	~ 4500	~ 4700	n. e.	n. e.	90	148
Vainillina	n. e.	n. e.	~ 90	~ 50	15	30
Eugenol	~ 22	~ 22	n. e.	n. e.	20	18
Guayacol	~ 53	~ 49	~ 10	~ 10	6	5
4-Metilguayacol	~ 15	~ 15	~ 8	~ 8	0.05	0.03
cis-Oak lactona	~ 225	~ 120	~ 120	~ 80	129	66
trans-Oak lactona	~ 40	~ 90	~ 10	~ 25	26	41

^a Vino Chardonnay envejecido en barricas durante 7 meses (tomado de Towey y Waterhouse, 1996)^b Vino Monastrell envejecido en barricas durante 6 meses (tomado de Pérez-Prieto, López-Roca, Martínez-Cutillas, Pardo-Mínguez y Gómez-Plaza, 2002).^c Vino mezcla (Tempranillo 41% y Cabernet Sauvignon 59%) envejecido en barricas durante 12 meses (tomado de Garde-Cerdán et al., 2002a).

n. e.: no estudiado

1.2. Influencia del tiempo de permanencia del vino en las barricas en la composición volátil del vino

En países como Estados Unidos y Australia el enólogo es el que determina el tiempo óptimo de permanencia de cada vino en los toneles mientras que en otros países la legislación regula el tiempo que los vinos deben permanecer en las barricas. Por ello es importante estudiar la evolución en el vino de los compuestos extraídos de la madera de roble. Esto, junto a la cata, puede ayudar a determinar mejor la permanencia óptima del vino en las barricas. La concentración en el vino de los compuestos extraídos del roble viene dada por la velocidad de cesión de estos compuestos a partir de la madera de roble, y por la velocidad a la cual estos compuestos se transforman por reacciones químicas o bioquímicas. La velocidad de extracción depende de la composición del vino y de la composición de la madera de roble. En cuanto a la evolución que los compuestos cedidos por el roble

sufren con el tiempo, se han realizado diferentes trabajos que muestran la transformación, generalmente microbiológica, de estos compuestos durante el envejecimiento del vino.

Los aldehídos furánicos son reducidos biológicamente en el vino durante el envejecimiento para dar los alcoholes correspondientes (Boidron et al., 1988). Furfural también puede transformarse en 2-furanmetanol a través de reacciones microbiológicas o químicas (Tominaga, Blanchard, Darriet y Dubourdieu, 2000). A su vez los alcoholes formados a partir de aldehídos furánicos, de los cuales el alcohol furfurílico es el más importante, pueden transformarse en su correspondiente éter etílico (Vanderhaegen, Neven, Daenen, Verstrepen, Verachtert y Derdelinckx, 2004). Para tiempos cortos de envejecimiento, la extracción de estos compuestos de la madera es mayor que su conversión de manera que se acumulan en el vino (Tabla 2).

Tabla 2

Cambios en la concentración ($\mu\text{g/l}$) de compuestos volátiles en vinos tintos durante su envejecimiento en barricas de roble americano con un uso^a

Compuestos	Meses		
	3	6	9
Furfural	~ 75	~ 110	~ 110
5-Metilfurfural	~ 15	~ 18	~ 18
Vainillina	~ 140	~ 165	~ 190
Guayacol	~ 20	~ 22	~ 28
4-Metilguayacol	~ 1	~ 1	~ 1
cis-Oak lactona	~ 90	~ 150	~ 300
trans-Oak lactona	~ 5	~ 18	~ 35

^a Tomado de Pérez-Prieto, López-Roca, Martínez-Cutillas, Pardo-Mínguez y Gómez-Plaza (2003).

En esta tabla puede verse que furfural y 5-metilfurfural se extrajeron durante los 6 primeros meses de envejecimiento. Sin embargo, para tiempos largos de envejecimiento, la conversión de los aldehídos furánicos en sus alcoholes correspondientes puede superar a su extracción de la madera, de manera que la concentración de estos compuestos disminuye (Garde-Cerdán *et al.*, 2004; Jarauta, Cacho y Ferreira, 2005; Garde-Cerdán y Ancín-Azpilicueta, 2006b). En la Tabla

3 se observa que furfural y 5-metilfurfural alcanzaron su máxima concentración a los 12 meses de envejecimiento y posteriormente su concentración disminuyó de forma notable. El umbral de percepción de los compuestos furánicos es elevado y su concentración en el vino no suele superar estos umbrales. Estos compuestos aunque no presentan un papel importante en el aroma del vino sin embargo pueden potenciar el aroma de las oak lactonas (Reazin, 1981).

Tabla 3
Cambios en la concentración (μg/l) de compuestos volátiles en vinos tintos durante su envejecimiento en barricas de roble francés con dos usos^a.

Compuestos	Meses				
	8	10	12	15	18
Furfural	110 ± 10	506 ± 13	771 ± 9	124 ± 3	81 ± 22
5-Metilfurfural	9.4 ± 0.5	15.3 ± 0.4	135 ± 3	7.1 ± 0.3	23.9 ± 0.1
Vainillina	65 ± 10	65 ± 2	89 ± 15	59 ± 6	86 ± 3
Eugenol	21 ± 2	21.68 ± 0.04	20 ± 1	20.25 ± 0.08	21 ± 1
Guayacol	6 ± 1	7.5 ± 0.2	8.8 ± 0.5	8 ± 1	8 ± 1
4-Metilguayacol	0.03 ± 0.00	0.02 ± 0.01	0.06 ± 0.04	0.05 ± 0.01	0.03 ± 0.01
cis-Oak lactona	80 ± 5	100 ± 1	79 ± 10	85 ± 7	119 ± 3
trans-Oak lactona	46 ± 5	73 ± 5	73 ± 12	60 ± 4	68 ± 3

^a Tomado de Garde-Cerdán, Torrea-Goñi y Ancín-Azpilicueta (2002b).

También los aldehídos fenólicos son reducidos microbiológicamente en el vino para dar los alcoholes correspondientes (Spillman, Pollnitz, Liacopoulos, Skouroumounis y Sefton, 1997). Diferentes estudios (Garde-Cerdán, Torrea-Goñi y Ancín-Azpilicueta, 2002b; Garde-Cerdán *et al.*, 2004; Jarauta *et al.*, 2005) han encontrado que la concentración de aldehídos fenólicos es máxima entre los 10-12 meses de envejecimiento. De este grupo de compuestos vainillina es el más importante y puede presentar una notable influencia en el aroma del vino ya que su umbral de percepción es bajo (320 μg/l según Boidron *et al.*, 1988). Al igual que los aldehídos furánicos, vainillina se acumula en el vino para tiempos cortos de envejecimiento (Tabla 2), ya que inicialmente la extracción es alta, debido a la diferencia de concentración entre el vino y la madera (Garde-Cerdán y Ancín-Azpilicueta, 2006b). Sin embargo, cuando el tiempo de envejecimiento es largo, puede transformarse en alcohol vainílico de forma que la concentración de vainillina puede disminuir o sufrir ligeras fluctuaciones (Figura 1, Tabla 3).

Los alcoholes fenólicos son más estables que los compuestos anteriores, ya que no parecen sufrir transformaciones durante el envejecimiento (Jarauta *et al.*, 2005; Garde-Cerdán y Ancín-Azpilicueta, 2006b). De manera que su concentración en el vino depende de la velocidad con la que se extraen. Pérez-Prieto, López-Roca, Martínez-Cutillas, Pardo-Mínguez y Gómez-Plaza (2003) encontraron que 4-metilguayacol necesitó 3 meses para alcanzar su máxima concentración

mientras que guayacol se siguió extrayendo hasta los 9 meses de envejecimiento (Tabla 2). Cuando el tiempo de envejecimiento es largo, la concentración de alcoholes fenólicos aumenta lentamente o bien se mantiene prácticamente constante (Figura 1, Tabla 3). Los alcoholes fenólicos, que proporcionan aromas a tostado y especias, no suelen alcanzar su umbral de percepción en los vinos. Sin embargo en un medio complejo como es el vino esos compuestos pueden influir en el aroma del producto a concentraciones inferiores a su umbral de percepción principalmente por efectos de adición (Pérez-Prieto *et al.*, 2003).

cis y trans-Oak lactonas se encuentran en el vino en equilibrio con su ácido y su correspondiente etil ester (Waterhouse y Towey, 1994). En períodos cortos de envejecimiento, utilizando barricas con un uso, los dos compuestos se extrajeron hasta los 9 meses de envejecimiento (Tabla 2). Garde-Cerdán *et al.* (2002b) utilizando barricas con 2 usos para períodos más largos de envejecimiento encontraron que, en primer lugar se extrajeron menores cantidades de estos compuestos que en el caso anterior al ser barricas más agotadas y estos compuestos sufrieron pequeñas modificaciones en su concentración a lo largo del envejecimiento (Tabla 3). El isómero cis está considerado como uno de los compuestos volátiles más importantes de la madera de roble extraído por el vino durante su envejecimiento en barrica. Esto es así ya que este compuesto, generalmente, se encuentra por encima de su umbral de percepción (46 μg/L según Wilkinson, Elsey, Prager, Tanaka y Sefton, 2004).

1.3. Formación de etilfenoles durante el envejecimiento del vino

Los etilfenoles son compuestos perjudiciales para el aroma del vino por lo que es importante determinar las causas de su formación para poder evitar su presencia en vinos envejecidos en barricas. Los etilfenoles, 4-etilfenol y 4-etilguayacol, se producen por levaduras contaminantes *Brettanomyces/Dekkera* a partir de ácidos fenólicos derivados de las uvas. En la Tabla 4 se presentan las concentraciones de etilfenoles encontradas por

diferentes autores en vinos envejecidos en barricas de roble. En esta tabla puede verse que estos compuestos se forman en mayor cantidad en los vinos envejecidos en barricas usadas y que su concentración aumenta con el tiempo de envejecimiento. Asimismo se observa que en barricas nuevas también hubo formación de etilfenoles, a los 6 meses de permanencia del vino en las barricas aunque en concentraciones más bajas (4-etilfenol, 42.3 µg/l; 4-etilguayacol, 8.4 µg/l) que cuando el vino se envejeció durante 15 meses (4-etilfenol, 275 µg/l; 4-etilguayacol, 55 µg/l).

Tabla 4

Concentraciones medias de 4-etilfenol y 4-etilguayacol (µg/l) encontradas en vinos envejecidos en barricas de roble por diferentes autores.

	4-Etilfenol	4-Etilguayacol
Vino mezcla de <i>Tempranillo</i> (41%) y <i>Cabernet Sauvignon</i> (59%) envejecido durante 12 meses en barricas de roble francés con 5 usos ^a	1657	293
Vino mezcla de <i>Tempranillo</i> (41%) y <i>Cabernet Sauvignon</i> (59%) envejecido durante 12 meses en barricas de roble americano con 5 usos ^a	1400	252
Vino mezcla de <i>Tempranillo</i> (60%), <i>Cabernet Sauvignon</i> (20%) y <i>Garnacha</i> (20%) envejecido en barricas de roble francés con dos usos, durante 18 meses ^b	1064	140
Vino <i>Cabernet Sauvignon</i> envejecido durante 18 meses en barricas de roble americano con un uso ^c	568	101
Vino <i>Shiraz</i> envejecido durante 8 meses en barricas de roble americano con 4 usos ^d	555	31
Vino <i>Shiraz</i> envejecido durante 8 meses en barricas de roble americano con 3 usos ^d	514	24
Vino <i>Shiraz</i> envejecido durante 8 meses en barricas de roble americano con 2 usos ^d	499	33
Vino <i>Monastrell</i> envejecido durante 9 meses en barricas de roble americano con 1 uso ^e	~ 400	~ 75
Vino mezcla de <i>Cabernet Sauvignon</i> (60%) y <i>Merlot</i> (40%) envejecido durante 15 meses en barricas nuevas de roble americano ^f	275	55
Vino <i>Monastrell</i> envejecido durante 6 meses en barricas nuevas de roble francés ^g	42.3	8.4

^a Garde-Cerdán et al. (2002a). ^b Garde-Cerdán et al. (2002b). ^c Garde-Cerdán et al. (2004). ^d Pollnitz, Pardon y Sefton (2000).

^e Pérez-Prieto et al. (2003). ^f Garde-Cerdán y Ancín-Azpilicueta (2006b). ^g Díaz-Plaza, Reyero, Pardo y Salinas (2002)

La formación de etilfenoles está favorecida en los vinos con menor grado alcohólico (Garde-Cerdán et al., 2004) ya que la concentración de etanol reduce la actividad microbiana de las levaduras y dificulta la síntesis de etilfenoles. Estos compuestos, cuando la barrica es vieja, pueden encontrarse por encima de su umbral de percepción según Chatonnet et al. (1992) (620 µg/l y 140 µg/l para 4-etilguayacol y 4-etilfenol respectivamente) afectando de forma muy negativa a la calidad del vino. Laureano, D'Antuono, Malfeito-Ferreira y Loureiro (2003) encontraron que el tratamiento con agua caliente y con vapor de agua no es suficiente para eliminar levaduras y mohos retenidos en las dulas de la barrica. Está generalmente aceptado que el control de las levaduras *Brettanomyces/Dekkera* no puede hacerse por una eficiente limpieza de todos los equipos de la bodega sino que se requiere un riguroso control microbiológico y una eficaz utilización

de sulfito y dimetildicarbonato (Loureiro y Malfeito-Ferreira, 2003). En este mismo sentido, du Toit, Pretorius y Lonvaud-Funel (2005) han realizado un estudio sobre la influencia del O₂ y del SO₂ en el desarrollo de *Brettanomyces*. Estos autores recomiendan que cuando se sospecha que el vino ha sido contaminado por *Brettanomyces*, debe evitarse una excesiva exposición al oxígeno cuando el vino es trasegado o manipulado y también se debe determinar y ajustar regularmente la concentración de SO₂ molecular y la concentración de SO₂ libre a 25-35 mg/l. Por otra parte, Ugarte, Agosin, Bordeu y Villalobos (2005) observaron que sometiendo al vino, tras su envejecimiento en barricas, a dos procesos integrados, filtración por una membrana específica y tratamiento con una resina de adsorción, la concentración de etilfenoles en el vino puede reducirse de forma apreciable.

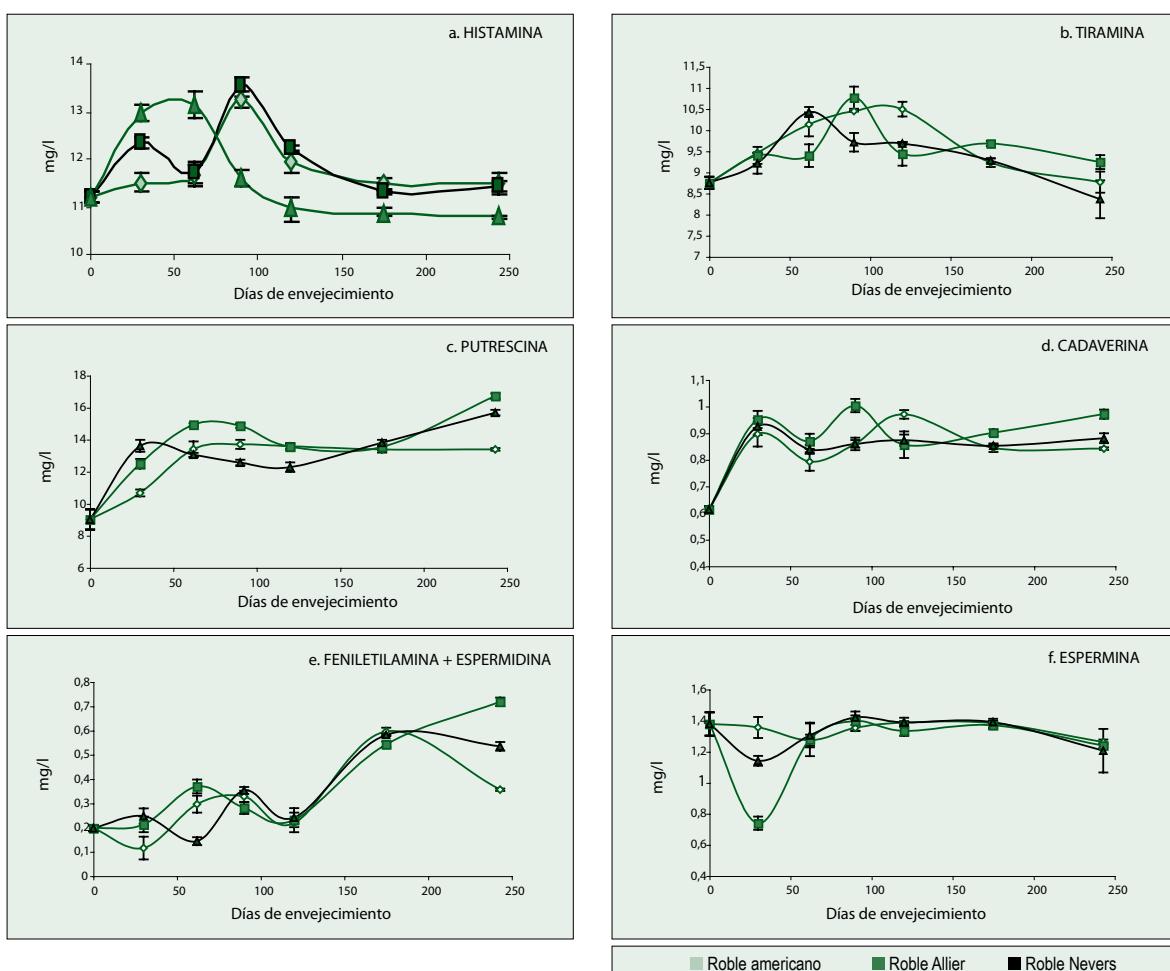
1.4 Evolución de las aminas durante el envejecimiento del vino en barricas de roble

La evolución de las aminas durante el envejecimiento del vino en barricas ha sido poco estudiado, ya que las aminas normalmente se relacionan con alimentos ricos en proteínas y con actividad proteolítica microbiana importante. El vino, aunque no es rico en proteínas, contiene elevados niveles de aminoácidos libres que pueden ser descarboxilados por la población microbiana residual para producir las correspondientes aminas. Los aminoácidos del vino proceden de los aminoácidos del mosto no utilizados por las levaduras durante la fermentación alcohólica y de la liberación al medio del contenido citoplasmático de las levaduras que se produce al final de la fermentación alcohólica.

Marcabal, Martín-Alvárez, Polo, Muñoz y Moreno-Arribas (2006) no observaron cambios significativos ($p<0.05$) en el contenido de histamina, tiramina, putrescina y cadaverina respecto a la concentración de estas aminas en vinos tintos tras la fermentación maloláctica. Estos autores estudiaron la formación de aminas biógenas en vinos tintos elaborados en 5

bodegas españolas. El vino se sometió a 6 meses de envejecimiento en barrica. Gerbaux y Monamy (2000) encontraron aumentos importantes en las concentraciones de histamina, tiramina y putrescina durante el envejecimiento en barrica de vinos Chardonnay y Pinot Noir, especialmente entre el cuarto y octavo mes de envejecimiento. Jiménez-Moreno, Torrea-Goñi y Ancín-Azpilicueta (2003) estudiaron la evolución de las aminas durante 8 meses de envejecimiento de vino Merlot en barricas de roble. En este trabajo, las concentraciones de histamina y tiramina aumentaron al inicio del envejecimiento y posteriormente disminuyeron, probablemente debido a su degradación (Figuras 2a y 2b). Putrescina se formó durante todo el envejecimiento (Figura 2c), alcanzándose su máxima concentración al final del periodo estudiado (243 días). La concentración de cadaverina aumentó durante el primer mes de envejecimiento y posteriormente apenas sufrió modificaciones (Figura 2d). La concentración de feniletilamina+espermidina en el vino aumentó aproximadamente a partir del cuarto mes de permanencia del vino en la barrica, y la concentración de espermina apenas varió durante el periodo estudiado (Figura 2e y 2f)..

Figura 2
Evolución de las aminas biógenas (mg/l) en vino tinto envejecido en barricas de roble americano y francés (Allier and Nevers)
(Tomado de Jiménez-Moreno et al. 2003)



La síntesis de aminas biógenas durante el envejecimiento del vino en barricas de roble se deberá a la presencia en el vino de poblaciones residuales de bacterias lácticas que, en situación de escasez de nutrientes, obtienen energía mediante la descarboxilación de aminoácidos (Konings, Lolkema, Bolhuis, van Veen, Poolman y Driesssen, 1997). Por ello, las cepas de bacterias lácticas con actividad descarboxilasa sobreviven más tiempo en el vino que las que carecen de ella (Lonvaud-Funel, 2001). Coton, Rollan, Bertrand y Lonvaud-Funel (1998) encontraron que la actividad histidina descarboxilasa y la capacidad de formar colonias por *Leuconostoc oenos* 9204 durante el envejecimiento del vino disminuía con el tiempo; también observaron que tras 2 meses de envejecimiento la población bacteriana había desaparecido completamente y sin embargo todavía existía una notable actividad enzimática que perduraba incluso después de 4 meses. Esto sugiere que las aminas biógenas pueden formarse en ausencia de bacterias lácticas viables. Otro factor que podría favorecer la producción de aminas durante el envejecimiento en barrica es la liberación de aminoácidos tras la fermentación debido a la autolisis de algunas levaduras (Kruger, Pickerell y Axcell, 1992) y a la alteración de la membrana plasmática de las levaduras vivas (Monteiro y Bisson, 1991; Ayestarán, Ancín, García, González y Garrido, 1995). En cuanto a la degradación de histamina y tiramina con el tiempo, en muchos alimentos fermentados se ha observado la degradación de estas aminas debido a la acción de enzimas histamino y tiramino oxidasa presentes en algunas bacterias; estas enzimas actúan degradando la histamina y la tiramina, respectivamente (Enes-Dapkevicius, Nout, Rombouts, Houben y Wymenga, 2000). Los resultados de Jiménez-Moreno *et al.* (2003) sugieren que en el vino también puede existir esta actividad enzimática capaz de hidrolizar histamina y tiramina ya que su concentración disminuyó pasados los primeros meses de envejecimiento del vino en barrica; aunque no se descarta que estas aminas puedan formar derivados con otros componentes del vino. Sin embargo, parece que no existe actividad descarboxilasa capaz de degradar putrescina y cadaverina.



Bibliografía

- 1. Ayestarán, B., Ancín, C., García, A. M., González, A., & Garrido, J. J. (1995).** Influence of prefermentation clarification on nitrogenous contents of musts and wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43, 476-482.
- 2. Boidron, J. N., Chatonnet, P., & Pons, M. (1988).** Effects of wood on aroma compounds of wine. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 22(4), 275-294.
- 3. Chassagne, D., Guilloux-Benatier, M., Alexandre, H., & Voilley, A. (2005).** Sorption of wine volatile phenols by yeast lees. *Food Chemistry*, 91(1), 39-44.
- 4. Chatonnet, P., Dubourdieu, D., Boidron, J. N., & Pons, M. (1992).** The origin of ethylphenols in wines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 60(2), 165-178.
- 5. Coton, E., Rollan, G., Bertrand, A., & Lonvaud-Funel, A. (1998).** Histamine-producing lactic acid bacteria in wines: early detection, frequency, and distribution. *American Journal of Enology and Viticulture*, 49, 199-204.
- 6. Díaz-Plaza, E. M., Reyero, J. R., Pardo, F., & Salinas, M. R. (2002).** Comparison of wine aromas with different tannic content aged in French oak barrels. *Analytica Chimica Acta*, 458(1), 139-145.
- 7. du Toit, W. J., Pretorius, I. S., & Lonvaud-Funel, A. (2005).** The effect of sulphur dioxide and oxygen on the viability and culturability of a strain of *Acetobacter pasteurianus* and a strain of *Brettanomyces bruxellensis* isolated from wine. *Journal of Applied Microbiology*, 98(4), 862-871.
- 8. Enes-Dapkevicius, M. L. N., Nout, M. J. R., Rombouts, F. M., Houben, J. H., & Wymenga, W. (2000).** Biogenic amine formation and degradation by potential fish silage starter microorganisms. *International Journal of Food Microbiology*, 57, 107-114.
- 9. Garde-Cerdán, T., Rodríguez-Mozaz, S., & Ancín-Azpilicueta, C. (2002a).** Volatile composition of aged wine in used barrels of French oak and of American oak. *Food Research International*, 35(7), 603-610.
- 11. Garde-Cerdán, T., Torrea-Goñi, D., & Ancín-Azpilicueta, C. (2002b).** Changes in the concentration of volatile oak compounds and esters in red wine stored for 18 months in re-used French oak barrels. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 8(2), 140-145.
- 12. Garde-Cerdán, T., Torrea-Goñi, D., & Ancín-Azpilicueta, C. (2004).** Accumulation of volatile compounds during ageing of two red wines with different composition. *Journal of Food Engineering*, 65(3), 349-356.
- 13. Garde-Cerdán, T., & Ancín-Azpilicueta, C. (2006a).** Review of quality factors on wine ageing in oak barrels. *Trends in Food Science & Technology*, 17, 438-447.
- 14. Garde-Cerdán, T., & Ancín-Azpilicueta, C. (2006b).** Effect of oak barrel type on the volatile composition of wine. *Storage time optimisation*. LWT-Food Science and Technology, 39, 199-205.
- 15. Gerbaux, V., & Monamy, C. (2000).** Biogenic amines in Burgundy wines. *Contents and origin in wines*. Revue Française Oenologie, 183, 25-28.
- 16. Jarauta, I., Cacho, J., & Ferreira, V. (2005).** Concurrent phenomena contributing to the formation of the aroma of wine during aging in oak wood: an analytical study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(10), 4166-4177.
- 17. Jimenez Moreno, N., Torrea Goñi, D., & Ancín Azpilicueta, C. (2003).** Changes in amine concentrations during aging of red wine in oak barrels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 5732-5737.
- 18. Konnings, W. N., Lolkema, J. S., Bolhuis, H., van Veen, H. W., Poolman, B., & Driessens, A. J. M. (1997).** The role of transport processes in survival of lactic acid bacteria. *Antonie van Leeuwenhoek*, 71, 117-128.
- 19. Kruger, L., Pickerell, A. T. W., & Axcell, B. (1992).** The sensitivity of different brewing yeast strain to carbon dioxide inhibition: Fermentation and production of flavour-active volatile compounds. *Journal of the Institute of Brewing*, 98, 133-138.
- 20. Laureano, P., D'Antuono, I., Malfeito-Ferreira, M., & Loureiro, V. (2003).** Effect of different sanitation treatments on the numbers of total microorganisms and of *Dekkera bruxellensis* recovered from the wood of wine ageing barriques. *En Abstracts of the 23rd International Specialised Symposium on Yeasts, Budapest*.
- 21. Loureiro, V., & Malfeito-Ferreira, M. (2003).** Spoilage yeasts in the wine industry. *International Journal of Food Microbiology*, 86(1-2), 23-50.
- 22. Maga, J. A. (1989).** Formation and extraction of *cis*- and *trans*- β -methyl- γ -octalactone from *Quercus alba*. *En J. R. Piggot & A. Patterson (Eds.), Distilled beverage flavour: Recent developments (pp. 171-176)*. Chichester: Ellis Horwood.
- 23. Marcabal, A., Martín-Álvarez, P. J., Polo, M. C., Muñoz, R., & Moreno-Arribas, M. V. (2006).** Formation of biogenic amines throughout the industrial manufacture of red wine. *Journal of Food Protection*, 69, 397-404.

- 24. Monteiro, F., & Bisson, L. F. (1991).** Amino acid utilization and urea formation during vinification fermentations. *American Journal of Enology and Viticulture*, 42, 199-208.
- 25. Ortega-Heras, M., González-Huerta, C., Herrera, P., & González-Sanjosé, M. L. (2004).** Changes in wine volatile compounds of varietal wines during ageing in wood barrels. *Analytica Chimica Acta*, 513(1), 341-350.
- 26. Ough, C. S., Daudt, C. E., & Crowell, E. A. (1981).** Identification of new volatile amines in grapes and wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29, 938-941.
- 27. Pérez-Prieto, L. J., López-Roca, J. M., Martínez-Cutillas, A., Pardo-Mínguez, F., & Gómez-Plaza, E. (2002).** Maturing wines in oak barrels. *Effects of origin, volume, and age of the barrel on the wine volatile composition*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(11), 3272-3276.
- 28. Pérez-Prieto, L. J., López-Roca, J. M., Martínez-Cutillas, A., Pardo-Mínguez, F., & Gómez-Plaza, E. (2003).** Extraction and formation dynamic of oak-related volatile compounds from different volume barrels to wine and their behavior during bottle storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(18), 5444-5449.
- 29. Reazin, G. H. (1981).** Chemical mechanisms of whiskey maturation. *American Journal of Enology and Viticulture*, 32(4), 283-289.
- 30. Spillman, P. J., Pollnitz, A. P., Liacopoulos, D., Skouroumounis, G. K., & Sefton, M. A. (1997).** Accumulation of vanillin during barrel-aging of white, red, and model wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(7), 2584-2589.
- 31. Spillman, P. J., Iland, P. G., & Sefton, M. A. (1998).** Accumulation of volatile oak compounds in a model wine stored in American and Limousin oak barrels. *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 4(2), 67-73.
- 32. ten Brink, B., Damink, C., Joosten, H. M. L. J. & Huis in't Veld, J. H. J. (1990).** Occurrence and formation of biologically active amines in foods. *International Journal of Food Microbiology*, 11, 73-84.
- 33. Tominaga, T., Blanchard, L., Darriet, P., & Du-bourdieu, D. (2000).** A powerful aromatic volatile thiol, 2-furanmethanethiol, exhibiting roast coffee aroma in wines made from several *Vitis vinifera* grape varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(5), 1799-1802.
- 34. Torrea Goñi, D., & Ancín Azpilicueta, C. (2002).** Content of biogenic amines in a Chardonnay wine obtained through spontaneous and inoculated fermentations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 4895-4899.
- 35. Towey, J. P., & Waterhouse, A. L. (1996).** The extraction of volatile compounds from French and American oak barrels in Chardonnay during three successive vintages. *American Journal of Enology and Viticulture*, 47(2), 163-172.
- 36. Ugarte, P., Agosin, E., Bordeu, E., & Villalobos, J. I. (2005).** Reduction of 4-ethylphenol and 4-ethyl-guaiacol concentration in red wines using reverse osmosis and adsorption. *American Journal of Enology and Viticulture*, 56(1), 30-36.
- 37. Vanderhaegen, B., Neven, H., Daenen, L., Verstrepen, K. J., Verachtert, H., & Derdelinckx, G. (2004).** Furfuryl ethyl ether: important aging flavor and a new marker for the storage conditions of beer. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(6), 1661-1668.
- 38. Waterhouse, A. L., & Towey, J. P. (1994).** Oak lactone isomer ratio distinguishes between wines fermented in American and French oak barrels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(9), 1971-1974.
- 39. Wilkinson, K. L., Elsey, G. M., Prager, R. H., Tanaka, T., & Sefton, M. A. (2004).** Precursors to oak lactone. Part 2: synthesis, separation and cleavage of several *D*-glucopyranosides of 3-methyl-4-hydroxyoctanoic acid. *Tetrahedron*, 60(29), 6091-6100.

III.2. Incidencia del origen de la madera de roble en la composición y calidad sensorial de los vinos durante la crianza en barrica

57	2.1. Introducción
58	2.2. Material y métodos
58	2.3. Resultados y discusión
59	2.4. Composición general del vino
60	2.5. Composición polifenólica del vino
62	2.6. Valoración sensorial del vino
62	2.7. Conclusiones
63	Bibliografía

J. MARTINEZ GARCIA, M.^a. BARÚA GONZALEZ
Sección de Viticultura y Enología. Servicio de Investigación y Desarrollo Tecnológico de La Rioja (CIDA)
A.R. GUTIÉRREZ VIGUERA
Departamento de Agricultura y Alimentación. Universidad de La Rioja

*Original publicado en
Tecnología del Vino,
Nº 30 marzo/abril 2006*

En este artículo se llega a la conclusión de que en barrica se favorecen las reacciones de polímerización y combinación polifenólica, por ello aumenta la estabilidad y mejoran las características organolépticas del vino. La "nacionalidad" del roble influye de forma significativa en el contenido de polifenoles totales del vino y determina la duración óptima del tiempo de crianza en barrica.

2.1. Introducción

El término crianza se aplica a los vinos sometidos a un proceso de envejecimiento de cierta duración, en el que se produce la evolución de su composición y características sensoriales. La crianza mixta, que combina una etapa inicial de envejecimiento oxidativo en barrica seguida de un período más largo de crianza reductora en botella, es la técnica tradicional aplicada a los vinos tintos reconocidos por su calidad (Burdeos, Borgoña, Rioja, etc.), que se ha extendido a muchas otras zonas productoras del mundo.

La madera no es un material inerte, por ello durante la crianza en barrica se producen modificaciones en la composición de los vinos debidas al aporte de sustancias propias del roble, principalmente compuestos aromáticos y taninos, y a los fenómenos oxidativos que se favorecen. Estas modificaciones permiten la mejora organoléptica de los vinos y el aumento de su estabilidad [7, 12, 16 y 22]. La crianza en barrica puede considerarse una etapa de afinamiento indispensable para su posterior envejecimiento en la botella, en la que el vino sigue evolucionando en ambiente reductor hasta alcanzar su plenitud. Este proceso permite exaltar la calidad de ciertos vinos, pero no todos son aptos, requiriéndose unas características determinadas en cuanto a graduación alcohólica, acidez total y equilibrio polifenólico, que a su vez condicionarán el proceso de elaboración de un vino con este destino [20, 21, 13 y 36].

La duración de la crianza deberá adaptarse a la personalidad y características propias de cada vino con el fin de que la madera no las enmascare [18, 27 y 38]. Por lo tanto, es muy importante conocer la evolución de los vinos durante este proceso, para poder regularlo de la manera más conveniente. El análisis sensorial sigue siendo, a pesar del avance en las técnicas de determinación analítica, el método básico para controlar la evolución y determinar el momento óptimo del embotellado del vino.

Las diferentes condiciones climáticas y edáficas, unidas a las distintas especies de roble cultivadas en cada zona, dan lugar a variaciones en la composición de la madera, siendo por ello, el origen geográfico una de las variables determinantes de los caracteres sensoriales de los vinos [35]. Los robles franceses comunican más carácter aromático, mientras que los americanos aportan menos taninos y por ello los vinos son más suaves [8, 9 y 26].

En la D.O.Ca. Rioja la crianza en barrica es una práctica tradicional, que en los últimos años ha experimentado una expansión sin precedentes. Hasta una fecha relativamente reciente, este proceso se ha realizado de forma empírica, y todavía hoy sigue teniendo carácter artesanal, ya que son muchos los factores que intervienen en el proceso que no son bien conocidos. El principal criterio seguido para la selección del tipo de roble a emplear ha sido el económico, por lo que el roble americano se ha utilizado de forma mayoritaria. No obstante en los últimos años se ha observado una tendencia creciente hacia la introducción de barricas de roble francés, debido a las características positivas que aportan a los vinos, en la línea actualmente demandada por el mercado.

Teniendo en cuenta el interés existente en la introducción de la crianza en barrica en todas las zonas vinícolas españolas, y cierta tendencia hacia el empleo de los robles franceses en sustitución del roble americano, se planteó la realización de este trabajo de investigación en la D.O.Ca. Rioja, ya que se trata de la zona vinícola con mayor número de barricas a nivel mundial (1.079.596 a finales de 2003), y que los estudios sobre la crianza en barrica en vinos españoles eran escasos.

2.2. Material y métodos

El estudio se realizó con un vino tinto varietal de Tempranillo, de la D.O.Ca. Rioja, elaborado en la cosecha 1998, por el sistema habitual para vinos tintos con escurrido y despalillado. El proceso de maceración con los hollejos se prolongó durante 30 días con el fin de favorecer la extracción polifenólica y obtener un vino adecuado para un largo proceso de envejecimiento. Una vez realizada la fermentación maloláctica, de forma espontánea, el vino se sometió a una clarificación suave y en diciembre del mismo año se inició el proceso de crianza en barrica.

Se utilizaron barricas nuevas de 225 litros de capacidad, de roble de diferentes orígenes: *Q. alba* americano y *Q. petraea* de las regiones francesas de Allier y Nevers. En todas las barricas el secado de la madera fue natural, al aire libre hasta un 15% de humedad, y el tostado aplicado fue medio. Como testigo, el mismo vino se conservó en depósitos de acero inoxidable de 250 l. Las condiciones ambientales de la bodega en la que se efectuó la crianza fueron: temperatura 12-15°C y humedad 70-80%.

Se realizaron trasiegos periódicos cada 6 meses, y en los vinos obtenidos se llevaron a cabo controles analíticos y sensoriales para estudiar su evolución. El período de crianza se prolongó hasta 24 meses en barrica, tiempo mínimo de permanencia en dicho envase para que los vinos tintos puedan alcanzar la categoría "gran reserva" en la D.O.Ca. Rioja.

Los parámetros analíticos determinados fueron: grado alcohólico, extracto seco, pH, acidez total, potasio, acidez volátil, anhídrido sulfuroso libre y total, intensidad de color y tonalidad (métodos oficiales CEE, Reglamento Nº2676/90), ácido tartárico (método Rebelein), turbidez (método nefelométrico), color amarillo, rojo y azul (método Glories, [11]), polifenoles totales (D.O. 280 nm), antocianos totales (método Ribéreau-Gayon et Stonestreet, [29]), índice de ionización de antocianos e índice de Gelatina (método Glories, [10]), catequinas (método Swain et Hillis, [33]), taninos (método Riberéau-Gayon *et al.*, [30]), índice de HCl (método Glories, [11]) e índice de polimerización (método Ruiz, [32]).

La valoración organoléptica de los vinos fue efectuada por un panel de cata en el que participaron 14 técnicos expertos, pertenecientes a centros oficiales y empresas privadas de la D.O.Ca. Rioja. Las muestras se evaluaron de forma comparativa, mediante cata ciega y en orden aleatorio. Se empleó una ficha de cata con puntuación decreciente en las fases visual, olfativa (intensidad y calidad), gustativa (intensidad y calidad) y armonía.

Para el estudio estadístico de los resultados se aplicó el análisis de varianza conocido como ANOVA. En caso de existir diferencias significativas, $p > 0,05$; se utilizó el test de Tukey para la separación de medias. El grado de significación se expresa: NS no significativo; (*) $p \leq 0,05$; (**) $p \leq 0,01$ y (***) $p \leq 0,001$. Se indican con letras distintas los valores que son diferentes según el test de Tukey.

2.3. Resultados y discusión

La influencia del envase de conservación en la composición de los vinos se analizó en diferentes momentos del período de crianza, exponiéndose a continuación únicamente los resultados para dos tiempos concretos que se juzgaron con mayor interés: 12 y 24 meses. Un año de crianza en barrica es el período mínimo establecido en el Reglamento de la D.O.Ca. Rioja para que los vinos puedan ostentar las categorías de "crianza" y "reserva", en función del tiempo que se prolongue su envejecimiento en botella. Dos años de crianza en barrica es el período mínimo para que los vinos puedan ostentar la categoría de "gran reserva", complementado con tres años de envejecimiento en botella como mínimo.

2.4. Composición general del vino

La composición de los vinos con un año de crianza en barrica y conservación en depósito se muestra en la tabla 1. En la mayor parte de los parámetros se observó una evolución semejante durante el período de crianza en barrica, con independencia de la especie y origen del roble. La única diferencia significativa debida al origen del roble fue un extracto seco superior en barricas de roble Allier respecto al obtenido en las de roble americano y francés de Nevers. Las diferencias con respecto a la conservación en depósito fueron mayores, afectando a los valores de: extracto seco, acidez total, acidez volátil y anhídrido sulfuroso libre y total.

El aporte de sustancias de la madera de roble, principalmente polifenoles, dio lugar a un incremento en el extracto seco de los vinos en barrica, mientras que

en depósito este parámetro no se modificó. En los primeros meses de conservación se produce la clarificación espontánea de los vinos, con precipitación de sales tartáricas y otros compuestos, que dan lugar a la disminución de acidez total, ácido tartárico, potasio y turbidez. Sin embargo, en barrica, la acidez de los vinos aumentó debido a la cesión de compuestos por la madera de roble.

La acidez volátil aumentó de forma continua durante la crianza, hecho que puede considerarse normal, debido a los fenómenos oxidativos y acciones microbiológicas que tienen lugar. Pontallier *et al.* [26] observaron resultados similares, que justificaron por causas microbiológicas. Igualmente, Lonvaud-Funel [15] señala la presencia de bacterias acéticas (aerobias) durante la crianza en barrica como justificación de este aumento de acidez volátil. Además, en barricas

Tabla 1
Composición media de los vinos con un año de crianza en barrica y conservación depósito

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés Allier	Roble Francés Nevers	Depósito	G.S.
Grado alcohólico (%vol)	13,1	13,2	13,2	13,1	NS
Extracto seco (g/l)	26,2 b	26,6 a	25,9 b	25,3 c	***
pH	3,45 ab	3,42 b	3,48 ab	3,50 a	***
Acidez total (g/l)	5,23 a	5,33 a	5,28 a	4,81 b	***
Ácido tartárico (g/l)	1,89	1,98	1,90	1,94	NS
Potasio (mg/l)	830	837	829	819	NS
Acidez volátil (g/l)	0,84 a	0,86 a	0,86 a	0,62 b	***
Sulfuroso libre (mg/l)	15 b	14 b	14 b	19 a	*
Sulfuroso total (mg/l)	74 a	71 a	66 a	48 b	***
Turbidez (NTU)	4,7	4,5	4,6	4,3	NS

nuevas se ve incrementado por el aporte de los grupos acetilo de la hemicelulosa de la madera de roble, tal como ha sido constatado por numerosos autores [4, 19, 22 y 25]. En los vinos conservados en depósito este parámetro apenas se modificó debido a la ausencia de oxígeno, siendo los trasiegos probablemente la causa del ligero incremento observado. Los niveles de anhídrido sulfuroso total aumentaron a lo largo del tiempo, como consecuencia de su adición durante los trasiegos, para mantener un determinado nivel de sulfuroso en estado libre, que evite las oxidaciones y alteraciones microbiológicas. En los vinos conservados en depósito las dosis utilizadas fueron menores que en barrica debido a la ausencia de oxidaciones.

Al prolongarse el período de crianza, de uno a dos años (Tabla 2), las diferencias en la composición de

los vinos debidas al tipo de roble afectaron a un mayor número de parámetros: pH, acidez total, potasio, sulfuroso libre y total. En las barricas de roble francés de Nevers los valores de pH, acidez total, potasio y sulfuroso total de los vinos fueron significativamente diferentes a las de roble americano y francés de Allier. De forma general, los valores de acidez total y extracto seco fueron algo más elevados en las barricas de roble francés que en las de americano, aunque las diferencias no siempre fueron estadísticamente significativas. La acidez volátil de los vinos no se vio afectada por la especie y origen del roble, coincidiendo con lo observado por Pomar et González-Mendoza [25]. En los vinos conservados durante 2 años en depósito las diferencias indicadas para un año se mantuvieron y afectaron también al grado alcohólico y turbidez de los vinos.

Tabla 2
Composición general de los vinos con dos años de crianza en barrica y conservación depósito

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés Allier	Roble Francés Nevers	Depósito	G.S.
Grado alcohólico (%vol)	13,2 a	13,3 a	13,3 a	13,0 b	***
Extracto seco (g/l)	26,9 ab	27,5 ab	28,1 a	25,8 b	*
pH	3,43 b	3,42 b	3,40 c	3,50 a	***
Acidez total (g/l)	5,69 b	5,74 b	5,84 a	4,89 c	***
Ácido tartárico (g/l)	1,88 ab	1,95 ab	2,07 a	1,81 b	*
Potasio (mg/l)	843 a	851 a	820 b	812 b	***
Acidez volátil (g/l)	1,09 a	1,03 a	1,03 a	0,66 b	***
Sulfuroso libre (mg/l)	22 ab	19 b	24 a	20 b	**
Sulfuroso total (mg/l)	114 b	114 b	129 a	64 c	***
Turbidez (NTU)	2,2 b	2,2 b	2,2 b	3,0 a	***

2.5. Composición polifenólica del vino

La composición polifenólica de los vinos experimentó numerosas y complejas reacciones durante la crianza en barrica, mientras que en depósito las modificaciones fueron menores. En los vinos con un año de crianza en barrica (Tabla 3) los valores de D.O. 420 nm, D.O. 520 nm, D.O. 620 nm, % D.O. 520 nm e intensidad de color fueron significativamente superiores en el roble francés de Nevers respecto al roble americano. La principal diferencia estadísticamente significativa debida a la especie de roble afectó al contenido de polifenoles totales, que fue más elevado en barricas de roble francés (*Quercus petraea*), sin diferencias en función de su procedencia (Allier o Nevers), respecto al roble americano (*Quercus alba*) y está estrechamen-

te relacionado con la composición de la madera de roble de ambas especies.

En depósito el contenido polifenólico de los vinos fue significativamente diferente respecto a barrica en la mayor parte de los parámetros, excepto: %D.O. 620 nm, tonalidad, antocianos, índice de ionización, taninos e índice de astringencia.

La intensidad de color de los vinos descendió de forma continua en depósito, mientras que en barrica aumentó al principio de la crianza. Una evolución similar también ha sido observada por del Alamo *et al.* [3], Pérez-Prieto *et al.* [23] y Pomar et González-Mendoza [25], y podría justificarse por la formación de combi-

Tabla 3
Composición polifenólica media de los vinos con un año de crianza en barrica y conservación en depósito

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés Allier	Roble Francés Nevers	Depósito	G.S.
D.O. 420 nm	2,25 b	2,36 ab	2,41 a	2,00 c	***
% D.O. 420 nm	38,8 ab	38,2 ab	37,8 b	39,0 a	*
D. O. 520 nm	2,93 b	3,15 ab	3,26 a	2,57 c	***
% D.O. 520 nm	50,7 b	50,9 b	51,1 a	50,1 b	*
D.O. 620 nm	0,61 b	0,68 ab	0,71 a	0,56 c	***
% D.O. 620 nm	10,6	11,0	11,2	10,9	NS
Intensidad de color	5,79 b	6,20 ab	6,38 a	5,13 c	***
Tonalidad	0,77	0,75	0,74	0,78	NS
IPT 280 nm	48,0 b	51,7 a	50,7 a	44,3 c	***
Antocianos (mg/l)	265	271	270	278	NS
I. Ionización (%)	21,2	23,4	24,0	23,9	NS
Taninos (g/l)	2,38	2,61	2,50	2,58	NS
Catequinas (mg/l)	829 b	822 b	843 b	945 a	***
I. Gelatina (%)	399	41,0	45,9	35,7	***
I. Polimerización	1,47 a	1,57 a	1,57 a	1,28 b	***
I. HCl (%)	19,1 b	25,7 a	23,4 ab	11,7 c	***

naciones antocianos-taninos, que presentan un color más intenso que los antocianos libres [37]. La tonalidad de los vinos se incrementó a lo largo del tiempo, siendo su evolución prácticamente idéntica a la del porcentaje de color amarillo, y no mostró diferencias entre depósitos y barricas. Igualmente, los antocianos totales experimentaron la misma evolución en barrica y depósito, siendo escasas las diferencias de concentración en función del envase. Resultados similares fueron observados por Pérez-Prieto *et al.* [23], Peyron *et al.* [24], Pontallier *et al.* [26] y Vivas et Vivas de Gau-leac. [36].

El contenido en taninos condensados y catequinas se mantuvo más elevado en los vinos conservados en depósito, hecho que podría deberse a la ausencia de oxidación, ya que no se favorecen las reacciones de polimerización y de combinación con los antocianos, que tienen lugar preferentemente en barrica [2, 3 y 12]. Por este motivo, los índices de polimerización y de condensación de taninos o HCl aumentaron a lo largo del tiempo de crianza en barrica, mientras que en depósito se mantuvieron estables. Resultados similares se observaron por numerosos autores [23, 31 y 34]. Ambos índices presentaron valores ligeramente superiores en barricas de roble francés.

Los polifenoles totales disminuyeron ligeramente en depósito, mientras que en barrica aumentaron, debido al aporte de compuestos de la madera. Su contenido fue significativamente superior en barricas de roble francés respecto al roble americano, si bien las diferencias en función de la procedencia (Allier o Nevers) fueron escasas. Resultados similares fueron obtenidos en otros trabajos [16, 17, 25 y 28]. La astringencia de los vinos en barrica se incrementó de forma moderada, aunque sin diferencias respecto a depósito. El aumento de astringencia en barrica también fue observado por Pérez-Prieto *et al.* [23] en vinos de Monastrell.

Al prolongar el período de crianza de uno a dos años, las diferencias en la composición polifenólica de los vinos en función del tipo de roble se redujeron, manteniéndose las indicadas entre barrica y depósito (Tabla 4). El contenido de polifenoles totales y el índice de gelatina o astringencia fueron los únicos parámetros significativamente diferentes en función de la especie de roble, correspondiendo los valores más elevados al roble francés, y sin diferencias según la procedencia. Estas modificaciones en la astringencia de los vinos pueden relacionarse con un mayor contenido de taninos condensados en barricas de roble francés, o bien con el mayor aporte de elagitaninos en esta especie de roble.

Tabla 4
Composición polifenólica media de los vinos con dos años de crianza en barrica y conservación en depósito

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés Allier	Roble Francés Nevers	Depósito	G.S.
D.O. 420 nm	2,31 a	2,46 a	2,41 a	2,00 b	***
% D.O. 420 nm	42,8	42,3	43,0	42,5	NS
D. O. 520 nm	2,53 a	2,75 a	2,62 a	2,20 b	***
% D.O. 520 nm	46,8	47,3	46,6	46,7	NS
D.O. 620 nm	0,56 ab	0,60 a	0,59 a	0,51 b	**
% D.O. 620 nm	10,4	10,4	10,4	10,7	NS
Intensidad de color	5,40 a	5,81 a	5,62 a	4,71 b	***
Tonalidad	0,91	0,98	0,92	0,91	NS
IPT 280 nm	46,1 b	49,4 a	50,0 a	41,9 b	***
Antocianos (mg/l)	183 b	192 ab	204 a	123 b	*
I. Ionización (%)	21,3	20,3	19,0	17,7	NS
Taninos (g/l)	2,04	2,30	2,20	2,28	NS
Catequinas (mg/l)	825 b	769 b	792 b	930 a	***
I. Gelatina (%)	30,7 b	47,0 a	42,8 a	26,6 b	***
I. Polimerización	1,58 a	1,68 a	1,64 a	1,35 b	***
I. HCl (%)	24,6 a	27,1 a	25,0 a	12,6 b	***

2.6. Valoración sensorial del vino

Los resultados de la valoración sensorial de los vinos a los 12 y 24 meses de crianza (Fig. 1) mostraron más diferencias entre el roble americano y francés, que entre las dos procedencias de éste último. En las bárcicas de roble americano el impacto de la madera en la calidad aromática y gustativa del vino se percibió más intensamente a partir de un año, y por ello su valoración a partir de ese momento mejoró. Esta mejora puede relacionarse con el aporte de compuestos aromáticos y polifenólicos, que contribuyeron al aumento de estructura y reducción de astringencia en el vino. Resultados similares han sido observados en anteriores ensayos [16], y coinciden con lo señalado por otros autores [5 y 28]. Esta evolución de la calidad sensorial en bárcicas de roble americano podría justificar los largos períodos de crianza habitualmente aplicados a los vinos de la D.O.Ca. Rioja. La madera de roble francés modificó de forma más intensa las características del vino desde el inicio de la crianza. Por ello, en este tipo de roble la calidad de los vinos se valoró mejor para tiempos de crianza cortos, ya que la prolongación del tiempo en bárcica supuso un incremento del contenido polifenólico, que incidió negativamente en la fase gustativa, aportando mayor estructura y astringencia. En cuanto a las dos procedencias del roble francés las diferencias en la puntuación total de los vinos envejecidos en madera de Allier y Nevers fueron mínimas.

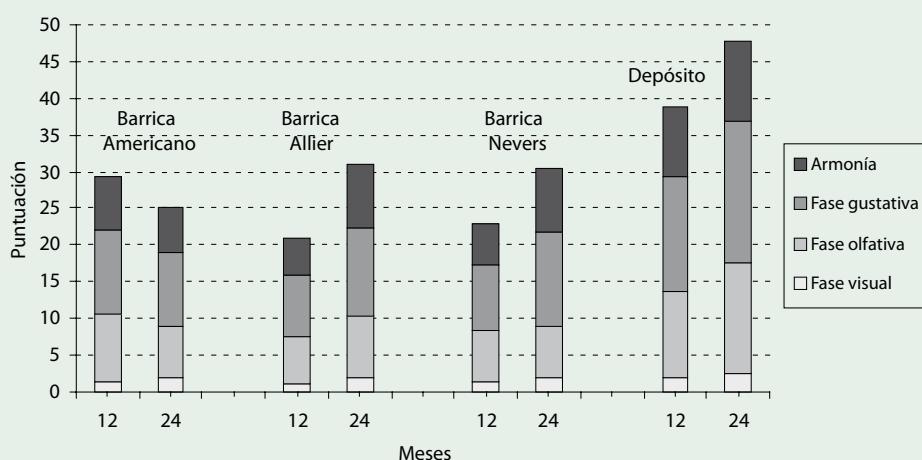
En los vinos conservados en depósito la calidad organoléptica disminuyó a lo largo del tiempo, debido a la pérdida de aromas afrutados y a la ausencia de polimerización polifenólica [20 y 21]. La calidad de los vinos criados en bárcica se juzgó mejor a la de los conservados en depósito para cualquier tiempo de crianza, coincidiendo con los resultados señalados por Aiken et Noble [1]; Feuillat [8] y Haba *et al.* [14].

En general, se observó cierta relación entre la especie de roble empleada en las bárcicas y la duración valorada como óptima para la crianza. Los robles franceses se consideraron más adecuados para una crianza corta, mientras que el americano se valoró mejor para un período bastante más largo. Se observaron más diferencias entre los vinos envejecidos en bárcicas de roble americano y francés, que entre las dos procedencias de éste último, tal como señalaron Francis *et al.* [9].

2.7. Conclusiones

La composición de los vinos se modifica a lo largo del tiempo y depende del envase de conservación. En bárcica se favorece las reacciones de polimerización y combinación polifenólica, por ello aumenta la estabilidad y mejoran las características organolépticas del vino. La especie de roble influye de forma significativa en el contenido de polifenoles totales del vino y determina la duración óptima del tiempo de crianza en bárcica.

Figura 1
Valoración organoléptica de los vinos durante la crianza



Bibliografía

- [1] **Aiken, J.W. y Noble, C.** "Composition and sensory properties of Cabernet sauvignon wine aged in french versus american oak barrels". *Vitis*, 23: 27-36 (1984).
- [2] **Álamo del, M., Bernal, J.L. y Gómez-Cordovés C.** "Influencia de la especie del roble de barricas nuevas y usadas en el envejecimiento de un vino tinto de la D.O. Ribera del Duero". *Food Sci. Tech. Int.*, 6 (6): 483-493 (2000).
- [3] **Álamo del, M., De Castro, I.R., Casado, L., Neves y Cárcel, L.M.** "Influencia del tipo de barrica en el envejecimiento del vino tinto D.O.C. Cigales. Compuestos fenólicos y color". *Viticultura/Enología Profesional*, 82: 41-48. (2002).
- [4] **Chatonnet, P., Boidron, J.N. y Dubordieu, D.** "Influence des conditions d'élevage et de sulfitage des vins rouges en barriques sur leur teneur en acide acétique et en ethyl-phenol". *J. Intern. Sciences Vigne Vin*, 27 (4): 277-298 (1993).
- [5] **Chatonnet, P., Ricardo-Da-Silva, J.M. y Dubordieu, D.** "Influence de l'utilisation de barriques en chêne sessile européen (*Quercus petrae*) ou en chêne blanc américain (*Quercus alba*) sur la composition et la qualité des vins rouges". *R.F.OE*, 165: 44-48. (1997).
- [6] **Diario Oficial De Las Comunidades Europeas**
"Reglamento de la Comisión (2676/90/CEE) de 17 de septiembre de 1990, por el que se determinan los métodos de análisis aplicables en el sector del vino" (1990).
- [7] **Feuillat, M., Radix, A., Dubois, P. y Dekimpe, J.** "Élevage des vins de Bourgogne en fûts de chêne". *Vignes Vins*, 299:5-10 (1981).
- [8] **Feuillat, M.** "L'élevage des vins de Bourgogne en fûts de chêne". *R.F.OE*, 88 bis:17-29 (1982).
- [9] **Francis, I.L., Sefton, M.A. y Williams, P.J.** "A study by sensory descriptive analysis of the effects of oak origin seasoning, and heating of the aromas of oak model wine extracts". *Am. J. Enol. Vitic.*, 43 (1):23-30 (1992).
- [10] **Glories, Y.** "Recherches sur la matière colorante des vins rouges". *Thèse Doctorat ès Sciences. Université de Bordeaux II* (1978).
- [11] **Glories, Y.** "La couleur des vins rouges". *Conn. Vigne Vin*, 4: 253-271 (1984).
- [12] **Glories, Y.** "Oxygène et élevage en barriques". *R.F.OE*, 124:91-96 (1990).
- [13] **Glories, Y.** "Phénomènes oxydatifs liés à la conservation sous bois". *J. Intern. Sciences Vigne Vin: "Le bois et la qualit des vins et de eaux-de-vie"*, nº fuera de serie: 93-104 (1992).
- [14] **Haba, M., Chirivella, C. y Méndez, J.** "Características del vino de crianza según el origen del roble utilizado en la fabricación de las barricas". *Viticultura/Enología Profesional*, 37:32-37 (1995).
- [15] **Lonvaud-Funel, A.** "Les aspects microbiologiques de l'élevage des vins rouges en barriques". *Ve Colloque des Sciences et Techniques de la Tonellerie*: 47-51 (2000).
- [16] **Martínez, J.** "Envejecimiento en barrica de roble de vinos tintos de Rioja". *Jornada Técnica titulada La barrica como factor de calidad en la crianza de los vinos tintos. Congresos y Jornadas*, 3: 73-94. Ed. Gobierno de La Rioja (1999).
- [17] **Martínez, J.** "Evolución de los vinos tintos de calidad durante la crianza en barrica". *Experiencias en Aragón, Navarra y La Rioja. Jornada Técnica sobre Viticultura y Enología en el año 2000. Congresos y Jornadas*, 7:27-47. Ed. Gobierno de la Rioja (2000).
- [18] **Martínez, J.** "Incidencia del origen de la madera de roble en la calidad de los vinos de Tempranillo de la D.O.Ca. Rioja durante la crianza en barrica". *Tesis Doctoral. Universidad de La Rioja, Logroño* (2004).
- [19] **Miguel, C., Marín, M.J., Zamora, E. y Álvarez, C.** "Parámetros colorimétricos en vinos tintos sometidos a crianza". *Viticultura/Enología Profesional*, 75: 38-45 (2001).
- [20] **Naudin, R.** "Conservation et élevage de vins de Bourgogne en fût de chêne". *1re partie. Revue des Oenologues*, 41:11-15 (1986 a).
- [21] **Naudin, R.** "Conservation et élevage de vins de Bourgogne en fût de chêne". *2e partie. Revue des Oenologues*, 42: 7-14 (1986 b).
- [22] **Parodi, G.** *L'affinamento del vino in legno. VigneVini*, 10: 49-59 (1997).
- [23] **Pérez-Prieto, L.J., Martínez-Cutillas, A., López-Roca, J.M.A., Pardo-Mínguez, F. y Gómez-Plaza, E.** "Evolución del color del vino durante la crianza en barricas de roble". *Enólogos*, 26: 40-45 (2003).
- [24] **Peyron, D., Boukharta, M. y Feuillat, M.** "Evolution de la composition phénolique des vins rouges en relation avec la qualité des bois de chêne de tonnelle". *R.F.OE*, 146: 5-10 (1994).

- [25] **Pomar, M. y González-Mendoza, L.A.** "Changes in composition and sensory quality of red wine aged in american and french oak barrels". *J. Inter. Sci. Vigne Vin*, 35 (1): 41-48 (2001).
- [26] **Pontallier, P., Salagoity, M.H. y Ribéreau-Gayon, P.** "Intervention du bois de chêne dans l'évolution des vins rouges élevés en barriques". *Conn. Vigne Vin*, 16(1):45-61 (1982).
- [27] **Pontallier, P.** "Practiques actuelles de l'élevage en barriques des grands vins rouges. Le bois et la qualité des vins et eaux-de-vie". *J. Intern. Sciences Vigne Vin*:115-122 (1992).
- [28] **Retali, E.** "Intérêt d'élevage des vins rouges en fût de chêne". *Application au Nielluccio et au Sciaccarello*. R.F.OE, 203: 22-26 (2003).
- [29] **Ribereau-Gayon, P. y Stonestreet, E.** "Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge". *Bull. Soc. Chim.*, 9: 2649-2652 (1965).
- [30] **Ribereau-Gayon, J. y Peynaud, E., Sudraud, P. y Ribereau-Gayon, P.** "Sciences et techniques du vin". Tomes 1 et 3. *Ed. Dunod. Paris* (1976).
- [31] **Ribereau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. y Dubordieu, D.** "Traité d'Oenologie. 2. Chimie du vin Stabilisation et traitements". *Ed. Dunod. Paris* (1998).
- [32] **Ruiz, M.** "La crianza del vino tinto desde la perspectiva vitícola". *Edit. A. Madrid Vicente. Madrid* (1999).
- [33] **Swaint, T. y Hillis, W.E.** "The phenolic constituents of prunus domestica. The quantitative analysis of phenolic constituents". *J. Sci. Food Agric.*, 10: 63-68 (1959).
- [34] **Vivas, N. y Glories, Y.** "Les phénomènes d'oxydoreduction liés à l'élevage en barrique des vins rouges: aspects technologiques". *R.F.OE*, 142: 33-38 (1993).
- [35] **Vivas, N. y Glories, Y. y Raymond, P.** "Quelques observations sur l'évolution des qualités organoléptiques des vins rouges au cours de leur élevage en barriques neuves". *R.F.OE*, 166: 31-34 (1997).
- [36] **Vivas, N. y Vivas de Gauleac, N.** "Maitrise des conditions d'élevage des vins rouges en barriques: incidence de différents paramètres technologiques". *R.F.OE*, 185: 38-47 (2000).
- [37] **Zamora, F.** "Los compuestos fenólicos del vino tinto y su capacidad para la crianza". *XII Cursos Rioja: 33-59. Haro, La Rioja* (1997).
- [38] **Zamora, F.** "La madera de roble y su incidencia sobre las características organolépticas de los vinos de crianza". *XIV Cursos Rioja: 7-36. Haro, La Rioja* (2000).

III.3. Influencia del origen del roble en la modificación de la composición aromática de los vinos durante la crianza

67	3.1. Introducción
68	3.2. Material y métodos
69	3.3. Resultados y discusión
72	Bibliografía

J. MARTINEZ GARCIA, M.^a. BARÚA GONZALEZ

Sección de Viticultura y Enología. Servicio de Investigación y Desarrollo Tecnológico de La Rioja (CIDA)

A.R. GUTIÉRREZ VIGUERA

Departamento de Agricultura y Alimentación. Universidad de La Rioja

Original publicado en la revista "Enólogos", Nº40 marzo/abril 2006 (editada por la Federación Española de Asociaciones de Enólogos y Periodistas Asociados)

La crianza de los vinos en barrica es una práctica tradicional en la D.O.Ca. Rioja, que en los últimos años ha experimentado una expansión sin precedentes y se ha extendido a casi todas las zonas vinícolas españolas. Hasta una fecha reciente el roble americano se ha utilizado de forma mayoritaria, pero en los últimos años se ha observado una tendencia creciente hacia la introducción de barricas de roble francés, debido a las características positivas que aportan a los vinos.

En este trabajo se ha estudiado la evolución aromática de un vino tinto Tempranillo durante la crianza en barricas de roble de diferentes orígenes: *Quercus alba* americano y *Quercus petraea* de las regiones francesas de Allier y Nevers.

Durante el período de crianza el vino se enriqueció en compuestos cedidos por la madera de roble, siendo el contenido de *cis* whisky-lactona, la relación de isómeros *cis/trans* de esta lactona y la concentración de eugenol los principales parámetros que permitieron distinguir la especie de roble. La madera de roble americano (*Q. alba*) aportó concentraciones significativamente superiores de *cis* whisky-lactona y eugenol, mientras que en el roble francés (*Q. petraea*) el contenido de los vinos en aldehídos furánicos y fenólicos fue más elevado, aunque no se observaron diferencias significativas, debido a la variabilidad existente entre barricas del mismo tipo. La relación de isómeros *cis/trans* whisky-lactona, significativamente diferente en barricas de roble americano y francés puede considerarse un índice que permite identificar la especie de roble en la que se ha efectuado la crianza.

3.1. Introducción

Durante la crianza en barrica se producen modificaciones en la composición de los vinos debidas al aporte de sustancias propias del roble, principalmente compuestos aromáticos y taninos, y a los fenómenos oxidativos que tienen lugar. El origen de la madera de roble, estrechamente relacionado con las especies cultivadas en cada zona, y la técnica tonelera aplicada en la fabricación de la barrica, especialmente el grado de tostado, son los factores que más influyen en su composición.

Las diferentes condiciones climáticas y edáficas, unidas a las distintas especies cultivadas en cada zona, dan lugar a variaciones en la composición de la madera.

ra de roble, siendo por ello, el origen geográfico una de las variables determinantes de los caracteres sensoriales de los vinos. Los robles franceses comunican más carácter aromático a los vinos, mientras que los americanos aportan menos taninos y por ello los vinos son más suaves (Feuillat, 1982; Francis *et al.*, 1992; Pontallier *et al.*, 1982; Sefton *et al.*, 1993). Los compuestos de la madera de roble con mayor incidencia aromática en el vino son: la whisky-lactona (olor a coco, madera, tostado...), presente en dos formas isoméricas (*cis* y *trans*), los fenoles volátiles (con aromas a especias, humo, farmacia, cuero...), los aldehídos furánicos (aromas a caramel y almendra) y los aldehídos fenólicos (entre los que destaca la vainillina).

La crianza de los vinos en barrica es una práctica tradicional en zonas reconocidas por ser productoras de vinos de calidad, como es el caso de la D.O.Ca. Rioja, que en los últimos años ha experimentado una expansión sin precedentes y se ha extendido a casi todas las zonas vitivinícolas españolas. Hasta una fecha relativamente reciente, este proceso se ha realizado de forma empírica, y todavía hoy sigue teniendo carácter artesanal, ya que son muchos los factores que intervienen en el proceso que no son bien conocidos. El principal criterio seguido para la selección del tipo de roble a emplear ha sido económico, por lo que el roble americano se ha utilizado de forma mayoritaria en las diferentes zonas vinícolas. No obstante, en los últimos años se ha observado una tendencia creciente hacia la introducción de barricas de roble francés, debido a las características positivas que aportan a los vinos, en la línea actualmente demandada por el mercado.

Ante esta situación, en la que se constató un enorme interés por la introducción de la crianza en barrica en todas las zonas vinícolas españolas, y cierta tendencia hacia el empleo de los robles franceses en sustitución del roble americano, se planteó la realización de este trabajo de investigación en la D.O.Ca. Rioja, teniendo en cuenta que es la zona vinícola con mayor número de barricas a nivel mundial, y que los estudios sobre la crianza en barrica en vinos españoles eran escasos.

3.2. Material y métodos

Un vino tinto de Tempranillo, de la D.O.Ca. Rioja, elaborado en la cosecha 1998, se envejeció durante 24 meses en barricas nuevas (225 l.) de roble de diferentes orígenes: *Q. alba* americano y *Q. petraea* de Allier y Nevers. Todas las barricas procedían de la misma tonelería (Tonelería Magreñán. Alfaro. La Rioja) y fueron fabricadas a partir de madera de roble sometida a secado natural, al aire libre hasta un 15% de humedad, y el grado de tostado aplicado fue medio. Se efectuaron trasiegos periódicos cada 6 meses, y paralelamente en los vinos obtenidos se realizaron controles analíticos para estudiar su evolución.

El análisis de fenoles volátiles y lactonas fue realizado mediante cromatografía de gases, según método puesto a punto (Martínez, 2004). La extracción de los compuestos en el vino se realizó con éter/hexano (1/1, v/v) (Barbe et Bertrand, 1996). Se partió de 100 ml de vino, a los que se añadieron 0.2 ml de 1-nonanol (patrón interno) en solución a 50 ppm. Se realizaron tres extracciones sucesivas con 20, 20 y 10 ml de éter/hexano, con agitación magnética durante 5 minutos y separación de las fases en embudo de decantación. El conjunto de las fases orgánicas se desecó con sulfato sódico anhídrico y agitación magnética durante 10 minutos. Para la evaporación del solvente orgánico se utilizó un evaporador con arrastre de nitrógeno (Turbovap de ZYMARK) a 35°C, concentrando la muestra hasta 0.1 ml.

El análisis por cromatografía de gases se efectuó sobre 2 µl del extracto obtenido, con inyección en splitless (0.5 min) en un cromatógrafo de gases (HP-6890 series II con detector FID). La separación de los compuestos se llevó a cabo con la columna capilar DB-WAX de 50 m x 0.20 mm, empleando 1 ml/min de nitrógeno como gas portador. Las condiciones cromatográficas fueron: temperatura del inyector 220°C, temperatura del detector 280°C, temperatura inicial del horno 75°C, incremento de 3°C/min hasta 185°C (30 min) y de 1°C hasta 220°C (5 min). La identificación de los compuestos en el vino se llevó a cabo por comparación con los tiempos de retención de las sustancias patrón, y su cuantificación se realizó mediante las rectas de calibrado obtenidas con los extractos de cada compuesto en solución hidroalcohólica.

La determinación de aldehídos furánicos y fenólicos se efectuó por H.P.L.C., mediante la metodología puesta punto (Martínez, 2004). La extracción de los compuestos en el vino se realizó partiendo de un volumen de 25 ml de muestra, sobre la que se realizaron 3 extracciones sucesivas con dietil éter (10, 10 y 5 ml respectivamente), con agitación magnética durante 5 minutos y posterior separación de las fases en embudo de decantación. A continuación, se realizaron otras 3 extracciones con acetato de etilo (10, 10 y 5 ml) en las mismas condiciones. El conjunto de las fases orgánicas se desecó con sulfato sódico anhídrico y agitación magnética durante 10 minutos. Para la evaporación de los solventes orgánicos se utilizó un evaporador con arrastre de nitrógeno (Turbovap de ZYMARK) a 35°C, concentrando la muestra hasta 0.5 ml. El extracto se disolvió con metanol/agua (50/50) hasta 2 ml y se filtró por 0.45 µm antes de su inyección en el H.P.L.C.

La separación de los compuestos se llevó por inyección de 20 µl del extracto en un equipo de cromatografía líquida (HP-1100), con la columna Novapack C18 de 300 mm x 3.9 mm y 4 µm de tamaño de partícula. La fase móvil consistió en dos solventes: A (agua/ácido acético, 98/2) y B (agua/acetonitrilo/ácido acético, 78/20/2). El

flujo inicial de fase móvil fue de 1.0 ml/min, a los 60 min se incrementó a 1.1 ml/min y se mantuvo constante hasta 90 min, momento en el que volvió al valor inicial. En cuanto al gradiente de eluyentes, inicialmente se utilizó 100% de solvente A, a los 60 minutos el solvente B se incrementó hasta el 80% manteniéndose constante hasta los 90 min, en que se volvió a las condiciones de inicio. La detección se efectuó con Diodo de Array entre 210 y 360 nm. La identificación de los compuestos en el vino se llevó a cabo por comparación con los tiempos de retención y los parámetros espectrales de las sustancias patrón. Para su cuantificación, por el método del patrón externo, se obtuvieron rectas de calibrado para cada compuesto a partir de los extractos en mezcla hidroalcohólica.

3.3. Resultados y discusión

El contenido en fenoles volátiles y lactonas de los vinos con un año de crianza en barricas de roble de diferentes orígenes se muestra en la Tabla 1. La especie de roble influyó significativamente en los contenidos de *cis* whisky-lactona, por tanto de whisky-lactona total y de la relación *cis/trans*, 4-etil-guayacol, 4-etil-fenol, eugenol, *trans*-isoeugenol y acetovainillina.

En las barricas de roble americano los vinos presentaron la mayor concentración de *cis* whisky-lactona, por lo que el contenido total de dicha lactona y la relación de isómeros *cis/trans* fue significativamente superior al roble francés. Resultados similares fueron observados por Chatonnet *et al.* (1997), Masson *et al.* (1997) y Towey (1997), que indican un contenido de *cis* β-metil-γ-octolactona superior entre 2 y 10 veces en los

vinos envejecidos en barricas de roble americano respecto a los criados en roble francés, lo que se traduce en un aumento del potencial odorante.

La relación de isómeros *cis/trans* de whisky-lactona fue significativamente superior en el roble americano, coincidiendo con lo señalado por numerosos autores (Chatonnet *et al.*, 1997; Sanchez-Fernández *et al.*, 1997). Esta relación apenas se modificó para cada tipo de roble durante el tiempo de crianza, por lo que permite diferenciar la especie de roble empleada en la fabricación de las barricas (Towey, 1997; Martínez, 1999 a y b; Martínez, 2004; Lasanta, 2002; Fernández-Simón *et al.*, 2003). Las diferencias en la especie *Quercus petraea* en función de su procedencia (Allier o Nevers) fueron escasas y no mostraron significación estadística, pero las concentraciones más elevadas de los dos isómeros de whisky-lactona correspondieron al roble Allier.

El contenido de los vinos en eugenol fue significativamente superior en barricas de roble americano, siendo escasas las diferencias entre las dos procedencias del roble francés. Fernández-Simón *et al.* (2003) y Lasanta (2002) también observaron un contenido de eugenol superior en vinos de Tempranillo envejecidos en barricas de roble americano con respecto a los envejecidos en roble francés.

Igualmente, en barricas de roble americano se obtuvieron las concentraciones más elevadas de 4-etil-guayacol, eugenol, *trans*-isoeugenol y acetovainillina, y la más baja de 4-etil-fenol. No se observaron diferencias entre las dos procedencias del roble francés en ninguno de estos parámetros.

Tabla 1
Fenoles volátiles y lactonas (:g/l) en vinos con un año de crianza en barrica

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés Allier	Roble Francés Nevers	G.S.
<i>Trans</i> -whisky-lactona	45.95	45.85	25.03	NS
<i>Cis</i> - whisky-lactona	440.4 a	149.4 b	70.63 b	***
Total whisky-lactona	486.4 a	195.2 b	95.66 b	***
<i>Cis/trans</i> Whisky-lactona	9.58 a	3.26 b	2.82 b	***
Guayacol	12.86	16.13	8.70	NS
4-Metil-guayacol	5.65	9.68	6.75	NS
4-Etil-guayacol	9.58 a	5.90 b	5.76 b	**
4-Etil-fenol	n.d. b	12.08 a	10.13 a	***
4 Etil-fenoles	9.58 b	17.98 a	15.89 ab	*
Eugenol	45.04 a	13.27 b	10.32 b	***
<i>Trans</i> -isoeugenol	18.11 a	14.92 ab	13.90 b	*
Etilvainillina	9.35	8.31	7.35	NS
Acetovainillina	61.29 a	27.74 b	27.68 b	***
Siringol	28.06	49.69	25.58	NS

NS: no significativo; (*): $p < 0.05$; (**): $p < 0.01$; (***): $p < 0.001$

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey

Tabla 2
Fenoles volátiles y lactosas (g/l) en vinos con dos años de crianza en barrica.

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés Allier	Roble Francés Nevers	G.S.
Trans-whisky-lactona	77.84	110.2	70.22	NS
Cis- whisky-lactona	667.4 a	235.0 b	125.7 c	***
Total whisky-lactona	475.2 a	363.2 b	195.9 c	***
Cis/trans whisky-lactona	8.57 a	2.30 b	1.79 b	***
Guayacol	15.73	11.94	15.40	NS
4-Metil-guayacol	4.50 b	13.71 a	11.65 ab	*
4-Etil-guayacol	9.71	11.74	11.81	NS
4-Etil-fenol	5.40	7.30	5.57	NS
Γ Etil-fenoles	15.11	19.04	17.32	NS
Eugenol	77.48 a	35.17 b	25.11 c	***
Trans-isoeugenol	12.79	13.82	13.96	NS
Etilvainillina	6.31	8.21	8.80	NS
Acetovainillina	19.98	26.94	33.77	NS
Siringol	36.38	34.70	39.38	NS

NS: no significativo; (*): $p<0.05$; (**): $p<0.01$; (***): $p<0.001$

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey

En los vinos con dos años de crianza en barrica (Tabla 2) las diferencias ya indicadas entre roble americano y francés para un año de crianza se mantuvieron en *cis*-whisky-lactona, whisky-lactona total, relación *cis/trans* y eugenol. Además, se apreciaron diferencias estadísticamente significativas entre los robles franceses de Allier y Nevers en los valores de: *cis* whisky-lactona, whisky-lactona total y eugenol, que fueron superiores en las barricas de roble Allier.

Durante la crianza en barrica el vino se enriqueció en aldehídos furánicos y benzóicos cedidos por la madera de roble. La especie del roble no influyó de forma significativa en el contenido de estos compuestos en los vinos con uno o dos años de crianza en barrica (Tablas 3 y 4), debido a la elevada variabilidad existente entre barricas de un mismo lote. Resultados similares

fueron observados en otros ensayos (Fernández de Simón *et al.*, 2003; Martínez, 1999 a y b), y pueden atribuirse a la propia composición de la madera, y principalmente a las dificultades de reproducibilidad que presenta la etapa de tostado, en la que se forman estos compuestos. No obstante, sí se apreciaron ciertas variaciones en la concentración media de aldehídos furánicos y aldehídos fenólicos entre los vinos envejecidos en barricas de roble americano y roble francés, siendo superiores en este último.

Las concentraciones de aldehídos furánicos obtenidas no superaron en ningún caso los umbrales de detección, por lo que su papel en el aroma del vino sería discutible, tal como fue apuntado por Chatonnet *et al.* (1990). En cuanto a los aldehídos benzóicos, el más abundante fue el siringaldehído, pero su incidencia

Tabla 3
Aldehídos furánicos y fenólicos (mg/l) en vinos con un año de crianza en barrica

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés Allier	Roble Francés Nevers	G.S.
5-Hidroximetil-furfural	1.71	2.58	2.17	NS
Furfural	3.98	6.98	7.65	NS
5-Metil-furfural	0.397	0.515	0.607	NS
Σ Aldehídos Furánicos	6.09	10.07	10.43	NS
Vainillina	0.456	0.573	0.547	NS
Siringaldehído	0.596	1.03	0.827	NS
Σ Aldehídos Fenólicos	1.05	1.60	1.37	NS

NS: no significativo; (*): $p<0.05$; (**): $p<0.01$; (***): $p<0.001$

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey

en el aroma se desconoce, mientras que la vainillina superó las concentraciones de detección olfativa, lo que confirma la importante influencia en el aroma del vino que habitualmente se le atribuye.

Teniendo en cuenta las concentraciones obtenidas en los vinos y los umbrales de percepción olfativa, los compuestos con mayor incidencia organoléptica fueron: el isómero *cis* de whisky-lactona, la vainillina y el eugenol.

Tabla 4
Aldehídos furánicos y fenólicos (mg/l) en vinos con dos años de crianza en barrica

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés Allier	Roble Francés Nevers	G.S.
5-Hidroximetil-furfural	1.11	2.18	1.92	NS
Furfural	3.63	7.01	4.35	NS
5-Metil-furfural	0.146	0.124	0.543	NS
Σ Aldehídos Furánicos	4.88	9.31	6.81	NS
Vainillina	0.465	0.683	0.592	NS
Siringaldehído	0.999	1.41	1.15	NS
Σ Aldehídos Fenólicos	1.46	2.09	1.74	NS

NS: no significativo; (*): $p<0.05$; (**): $p<0.01$; (***) $p<0.001$

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey

Bibliografía

- BARBE, J.C.; BERTRAND, A. 1996.** Dosage de composés volatils issus du bois de chêne. Application à l'élevage de vins en fûts. *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, 2: 77-82.
- CHATONNET, P.; BOIDRON, J.N.; PONS, M. 1990.** Élevage des vins rouges en fût de chêne: evolution de certains composés volatils et de leur impact aromatique. *Sciences de Aliments*, 10: 565-587.
- CHATONNET, P.; RICARDO-DA-SILVA, J.M.; DUBOURDIEU, D. 1997.** Influence de l'utilisation de barriques en chêne sessile européen (*Quercus petrae*) ou en chêne blanc américain (*Quercus alba*) sur la composition et la qualité des vins rouges. *R.F.O.E.*, 165: 44-48.
- FERNANDEZ DE SIMÓN, B.; CADAHÍA, E.; JALOCHA, J. 2003.** Volatile compounds in a Spanish red wine aged in barrels made of Spanish, French, and American oak wood. *J. Agric. Food Chem.*, 51: 7671-7678.
- FEUILLAT, M. 1982.** L'élevage des vins de Bourgogne en fûts de chêne. *R.F.O.E.*, 88 bis:17-29.
- FRANCIS, I.L.; SEFTON, M.A.; WILLIAMS, P.J. 1992.** A study by sensory descriptive analysis of the effects of oak origin seasoning, and heating of the aromas of oak model wine extracts. *Am. J. Enol. Vitic.*, 43 (1):23-30.
- LASANTA, B. 2002.** Incidencia del roble de la barrica mixta en la composición química y en las características organolépticas de los vinos tintos de Rioja. *Tesis Doctoral. Universidad Pública de Navarra*.
- MARTINEZ, J. 1999** a. Evolución de contenido en aldehídos furánicos y fenólicos durante el proceso de crianza en barrica. *Incidencia organoléptica en el vino. Reunión Anual del Grupo de Trabajo de Experimentación en Viticultura y Enología. Santiago de Compostela, Abril 1999.*
- MARTINEZ, J. 1999** b. Envejecimiento en barrica de roble de vinos tintos de Rioja. Jornada Técnica "La barrica como factor de calidad en la crianza de los vinos tintos". *Congresos y Jornadas*, 3: 73-94. *Ed. Gobierno de La Rioja*.
- MARTINEZ, J. 2004.** Incidencia del origen de la madera de roble en la calidad de los vinos tintos de Tempranillo de la D.O.Ca. Rioja durante la crianza en barrica. Tesis doctoral. *Universidad de La Rioja*.
- MASSON, G.; GUICHARD, E.; FOURNIER, N.; PUECH, J.L. 1997.** Teneurs en stéréo-isomères de la β -methyl- γ -octalactone des bois de chêne européens et américains. Application aux vins et eaux-de-vie. *J.Sci. Tech. Tonnellerie*, 3:1-15.
- PONTALLIER, P., SALAGOÏTY, M.H., RIBÉREAU-GAYON, P. 1982.** Intervention du bois de chêne dans l'évolution des vins rouges élevés en barriques. *Conn. Vigne Vin*, 16(1):45-61.
- SANCHEZ-FERNANDEZ, M.A.; PEREZ-COELLO, M.S.; GARCIA-ROMERO, E.; CABEZUDO, M.D. 1997.** Análisis de los isómeros *cis* y *trans* de la β -metil- γ -octalactona en vinos blancos fermentados con madera de roble francés y americano. *Reunión Grupos Investigación Enológica*: 211-215. *Jerez de La Frontera (Cádiz)*.
- SEFTON, M.A.; FRANCIS, I.L.; POCOCK, K.J.; WILLIAMS, P.J. 1993.** The influence of natural seasoning on the concentrations of eugenol, vanillin and *cis*-and *trans*- β -methyl- γ -octalactone extracted from french and american oakwood. *Sciences des Aliments*, 13:629-643.
- TOWEY, J. 1997.** Extraction des composés volatils du bois de chêne français, américain et hongrois dans le chardonnay fermenté et élevé en fûts. *Revue des Oenologues*, 84: 25-29.

III.4. Efecto del uso de las barricas de roble en la composición volátil del vino. Optimización del tiempo de envejecimiento

75	4.1. Introducción
76	4.2. Materiales y métodos experimentales
77	4.3. Resultados y discusión
80	4.4. Conclusiones
81	Bibliografía

Teresa GARDE CERDÁN
Margaluz ARIAS GIL
Carmen ANCÍN AZPILICUETA
Departamento de Química Aplicada. Universidad Pública de Navarra

Original publicado en la revista "Enólogos", Nº38 noviembre/diciembre 2005 (editada por la Federación Española de Asociaciones de Enólogos y Periodistas Asociados)

A la hora de establecer el tiempo de envejecimiento del vino en barricas hay que considerar diferentes factores como son la composición del vino y la naturaleza de la barrica. El objetivo de este trabajo fue estudiar el comportamiento de barricas nuevas y con un uso durante el envejecimiento del vino. Por los resultados obtenidos se ha observado que para envejecimientos cortos (6-9 meses) hubo gran diferencia entre la concentración de la mayor parte de los compuestos procedentes de la madera, entre el vino envejecido en barricas nuevas y el envejecido en barricas con un uso. En orden decreciente los compuestos que más se agotaron con el uso de las barricas fueron: aldehídos furánicos, aldehídos y alcoholes fenólicos y whisky lactonas. Sin embargo, y debido a la evolución que siguen los compuestos procedentes de la madera en el vino con el tiempo, para envejecimientos largos (12-15 meses) la concentración de la mayor parte de los compuestos procedentes de la madera se igualó en los vinos envejecidos en barricas nuevas y con un uso.

4.1. Introducción

Las barricas de roble han sido normalmente utilizadas para el envejecimiento de vino y otras bebidas alcohólicas debido a sus efectos positivos en el producto. Éstos incluyen estabilización del color, clarificación espontánea y mayor complejidad aromática del vino. La composición de la madera y las condiciones en las que se realiza el envejecimiento tienen gran importancia en el impacto final que la barrica tiene sobre la calidad del vino. La extracción de compuestos volátiles de la barrica depende principalmente de la cantidad de compuestos potencialmente extraíbles, del tiempo de contacto entre el vino y la madera y de la composición del vino. Este último factor ha sido menos estudiado. En un estudio previo Garde *et al.* (2004) observaron que el grado alcohólico del vino favorece la extracción de compuestos volátiles de la madera de roble. Los factores que afectan al contenido de compuestos extraíbles son la especie y el origen geográfico de la madera (Ancín *et al.*, 2004), el secado de las duelas (Cadahía *et al.*, 2001), el tostado de las barricas (Chatonnet *et al.*, 1989) y el número de usos o edad de la barrica (Garde *et al.*, 2002a; Pérez-Prieto *et al.*, 2002). Cada barrica tiene su historia, basada en la cantidad de compuestos extraíbles que contiene inicialmente, en el número de usos, en la duración de los mismos y en la composición de los vinos en ella envejecidos. El tiempo de contacto del vino con la barrica es muy im-

portante y necesita un seguimiento continuo ya que algunos de los compuestos del vino se incrementan con el tiempo mientras que otros sufren transformaciones químicas o bioquímicas (Garde *et al.*, 2002b; Pérez-Prieto *et al.*, 2003). Lo ideal es que ningún vino permanezca en la barrica por encima del tiempo necesario para alcanzar su máxima calidad. Se cree que las barricas nuevas aportan al vino un carácter a madera demasiado fuerte mientras que las barricas con un uso aportan aromas más discretos al vino. Sin embargo, los trabajos que estudian el agotamiento de las barricas tras un uso y que muestran la relación entre la edad de la barrica y la duración del envejecimiento son escasos. En este sentido, Towey y Waterhouse (1996) estudiaron la evolución de compuestos furánicos, *cis* y *trans*-whisky lactonas y alcoholes fenólicos en vinos *Chardonnay* envejecidos durante 7 meses en barricas de roble utilizadas en tres vendimias consecutivas.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la extracción y evolución a lo largo del tiempo (15 meses) de los compuestos volátiles procedentes de la madera en vinos envejecidos en barricas nuevas y con un uso. De esta forma se pretende ver: (1) el agotamiento de las barricas después de 15 meses de utilización; (2) optimizar, en función del tiempo de envejecimiento, la utilización de barricas nuevas o con un uso. Para ello se utilizaron dos vinos mezcla *Cabernet Sauvignon-Merlot* (grado alcohólico 12,5% v/v, pH 3,4) y *Garnacha-Merlot* (grado alcohólico 12,6% v/v, pH 3,3), de

composición similar. El vino *Cabernet Sauvignon-Merlot* se envejeció en barricas nuevas de roble americano durante 15 meses y consecutivamente el vino *Garnacha-Merlot* se envejeció durante 15 meses. Las barricas permanecieron en bodega bajo las mismas condiciones de humedad y temperatura.

4.2. Materiales y métodos experimentales

Muestras y vinificación

En primer lugar se envejeció vino mezcla de *Cabernet Sauvignon* (60%) y *Merlot* (40%) en tres barricas de roble nuevas durante 15 meses. Posteriormente, estas mismas barricas se utilizaron de nuevo para envejecer vino mezcla de *Garnacha* (30%) y *Merlot* (70%) durante 15 meses también. La elaboración de los vinos se hizo en bodega y se siguió el mismo proceso para todas las variedades. La uva se despalilló y estrujó antes de introducirla en depósitos de acero inoxidable. La maceración se hizo durante la fermentación con remontes continuos. La temperatura durante la fermentación fue de 28°C; la fermentación se llevó hasta sequedad. Los vinos sufrieron fermentación maloláctica antes de ser mezclados y puestos en las barricas. Las características de los vinos mezcla se recogen en la Tabla 1. En ella se observa que ambos vinos presentaron grado alcohólico y pH semejantes.

Todas las barricas utilizadas fueron de roble americano (*Quercus alba*). La madera con la que se fabricaron los toneles se secó de forma natural durante 36 meses y

Tabla 1

Parámetros enológicos^a de los vinos *Cabernet Sauvignon* (60%)-*Merlot* (40%) y *Garnacha* (30%)-*Merlot* (70%) envejecidos en barricas nuevas y con un uso, respectivamente

	<i>Cabernet Sauvignon-Merlot</i>	<i>Garnacha-Merlot</i>	
Grado alcohólico	12,5	12,6	% (v/v)
Acidez total ^b	6,3	6,5	g/l
pH	3,4	3,3	-
Acidez volátil ^c	0,32	0,33	g/l
SO ₂ libre	31,3	30,0	mg/l
SO ₂ total	60,8	55,0	mg/l
Azúcar	1,9	1,9	g/l
Extracto seco	29,7	30,0	g/l

^a Medidos según los métodos descritos por la OIV (1990).

^b Expresado como ácido tartárico.

^c Expresado como ácido acético.

se sometió a tostado medio. Las barricas se fabricaron en la tonería Lafitte (Cognac, Francia). Las muestras se tomaron de tres barricas del mismo lote que permanecieron en bodega en las mismas condiciones de humedad y de temperatura. Las muestras de vino se tomaron de cada barrica a los 6, 9, 12 y 15 meses de envejecimiento.

Análisis de los compuestos volátiles por cromatografía gaseosa-espectrometría de masas

Los compuestos estudiados fueron: furfural, 5-metilfurfural, 5-hidroximetilfurfural, alcohol furfurílico, vainillina, siringaldehído, eugenol, guayacol, 4-metilguayacol, *cis*-whisky lactona, *trans*-whisky lactona, 4-etilfenol y 4-etilguayacol. La extracción y análisis de estos compuestos se hizo según el método descrito por Garde *et al.* (2002a). Los resultados que se presentan en las figuras son la media aritmética de 6 análisis, ya que se tomó una muestra representativa de tres barriles del mismo lote, y de cada muestra se hicieron dos extracciones de los compuestos volátiles a analizar. Todos los resultados de las figuras se presentan con su desviación estándar.

4.3. Resultados y discusión

Los compuestos que más diferencias presentaron en su concentración entre el primer y el segundo uso de las barricas fueron los aldehídos furánicos. La concentración de furfural en el vino después de 6 meses de envejecimiento en barricas usadas fue un 98% inferior a la concentración de furfural en el vino envejecido en barricas nuevas; la concentración de 5-metilfurfural disminuyó un 96% (Figuras 1a y b). Towey y Waterhouse (1996) también observaron que la concentración de estos compuestos disminuía de forma importante, después de ser utilizadas durante 7 meses para envejecer vino. Cuando el envejecimiento fue largo (12-15 meses), la concentración de furfural fue semejante para el vino envejecido en barricas nuevas y con un uso; en el caso del 5-metilfurfural la concentración fue algo más alta en el vino envejecido en barricas nuevas (Figuras 1a y b). Esto es debido a que la reducción biológica de furfural para formar el alcohol correspondiente es más rápida que la del 5-metilfurfural (Spillman *et al.*, 1998). El furfural también puede transformarse mediante mecanismos microbiológicos o químicos en 2-furanmetanotiol (Tomina-ga *et al.*, 2000).

Figura 1a-b

Evolución de la concentración ($\mu\text{g/l}$) de furfural y 5-metilfurfural en los vinos envejecidos en barricas nuevas y con un uso. Cada punto es la media \pm la desviación estándar de 6 réplicas

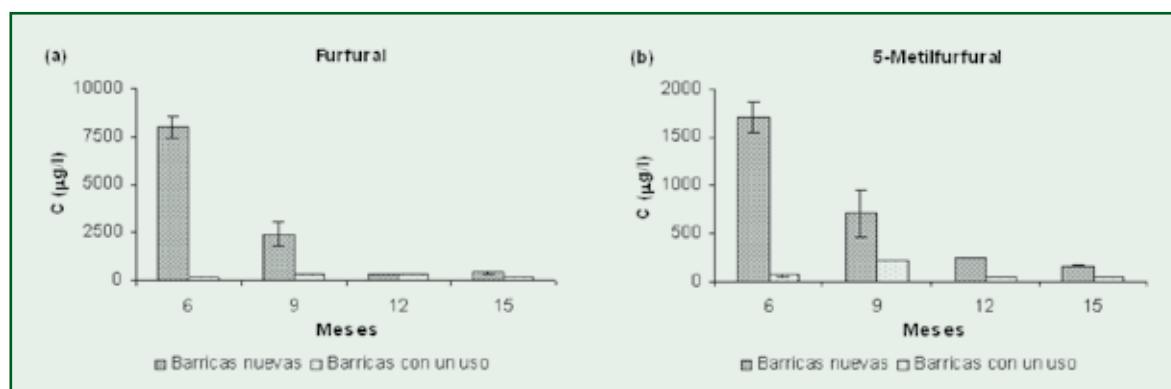
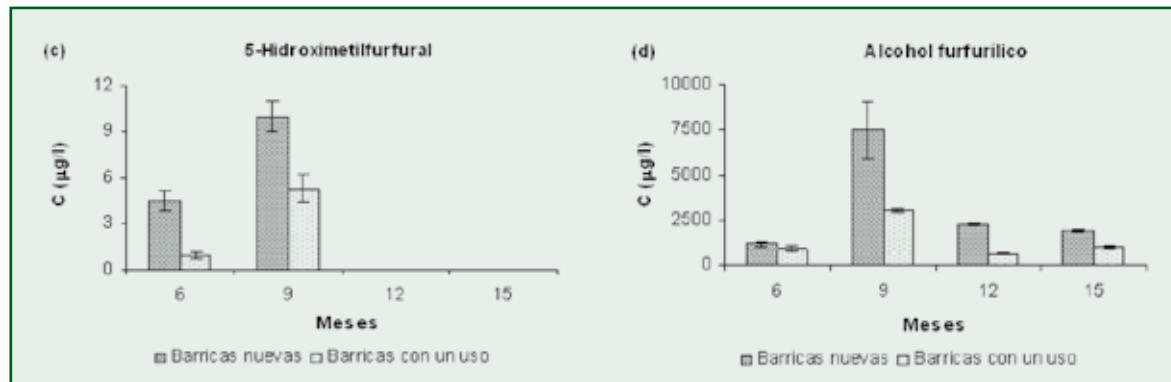


Figura 1c-d

Evolución de la concentración ($\mu\text{g/l}$) de 5-hidroximetilfurfural y alcohol furfurílico en los vinos envejecidos en barricas nuevas y con un uso. Cada punto es la media \pm la desviación estándar de 6 réplicas



En cuanto al 5-hidroximetilfurfural, su concentración disminuyó con el uso de las barricas algo menos que los dos compuestos anteriores, presentando a los 6 meses una concentración 78% menor en el vino envejecido en barricas con un uso que en el vino envejecido en barricas nuevas (Figura 1c). Este compuesto se extrajo durante 9 meses de envejecimiento del vino y posteriormente se redujo su concentración hasta desaparecer prácticamente en los vinos estudiados. Al igual que ocurría con furfural y 5-metilfurfural, para tiempos cortos de envejecimiento se observaron diferencias importantes en la concentración de 5-hidroximetilfurfural entre los vinos envejecidos en barricas nuevas y con un uso; sin embargo en envejecimientos largos no se observaron diferencias. El alcohol furfurílico no procede de la madera sino que se forma por reducción de furfural. Este compuesto se formó durante los 9 primeros meses de envejecimiento, tanto en los vinos envejecidos en barricas nuevas como con un uso (Figura 1d), aunque en mayor cantidad en el vino envejecido en barricas nuevas donde la extracción de furfural fue mayor (Figura 1a). Posteriormente su concentración disminuyó en ambos vinos ya que se transforma en furfural etil éter (Spillman *et al.*, 1998). Los compuestos furánicos estuvieron por debajo de su umbral de percepción (Tabla 2); sin embargo estos compuestos pueden potenciar el aroma de las whisky lactonas (Reazin, 1981).

Los aldehídos fenólicos (Figuras 2a y b) también presentaron diferencias importantes en su concentración entre los vinos envejecidos en barricas nuevas y con un uso, para tiempos cortos de envejecimiento (6 meses), aunque menos que los aldehídos furánicos. A los 6 meses de envejecimiento, el vino envejecido en barricas usadas presentó un 65% menos de vainillina y 67% menos de siringaldehído que el vino envejecido en barricas nuevas. Sin embargo, para envejecimientos más largos las concentraciones de estos compuestos fueron similares en ambos vinos ya que la concentración de los aldehídos fenólicos disminuyó con el tiempo debido a su reducción para dar los alcoholes correspondientes (Spillman *et al.*, 1997). La vainillina, componente principal de la vainilla, es considerada como un compuesto importante para la calidad de los vinos envejecidos en barricas de roble. La vainillina presentó concentraciones superiores a su umbral de percepción (Tabla 2) en ambos vinos tras 9 meses de envejecimiento, aunque su concentración fue mayor en los vinos envejecidos en las barricas nuevas que en los vinos envejecidos en las barricas con un uso (Figuras 2a). Cuando el envejecimiento fue largo (12-15 meses) la concentración de vainillina disminuyó y la diferencia de concentración entre ambos vinos fue escasa. El siringaldehído, debido a su alto umbral de percepción (Tabla 2), apenas contribuyó al aroma del vino aunque potencia el aroma de la vainillina.

Tabla 2

Umbrales de percepción (mg/l), en vino tinto, de los compuestos volátiles estudiados

Umbrales de percepción

Compuestos furánicos

Furfural	20.000 ^a
5-Metilfurfural	45.000 ^a
5-Hidroximetilfurfural	-
Alcohol furfurílico	45.000 ^a

Fenoles volátiles

Vainillina	320 ^a
Siringaldehído	50.000 ^a
Eugenol	500 ^a
Guayacol	75 ^a
4-Metilguayacol	65 ^a

β-Metil-γ-octalactona

Isómero <i>cis</i>	46 ^b
Isómero <i>trans</i>	460 ^c

Etilfenoles

4-Etilfenol	620 ^d
4-Etilguayacol	140 ^d

^a Boidron *et al.* (1988).

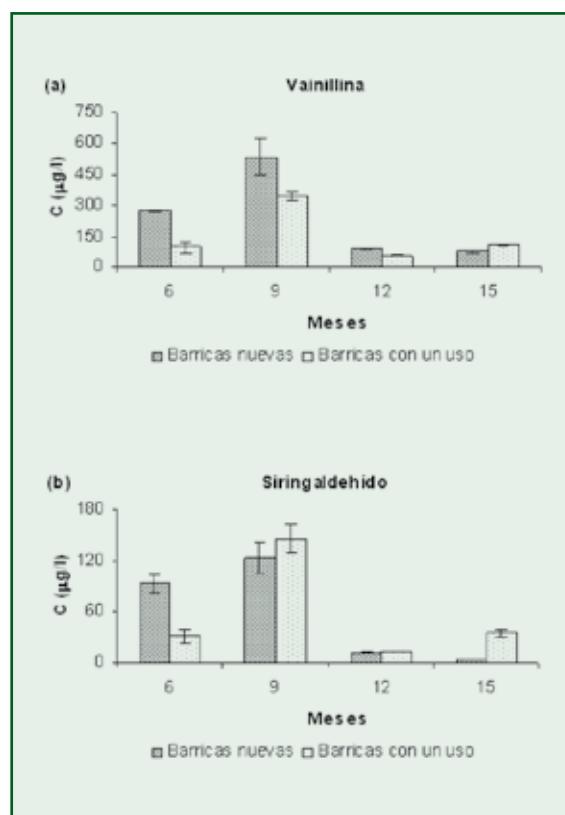
^b Wilkinson *et al.* (2004).

^c Chatonnet *et al.* (1990).

^d Chatonnet *et al.* (1992).

Figura 2a-b

Evolución de la concentración (μg/l) de vainillina y siringaldehído en los vinos envejecidos en barricas nuevas y con un uso. Cada punto es la media ± la desviación estándar de 6 réplicas

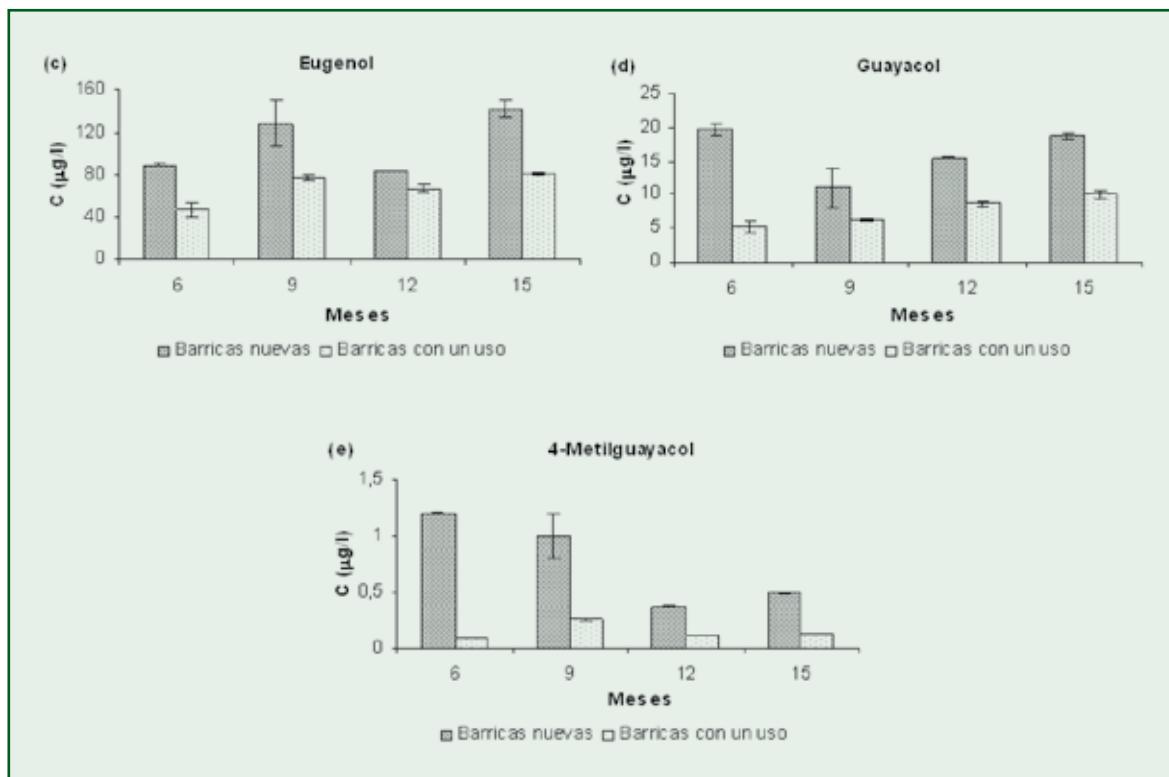


Las diferencias en las concentraciones de los alcoholes fenólicos entre los vinos envejecidos en barricas nuevas y con un uso, tras 6 meses de envejecimiento, fueron de 47% para eugenol, 73% para guayacol y 93% para 4-metilguayacol (Figuras 2c-e). Guayacol y 4-metilguayacol se forman a altas temperaturas de tostado por lo que en las barricas utilizadas en este trabajo, sometidas a tostado medio, las concentraciones habrán sido bajas y quizás por ello se habrán agotado de forma importante con el primer uso. El hecho de que el eugenol fuera el alcohol fenólico que menos disminuyó su concentración con el uso de las barricas pudo ser debido a que este compuesto está presente en la madera de roble sin tostar así como en el vino joven. Al contrario de lo que ocu-

rrre con los aldehídos furánicos y fenólicos, las concentraciones de alcoholes fenólicos no se igualaron en los vinos envejecidos en barricas nuevas y en los envejecidos en barricas con un uso después de 15 meses de envejecimiento (Figuras 2c-e). Esto significa que estos compuestos son bastante estables químicamente en un medio como el vino. Los alcoholes fenólicos, que aportan aromas a tostado y a especias, no alcanzaron en los vinos estudiados sus umbrales de percepción (Tabla 2). A pesar de ello, en un medio complejo como el vino, estos compuestos pueden influir en el aroma del producto a concentraciones por debajo de su umbral de percepción debido a fenómenos aditivos o sinérgicos (Pérez-Prieto *et al.*, 2003).

Figura 2c-d-e

Evolución de la concentración ($\mu\text{g/l}$) de eugenol, guayacol y 4-metilguayacol en los vinos envejecidos en barricas nuevas y con un uso. Cada punto es la media \pm la desviación estándar de 6 réplicas

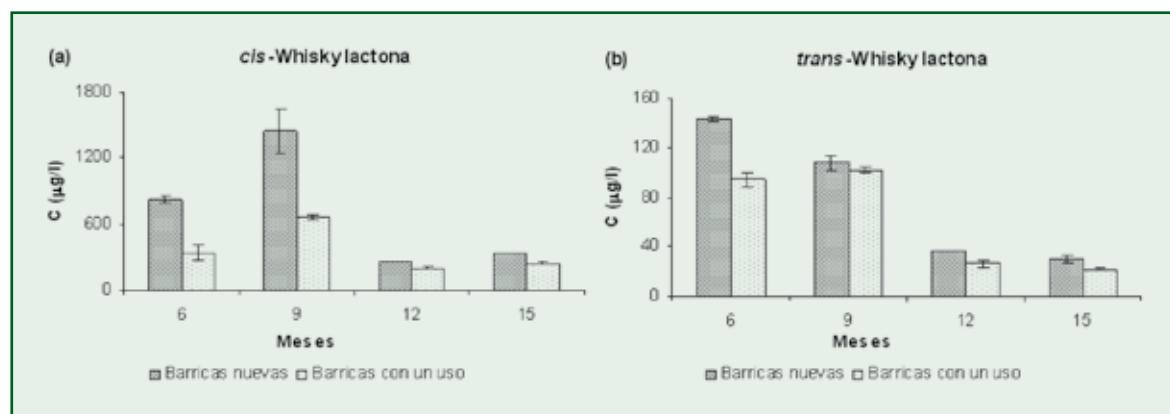


Los dos isómeros de la β -metil- γ -octalactona presentaron menos diferencias de concentración que los compuestos anteriores, tras 6 meses de envejecimiento, entre los vinos envejecidos en barricas nuevas y en barricas con un uso (*cis*, 50%; *trans*, 34%) (Figura 3). Estos compuestos presentaron concentraciones similares para tiempos largos de envejecimiento (12-15 meses); la *cis*-whisky lactona presentó diferencias importantes en su concentración, entre ambos vinos, hasta los 9 meses de envejecimiento (Figura 3a) mientras que la concentración de *trans*-whisky lactona se igualó en ambos vinos después de 6 meses de envejecimiento (Figura 3b). La disminución de la concentración de estos compuestos, observada tras 9 meses de envejecimiento, pudo ser debida a que en el vino es-

tán en equilibrio con su ácido y su éster etílico correspondiente (Waterhouse y Towey, 1994). El ratio *cis/trans* estuvo comprendido entre 5,8 y 13,4 para los vinos envejecidos en barricas nuevas y entre 3,6 y 11,1 para los vinos envejecidos en barricas con un uso. Estos valores son similares a los encontrados por otros autores (Pollnitz *et al.*, 1999; Waterhouse y Towey, 1994). La *cis*-whisky lactona es considerada como el compuesto más importante de los cedidos por la madera de roble durante el proceso de envejecimiento del vino. Este compuesto se encontró durante todo el envejecimiento, en ambos vinos, por encima de su umbral de percepción (Tabla 2). El isómero *trans* contribuye menos al aroma del vino ya que su umbral de percepción es considerablemente mayor que el del isómero *cis* (Tabla 2).

Figura 3

Evolución de la concentración (μg/l) de *cis*-whisky lactona y *trans*-whisky lactona en los vinos envejecidos en barricas nuevas y con un uso. Cada punto es la media ± la desviación estándar de 6 réplicas



4.4. Conclusiones

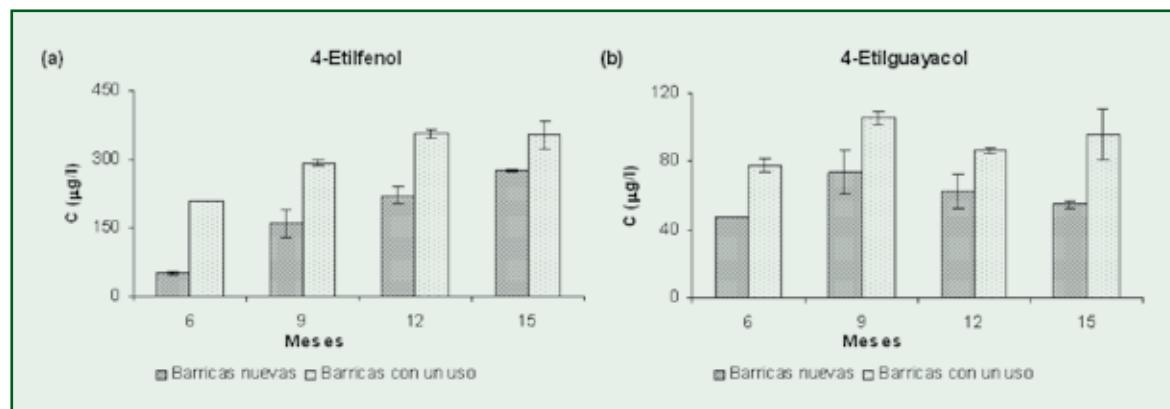
La concentración de etilfenoles, compuestos formados por levaduras contaminantes de los géneros *Brettanomyces/Dekkera*, fue mayor durante todo el período estudiado en los vinos envejecidos en barricas usadas que en los envejecidos en barricas nuevas (Figura 4). La concentración de 4-etilfenol (Figura 4a) aumentó a lo largo del envejecimiento en ambos vinos mientras que la concentración de 4-etilguayacol (Figura 4b) aumentó hasta los 9 meses de permanencia del vino en ambos tipos de barricas y posteriormente apenas se modificó. 4-Etilfenol y 4-Etilguayacol no alcanzaron las concentraciones consideradas como perjudiciales para el aroma del vino (Tabla 2). Las concentraciones de estos compuestos encontradas en los vinos al final del envejecimiento fueron inferiores a las encontradas cuando se emplean barricas con varios usos (Garde *et al.*, 2002a, 2002b).

Para periodos cortos de envejecimiento, la concentración en el vino de la mayoría de los compuestos procedentes de la madera fue notablemente inferior cuando se utilizaron barricas usadas que cuando el vino se envejeció en barricas nuevas. En orden decreciente los compuestos que más se agotaron con el uso de las barricas fueron: aldehídos furánicos, aldehídos y alcoholes fenólicos y whisky lactonas. Sin embargo, y debido a la evolución que siguen los compuestos procedentes de la madera en el vino con el tiempo, para envejecimientos largos (12-15 meses) la concentración de la mayor parte de los compuestos procedentes de la madera fue semejante en los vinos envejecidos en barricas nuevas y usadas.

Por tanto se podría decir que, a la hora de seleccionar la barrica para el proceso de envejecimiento del vino, hay que tener en cuenta si éste va a ser corto o largo. Parece que para este último caso las barricas con un uso proporcionan resultados semejantes a las barricas nuevas en cuanto a la fracción volátil procedente de la madera.

Figura 4

Evolución de la concentración (μg/l) de 4-etilfenol y 4-etilguayacol en los vinos envejecidos en barricas nuevas y con un uso. Cada punto es la media ± la desviación estándar de 6 réplicas



Bibliografía

- Ancín, C.; Garde, T.; Torrea, D.; Jiménez, N.** Extraction of volatile compounds in model wine from different oak woods. Effect of SO₂. *Food Res. Int.* 37, 375-383. **2004.**
- Boidron, J. N.; Chatonnet, P.; Pons, M.** Effects of wood on aroma compounds of wine. *Conn. Vigne Vin.* 22, 275-294. **1988.**
- Cadahía, E.; Muñoz, L.; Fernández de Simón, B.; García-Vallejo, C.** Changes in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French, and American oak woods during natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food Chem.* 49, 1790-1798. **2001.**
- Chatonnet, P.; Boidron, J. N.; Pons, M.** Effect on heat on oak wood and its chemical composition. Part 2. Variations of certain compounds in relation to toasting intensity. *Conn. Vigne Vin.* 23, 223-250. **1989.**
- Chatonnet, P.; Boidron, J. N.; Pons, M.** Maturation of red wines in oak barrels: evolution of some volatile compounds and their aromatic impact. *Sci. Aliments.* 10, 565-587. **1990.**
- Chatonnet, P.; Dubourdieu, D.; Boidron, J. N.; Pons, M.** The origin of ethylphenols in wines. *J. Sci. Food Agric.* 60, 165-178. **1992.**
- Garde Cerdán, T.; Rodríguez Mozaz, S.; Ancín Azpilicueta, C.** Volatile composition of aged wine in used barrels of French oak and of American oak. *Food Res. Int.* 35, 603-610. **2002a.**
- Garde Cerdán, T.; Torrea Goñi, D.; Ancín Azpilicueta, C.** Changes in the concentration of volatile oak compounds and esters in red wine stored for 18 months in re-used French oak barrels. *Aust. J. Grape Wine Res.* 8, 140-145. **2002b.**
- Garde Cerdán, T.; Torrea Goñi, D.; Ancín Azpilicueta, C.** Accumulation of volatile compounds during ageing of two red wines with different composition. *J. Food Eng.* 65, 349-356. **2004.**
- Office International de la Vigne et du Vin.** Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins et des Moûts. *Paris.* **1990.**
- Pérez-Prieto, L. J.; López-Roca, J. M.; Martínez-Cutillas, A.; Pardo-Mínguez, F.; Gómez-Plaza, E.** Maturing wines in oak barrels. Effects of origin, volume, and age of the barrel on the wine volatile composition. *J. Agric. Food Chem.* 50, 3272-3276. **2002.**
- Pérez-Prieto, L. J.; López-Roca, J. M.; Martínez-Cutillas, A.; Pardo-Mínguez, F.; Gómez-Plaza, E.** Extraction and formation dynamic of oak-related volatile compounds from different volume barrels to wine and their behavior during bottle storage. *J. Agric. Food Chem.* 51, 5444-5449. **2003.**
- Pollnitz, A. P.; Jones, G. P.; Sefton, M. A.** Determination of oak lactones in barrel-aged wines and in oak extracts by stable isotope dilution analysis. *J. Chromatogr. A.* 857, 239-246. **1999.**
- Reazin, G. H.** Chemical mechanisms of whiskey maturation. *Am. J. Enol. Vitic.* 32, 283-289. **1981.**
- Spillman, P. J.; Pollnitz, A. P.; Liacopoulos, D.; Pardon, K. H.; Sefton, M. A.** Formation and degradation of furfuryl alcohol, 5-methylfurfuryl alcohol, vanillyl alcohol, and their ethyl ethers in barrel-aged wines. *J. Agric. Food Chem.* 46, 657-663. **1998.**
- Spillman, P. J.; Pollnitz, A. P.; Liacopoulos, D.; Skouroumounis, G. K.; Sefton, M. A.** Accumulation of vanillin during barrel-aging of white, red, and model wines. *J. Agric. Food Chem.* 45, 2584-2589. **1997.**
- Tominaga, T.; Blanchard, L.; Darriet, P.; Dubourdieu, D.** A powerful aromatic volatile thiol, 2-furanmethanethiol, exhibiting roast coffee aroma in wines made from several *Vitis vinifera* grape varieties. *J. Agric. Food Chem.* 48, 1799-1802. **2000.**
- Towey, J. P.; Waterhouse, A. L.** The extraction of volatile compounds from French and American oak barrels in *Chardonnay* during three successive vintages. *Am. J. Enol. Vitic.* 47, 163-172. **1996.**
- Waterhouse, A. L.; Towey, J. P.** Oak lactone isomer ratio distinguishes between wines fermented in American and French oak barrels. *J. Agric. Food Chem.* 42, 1971-1974. **1994.**
- Wilkinson, K. L.; Elsey, G. M.; Prager, R. H.; Tanaka, T.; Sefton, M. A.** Precursors to oak lactone. Part 2: synthesis, separation and cleavage of several β -D-glucopyranosides of 3-methyl-4-hydroxyoctanoic acid. *Tetrahedron.* 60, 6091-6100. **2004.**

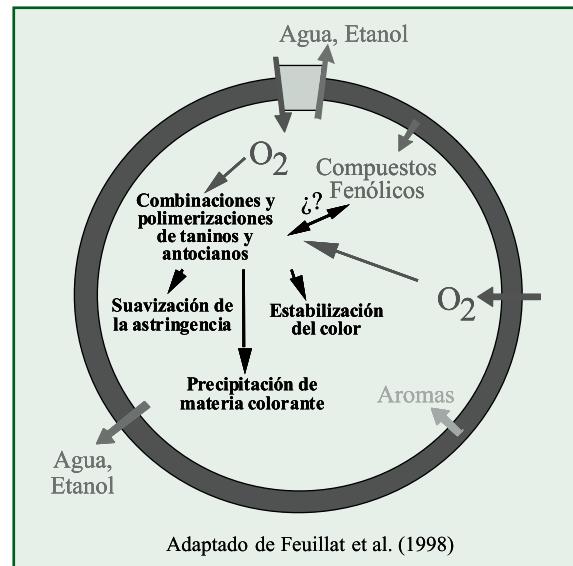
III.5. Los aromas que el roble aporta al vino; influencia del grado de tostado de las duelas

- | | |
|-----------|---|
| 84 | 5.1. El tostado de las barricas |
| 85 | 5.2. Principales sustancias volátiles procedentes del roble |
| 86 | 5.3. Tipos de tostado |
| 86 | 5.4. Conclusiones |
| 87 | Bibliografía |

Original publicado en la revista "Enólogos", Nº 35, mayo/junio 2005 (editada por la Federación Española de Asociaciones de Enólogos y Periodistas Asociados)

La crianza del vino en barricas de roble es un fenómeno realmente complejo en el que participan diversos procesos mediante los cuales el vino se transforma, ganando complejidad y estabilidad [13,22]. En la Figura 1 se presenta un esquema que trata de sintetizar el conjunto de procesos que tienen lugar durante la crianza [7,21].

Figura 1
Influencia de la crianza en barrica sobre la evolución del vino tinto



Adaptado de Feuillat et al. (1998)

En primer lugar, el roble aporta al vino aromas y compuestos fenólicos que mejoran su calidad aromática y gustativa. Por otra parte, la crianza en barricas permite una oxigenación moderada que tiene lugar a través de la misma porosidad de la madera, a través de las junturas interduelas y/o a través del esqueve [21]. Esta microoxigenación natural proporciona el substrato necesario para que las reacciones de polimerización y combinación de los antocianos y las procianidinas tengan lugar [7,11]. De este modo se producirá una estabilización del color del vino y una suavización de la astringencia [12]. Asimismo se producirá una cierta precipitación de parte de la materia colorante del vino, evitando que esta parte inestable del color precipite después en la botella [23].

Finalmente, la conservación del vino en las barricas entraña una evaporación, no menospreciable, de agua y alcohol, lo que comportará mermas y contribuirá a encarecer el proceso [7].

Ahora bien, no cabe la menor duda que la aromatización que implica la crianza del vino en barricas de roble es uno de los principales motivos por los cuales muchos de nuestros vinos son elaborados mediante esta onerosa técnica [1,21]. Por otra parte, el aporte de aromas que comporta la crianza en barricas depende en gran medida de múltiples factores, de entre los cuales se destaca el origen botánico y geográfico del roble [1,4,22], su grano [16,23], el sistema de secado [15,17], el grado de tostado de las duelas [2,20], y la edad de la barrica [18,22].

Algunas de las moléculas responsables de los aromas característicos de la crianza se encuentran ya de forma natural en la madera del roble, mientras que otras son originadas durante los procesos de secado [17,22] y muy especialmente durante el tostado de las duelas [2,6,22].

5.1. El tostado de las barricas

El tostado de las barricas es necesario para poder domar las duelas y de este modo poder otorgar a la barrica su geometría característica. La Figura 2 ilustra este proceso. A pesar de que el domado de las duelas se puede conseguir rápidamente (unos 15 minutos), la mayor parte de los toneleros acostumbra a alargar el proceso del tostado ya que de este modo se consigue modificar en su conjunto el futuro impacto organoléptico de la barrica sobre el vino. De hecho, los toneleros hablan generalmente de tostado de formación y de tostado de afinado para distinguir el pro-

ceso imprescindible de moldeado de las duelas del posterior destinado a generar aromas.

Figura 2
El domado de las barricas y el tostado de las duelas



No cabe la menor duda de que el grado de tostado de las duelas determina en gran medida lo que la barrica cederá al vino durante la crianza y por consiguiente la elección del mismo, cuando planificamos la renovación de nuestro parque de barricas, condicionará enormemente la calidad organoléptica de nuestro vino. Por esta razón creo interesante analizar en el presente artículo la influencia real del tostado sobre el futuro impacto de la madera de roble sobre el vino, entendiendo por ello su influencia sobre las principales substancias susceptibles de ser liberadas por la madera de roble al vino y que participan activamente en su aroma y en su sabor.

Tabla 1
Principales sustancias volátiles procedentes del roble

	Descriptor	Origen
Furanos	Furfural	Almendras tostadas
	Metilfurfural	
	Hidroximetilfurfural	
Otros heterociclos volátiles	Alcohol Furúlico	POLISACÁRIDOS
	Maltol	
Ácido Acético	Dimetilpirazinas	Caramelo, tostados
	Vainillina	
Aldehidos fenoles	Siringaldehido	Café, avellanas, tostados
	Sinapaldehido	
	Coniferaldehido	
	Acetofenona	
Fenil cetonas	Aetovainillona	Vainilla
	Propiovainillona	
	Butinvainillona	
	Guayacol	
Fenoles volátiles	Metil-guayacol	Quemado
	Etil-guayacol	
	Eugenol	
	Etil-4-fenol	
β -Metyl γ -octolactona	Isómero <i>cis</i>	Nuez de coco, roble
	Isómero <i>trans</i>	
		LÍPIDOS

5.2. Principales sustancias volátiles procedentes del roble

Las diferentes substancias volátiles, bajo el punto de vista organoléptico, que el roble aporta al vino se muestran en la Tabla 1 [1,22].

Los Furanos: Furfural, Metil-5-Furfural, Hidroximetil-5-furfural y el alcohol furfúlico presentes en los vinos de crianza son los responsables de los característicos y agradables aromas de almendras y almendras tostadas.

El Maltol y otros heterociclos oxigenados otorgan los aromas de caramelo y notas de tostado que también caracterizan estos vinos. Por su parte, las Dimetilpirazinas, con notas de cacao, avellanas, pan tostado y café serán las responsables de la presencia de estos aromas en los vinos de crianza.

En su conjunto, los Furanos y los demás heterociclos volátiles se generan mediante la reacción de Maillard a partir de la celulosa y hemicelulosa de la madera de roble durante el proceso del tostado de las duelas [2,9].

Asimismo, el tostado de las duelas genera algo de ácido acético a partir de los grupos acetilados de las hemicelulosas [19]. Este fenómeno puede generar un aumento no despreciable de la acidez volátil de los vinos de crianza, especialmente cuando las barricas son nuevas pudiendo alcanzar los 0,15 g/l. Aun así, la principal fuente del ácido acético en el vino nunca es la madera, sino que su origen es mayoritariamente de índole microbiológica y atribuible por tanto a las levaduras, a las bacterias acéticas y eventualmente a las bacterias lácticas [19,22].

Otras dos familias de substancias volátiles procedentes del roble y que presentan un gran interés son los Aldehídos Fenólicos y las Fenil Cetonas [1,2]. Dentro de los Aldehídos Fenoles, destaca por su gran importancia sensorial la Vainillina, que es la principal substancia responsable del olor a vainilla que caracteriza a muchos vinos de crianza. También se incluyen en esta familia el Siringaldehído, el Sinapaldehído y el Coniferaldehído, si bien sus umbrales de percepción son netamente superiores y por tanto a su concentración habitual no presentan un gran impacto sensorial. Las Fenil Cetonas, por el contrario si que participan en el aroma de los vinos de crianza, contribuyendo al olor de vainilla característico [2].

El origen químico de la vainillina y los demás aldehídos y cetonas hay que buscarlo en la lignina. Durante el tostado de las duelas se produce su parcial termólisis, lo que provoca la liberación de los extremos terminales, los cuales mediante complicados mecanismos de reacción darían lugar a la aparición en el medio de los Aldehídos Fenoles y las Fenil Cetonas [8].

Los fenoles volátiles son una amplia familia de compuestos, procedente del roble, que también parti-

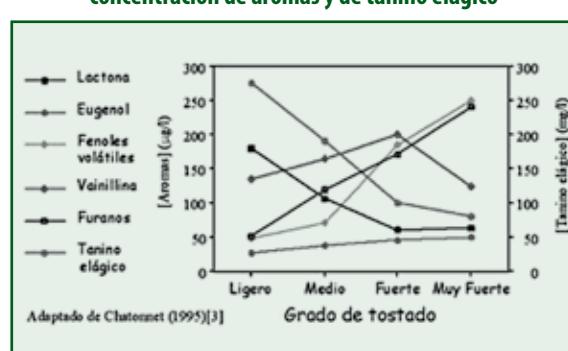
cipan en el aroma del vino [1,2,22]. Los aromas que aportan al vino, son variados. Así el Guayacol aporta olor a tostado; el Metil-4-guayacol y el Etil-4-guayacol presentan olor a madera quemada; el Vinil-4-guayacol tiene un olor que recuerda al del clavel; el Fenol presenta olor de tinta; el Eugenol, de gran importancia organoléptica, confiere aroma de clavo de especia; el Vinil-4-fenol aporta notas fenólicas y farmacéuticas; y finalmente, el Etil-4-fenol presenta un desagradable olor animal, descrito como cuero e incluso como sudor de caballo. La presencia de este último compuesto se considera, siempre y cuando sobrepase su umbral de percepción, como un grave defecto del vino [14].

El origen de los Fenoles Volátiles como veremos también es múltiple. Por una parte proceden de la termólisis de las ligninas originada durante el tostado de las duelas [5]. Pero también pueden originarse mediante la descarboxilación de los ácidos fenoles presentes en la uva y el vino [5], especialmente si existe un problema de desarrollo de Brettanomyces [24].

Finalmente, las β -metil- γ -octolactonas también presentan una importancia capital para el aroma de los vinos de crianza [2,4,10]. Esta lactonas, conocidas comúnmente como whiskey lactonas o lactonas del whiskey, confieren el olor a nuez de coco característico de los vinos de crianza. Se han descrito dos isómeros, el *cis* (-) y el *trans* (+). Es necesario señalar que el isómero *cis* presenta un umbral de percepción entre 4 y 5 veces menor que el isómero *trans*. Por lo tanto su contribución al aroma será mayor [10,22]. El origen de las β -metil- γ -octolactonas parece estar relacionado con la degradación térmica de los lípidos presentes en la madera de roble, si bien se han postulado dos posibles mecanismos de formación [3].

Como ya se ha comentado precedentemente, gran parte de las moléculas que son cedidas por el roble al vino y que presentan un interés real para su calidad se producen o degradan durante el proceso de tostado de las duelas. En la Figura 3 se muestra la concentración de las principales substancias aromáticas en un mismo vino tras 8 meses de crianza en barricas de roble francés (*Quercus petraea*) con diferentes grados de tostado [2].

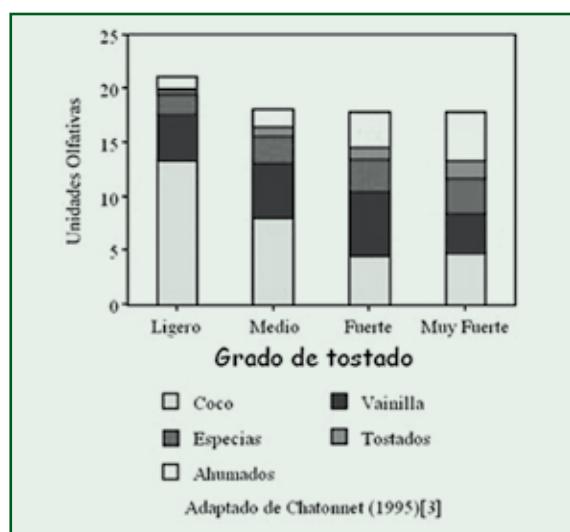
Figura 3
Influencia del grado de tostado de las duelas sobre la concentración de aromas y de tanino elágico



Como se puede ver a medida que se incrementa el grado de tostado se produce una disminución de las β -metil- γ -octolactonas y de los taninos elágicos. Por el contrario se observa que se incrementan los furanos, los fenoles volátiles y la vainillina, si bien esta última disminuye cuando se pasa de tostado fuerte a muy fuerte.

Traduciendo estos datos al nivel sensorial podemos observar, tal y como se indica en la Figura 4 los siguientes efectos:

Figura 4
Influencia del grado de tostado de las duelas sobre el futuro impacto aromático



5.3. Tipos de tostado

El tostado ligero genera el mayor impacto aromático, si bien estará mayoritariamente marcado por los aromas de las β -metil- γ -octolactonas, la nuez de coco. Así mismo el tostado ligero producirá una aportación muy alta de tanino elágico. En el caso de que el proceso de secado de la madera no fuese el adecuado podría representar un aporte excesivo y dar lugar más claramente a notas de tablón. Por esta razón, si deseamos un tostado ligero de nuestras barricas, es imprescindible que el secado de las duelas haya sido muy extenso y riguroso.

El tostado medio tendrá una cierta disminución del impacto aromático global en relación con el tostado ligero, pero ganará en equilibrio y complejidad. Las notas de las β -metil- γ -octolactonas disminuirán y se incrementarán el resto de substancias volátiles, especialmente la vainillina. Así mismo el aporte de taninos elágicos será menor que en el caso de tostado ligero.

El tostado fuerte pierde ligeramente intensidad olfativa, pero sobre todo se altera enormemente el equilibrio entre las familias de aromas. Básicamente disminuyen las β -metil- γ -octolactonas y aumentan los fenoles volátiles, la vainillina y los furanos. También se constata un fuerte descenso de los taninos elágicos que el roble aporta al vino.

Finalmente el tostado muy fuerte producirá un nuevo y ligero descenso de la intensidad global del aroma y sobre todo provocará un cambio enorme en cuanto a la composición del mismo. Básicamente se producirá un nuevo incremento de los fenoles volátiles y de los furanos, así como una disminución de las β -metil- γ -octolactonas y de la vainillina. Los taninos elágicos continúan disminuyendo a medida que se incrementa el grado de tostado.

5.4. Conclusiones

Resumiendo todo lo expuesto se puede sintetizar que al aumentar el grado de tostado disminuyen los aromas de nuez de coco, y aumentan especialmente las notas de tostado, de especiado y de ahumados. Las notas de vainilla también se incrementan con el grado de tostado, pero sufren una disminución cuando se alcanza un grado de tostado muy fuerte.

Un tostado ligero puede marcar un exceso de nuez de coco, lo que podría incluso resaltar caracteres resinosos. Así mismo, el exceso de tanino elágico que aportaría este grado de tostado podría marcar excesivamente al vino.

Un tostado medio, otorga un mejor equilibrio entre las notas de nuez de coco, de vainilla, de tostado, de ahumado y de especias. Además en un tostado medio el aporte de taninos elágicos suele considerarse el correcto para complementar la estructura del vino

Un tostado fuerte puede marcar un exceso de notas ahumadas, tostadas que podría otorgar al vino un carácter excesivamente torrefacto.

Por todo ello, la mayoría de elaboradores de vino de crianza optan generalmente por el tostado medio, ya que es el que confiere un mejor equilibrio sensorial al vino. No obstante, debemos tener en cuenta dos factores muy importantes a considerar cuando elijamos el tipo de tostado idóneo para nuestras barricas.

En primer lugar que cada tonelería tiene sus propios criterios de tostado. Es decir que lo que para un tonelero puede ser un tostado medio, para otro puede ser un tostado fuerte. Por consiguiente el factor tonelería también debe ser considerado en cuanto a su relación con el grado de tostado que acostumbran a aplicar a sus barricas.

Por último, debemos tener en cuenta que es la barrica la que se debe adaptar a nuestro vino y no nuestro vino a la barrica. Afortunadamente no existe un grado de tostado óptimo para todos los vinos. Por consiguiente, el enólogo ha de aplicar su oficio también a la elección de la barrica más adecuada a las características propias de su vino.

Bibliografía

- [1] Boidron, J.N., Chatonnet, P. y Pons, M. (1988)** Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins. Conn. *Vigne Vin*, 22, 275-294.
- [2] Chatonnet, P. (1992)** Les composés aromatiques du bois de chêne cédés aux vins. Influence des opérations de chauffe en tonnellerie. En "Le bois et la qualité des vins et des eaux-de-vie". *J. Inter. Sci. Vigne Vin*, nûm Hors de série, 81-91.
- [3] Chatonnet, P. (1995)** Influence des procédés de tonnellerie et des conditions d'élevage sur la composition et la qualité des vins élevés en fûts de chêne. Tesis Doctoral. *Université de Bordeaux II*.
- [4] Chatonnet, P. y Dubourdieu, D. (1998)** Comparative study of the characteristics of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea* and *Q. robur*) for production of barrels used in barrel ageing of wines. *Am. J. Enol. Vitic.*, 49, 79-85.
- [5] Chatonnet, P., Dubourdieu, D., Boidron, J.N. y Pons, M. (1992)** The origin of ethylphenols in wines. *J. Sci. Food Agric.*, 60, 165-178.
- [6] Cutzach, I., Chatonnet, P., Henry, R. y Dubourdieu, D. (1997)** Identification of volatile compounds with a 'toasty' aroma in heated oak used in barrel-making. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 2217-2224.
- [7] Feuillat, F., Keller, R., Masson, G. y Puech, J.L. (1998)** Bois de chêne. En En "Œnologie: Fondements scientifiques et technologiques". Ed Claude Flancy, *Lavoisier, París*. pp 1002-1027.
- [8] Fiddler, W., Doerr, R., Waserman, A.E. y Salay, J.M. (1966)** Composition of hickory sawdust smoke: Furans and phenols. *J. Agric. Food Chem.*, 24, 659-666.
- [9] Hodge, J. E. (1967)** Origin of flavour in food. Non-enzymic browning reactions. En "Chemistry and physiology of flavour". Schutlz, H.W., Day, E.A., Libbey, L.M. AVI Publishing co., Westport, pp 465-491.
- [10] Masson, G., Guichard, E., Fournier, N. y Puech, J.L. (1997)** Teneurs en stéréo-isomères de la β -methyl- γ -octolactone des bois de chêne européens et américains. Application aux vins et aux eaux-de-vie. *J. Sci. Tech. Tonn.*, 3, 1-8.
- [11] Pontallier, P., Salagoity, M.H. y Ribéreau-Gayon, P. (1982)** Intervention du bois de chêne dans l'élevage des vins rouges. Conn. *Vigne Vin*, 16, 45-61.
- [12] Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. Y Dubourdieu (1999)** Phenolic Compounds. En "Handbook of enology, Vol 2 The chemistry of wine, Stabilization and treatments" John Wiley & sons, Ltd, Chichester, pp 129-186.
- [13] Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. Y Dubourdieu (1999)** Aging red wines in vat and barrel: Phenomena occurring during aging. En "Handbook of enology, Vol 2 "John Wiley & sons, Ltd, Chichester, pp 353-391.
- [14] Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. Y Dubourdieu (1999)** Chemical Nature, Origins and Consequences of the main organoleptic defects. En "Handbook of enology, Vol 2. John Wiley & sons, Ltd, Chichester, pp 209-253.
- [15] Vivas, N. (1991)** Le séchage naturel du bois de chêne destiné à la fabrication de barriques. Compté rendu d'activité de recherche Université de Bordeaux II.
- [16] Vivas, N. (1995)** Sur la notion de grain en tonnellerie. *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, 1, 17-32.
- [17] Vivas, N. (1995)** Fenómenos ligados a la maduración de la madera de roble durante su secado. En "X Cursos Rioja" ed. Ayuntamiento de Haro, pp 97-109.
- [18] Vivas, N. (1999)** Influencia de la duración de utilización de las barricas sobre sus aportaciones a los vinos. En la Tecnología de la elaboración de vinos tintos e innovaciones en la estabilización de los vinos, Firavi 99, pp 6-24.
- [19] Vivas, N., Lonvaud-Funel, A., Glories, Y. (1995)** Observations sur l'augmentation de l'acidité volatile dans les vins rouges au cours de leur élevage en barriques. *J. Sci. Tech. Tonn.*, 1, 81-101.
- [20] Vivas, N. (1999)** El dominio del caldeo tradicional en tonelería. Conferencia Firavi 1999.
- [21] Zamora, F. (1999)** La madera de roble y su incidencia sobre las características organolépticas de los vinos de crianza. En "La estabilidad del color en los vinos tintos nuevos". Ed. Ayuntamiento de Haro, Haro, 1999, pp 9-36.
- [22] Zamora, F. (2003)** Elaboración y crianza del vino tinto; aspectos científicos y prácticos. Editorial Mundiprensa; AMV Ediciones, Madrid.
- [23] Zamora, F. (2003)** El concepto de grano en tonelería; un criterio para clasificar el roble. *Enólogos*, 24, 24-28.
- [24] Zamora, F. (2002)** El etil-4-fenol; Una problemática asociada al desarrollo de *Brettanomyces*. *Enólogos*, 20, 26-30.

III.6. Evolución de la composición volátil de vinos envejecidos durante 18 meses en barricas de roble

89	6.1. Introducción
90	6.2. Material y métodos
90	6.3. Resultados y discusión
92	6.4. Conclusiones
93	Bibliografía

*Original publicado en
"La Semana Vitivinícola",
Nº 3.063 (23/04/2005)*

En este trabajo se estudió la evolución de los compuestos volátiles en un vino envejecido durante 18 meses en barrica de roble. De los resultados obtenidos se puede concluir que la mayoría de los compuestos extraídos de la madera alcanzaron su máxima concentración entre 10 y 12 meses de permanencia del vino en el barril. Los etil fenoles aumentaron su concentración hasta el final del período de maduración, lo que es negativo para la calidad del producto.

6.1. Introducción

La madera de roble ha sido utilizada tradicionalmente en el envejecimiento de bebidas alcohólicas debido a sus propiedades mecánicas (dureza, flexibilidad, impermeabilidad), y a los compuestos de ella extraíbles, que pueden producir cambios en la composición del producto. El roble utilizado en tonelería es roble blanco perteneciente al género *Quercus*, siendo la especie *Quercus alba* la predominante en América y las especies *Quercus robur* y *Quercus sessilis* las más extendidas en Europa (1). Su composición aproximadamente es de un 40 % de celulosa, un 25 % de lignina, un 25 % de hemicelulosa y un 10 % de otros compuestos (2).

El vino en contacto con la madera sufre importantes modificaciones. En primer lugar el aroma del vino evoluciona y se hace más complejo (3). La madera también cede al vino numerosas sustancias específicas formadas durante su tostado (4). Además, debido a que la madera es un material poroso, permite que el vino sufra simultáneamente procesos denominados "condiciones de baja oxidación" (5). Los principales compuestos extraíbles de la madera por el vino, son los compuestos furánicos, fenoles volátiles (aldehídos y alcoholes) y las oak lactonas. La extracción de dichos compuestos depende principalmente de la cantidad de sustancias inicialmente presentes en la madera, que a su vez son función del origen y especie de roble (6), del secado y tostado de la madera (7), del tiempo de contacto madera-vino y de la edad de la barrica (8).

El objetivo de este trabajo es estudiar la evolución de los compuestos extraídos de la madera de roble, así como de los ésteres, durante 18 meses de envejecimiento del vino en las barricas.

6.2. Material y métodos

Muestras y Vinificación. El vino tinto utilizado para este trabajo fue mezcla de Tempranillo(60 %), Cabernet Sauvignon (20 %) y Garnacha (20 %). Su elaboración se hizo en bodega según la forma tradicional de la Denominación de Origen Navarra. El vino fue envejecido durante 18 meses en barricas de roble nuevas (2 usos). El roble utilizado para la fabricación de las mismas fue francés, de la región de Allier. La madera fue secada durante 36 meses de forma natural y se le

sometió a tostado medio. Las muestras de vino fueron tomadas de tres barricas del mismo lote a los 8, 10, 12, 15 y 18 meses de envejecimiento.

Extracción y Análisis de los Compuestos Volátiles

por Cromatografía Gaseosa. Se siguió el método modificado de microextracción descrito por Ferreira et al. (9). Esta modificación consistió en la sustitución de Freón 113 por una mezcla de diclorometano-pentano (2:3, v/v). Los compuestos volátiles de cada muestra se extrajeron por duplicado.

Tabla 1

Evolución de las concentraciones (μg/L) de los compuestos furánicos, lactonas y ésteres durante el envejecimiento del vino en barricas de roble. Los resultados vienen dados por la media y desviación típica (n=6)

Meses	8	10	12	15	18
Compuestos Furánicos					
Furfural	110 ± 10	506 ± 13	771 ± 9	124 ± 3	81 ± 22
5-Metil Furfural	9.4 ± 0.5	15.3 ± 0.4	13.5 ± 3	7.1 ± 0.3	23.9 ± 0.1
5-Hidroximetil Furfural	0.03 ± 0.01	0.04 ± 0.00	0.03 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.030 ± 0.001
Furfuril Alcohol	1995 ± 44	914 ± 12	3714 ± 63	2356 ± 47	1086 ± 18
Lactonas					
Cis-Oak Lactona	80 ± 5	100 ± 1	79 ± 10	85 ± 7	119 ± 3
Trans-Oak Lactona	46 ± 5	73 ± 5	73 ± 12	60 ± 4	68 ± 3
γ-Nonalactona	3.5 ± 0.2	3 ± 1	2.6 ± 0.4	1.9 ± 0.2	3 ± 2
γ-Butirolactona	43605 ± 1829	48615 ± 1158	49930 ± 5070	63275 ± 8049	66729 ± 7283
Ésteres					
Butirato de Etilo	393 ± 11	475 ± 60	517 ± 11	521 ± 23	461 ± 17
Hexanoato de Etilo	199 ± 4	224 ± 14	206 ± 3	259 ± 46	200 ± 33
Octanoato de Etilo	258 ± 3	283 ± 4	246 ± 25	376 ± 73	195 ± 6
Decanoato de Etilo	12.1 ± 0.5	11.7 ± 0.4	9 ± 2	16 ± 2	12 ± 1
Lactato de Etilo	22689 ± 256	27890 ± 279	31198 ± 625	22948 ± 503	21155 ± 392

Para el análisis de los compuestos volátiles se utilizó un GC-MS de la marca Finnigan (San José, California, EE. UU.). La columna cromatográfica fue una DB-WAX (30 m x 0,25 mm d. i. y 0,25 μm de espesor de película) con fase estacionaria de polietilenglicol polymerizado y ligado. Las condiciones cromatográficas fueron: He como gas portador (40 cm/s); temperatura del inyector, 230°C; temperatura de la línea de transferencia, 240°C. Para cada extracto se llevaron a cabo dos análisis diferentes, uno para compuestos mayoritarios (lactato de etilo, 2-fenil etanol, 4-etil fenol y 4-etil guaiacol) con una temperatura inicial de 60°C durante 5 minutos, un gradiente de temperaturas de 7°C/min hasta alcanzar 240°C que se mantuvo durante 10 minutos (tiempo total = 40,7 min); la inyección se hizo en Split y la detección en Full Scan. Y otro para minoritarios (furfural, 5-metil furfural, 5-hidroximetil furfural, furfural alcohol, *cis*-oak lactona, *trans*-oak lactona, g-nonalactona, g-butirolactona, butirato de etilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo, decanoato de etilo, sirinaldehído, coniferaldehído, vainillina, acetovanillona, b-ionona, eugenol y guaiacol) con una temperatura inicial de 40°C durante 5 minutos, gradiente de 2°C/min hasta 150°C seguido por una rampa de 4°C/min hasta 240°C, mantenida durante 10 min (tiempo total = 92,5 min). La inyección se hizo en Splitless y la

detección en SIM. El volumen inyectado en todos los casos fue de 1 mL. Los patrones internos utilizados fueron 2-octanol y 3,4-dimetil fenol.

Para preparar las disoluciones patrón se utilizó vino sintético (3 g de ácido tartárico, 65 mL de etanol y agua destilada hasta 500 mL). Las concentraciones de los patrones estuvieron entre 1803,8 mg/L y 0,34 mg/L para los compuestos minoritarios y entre 31,1 mg/L y 1,52 mg/L para mayoritarios. El vino resultante se sometió al mismo proceso de extracción y análisis que las muestras.

Los resultados que aparecen en las Tablas 1 y 2 son la media aritmética de 6 análisis ya que se tomaron muestras de tres barricas y de cada una de ellas se realizaron dos extracciones de los compuestos volátiles.

6.3. Resultados y discusión

6.3.1. Evolución de los compuestos furánicos.

Estos compuestos, excepto el furfural alcohol, se forman durante el tostado de la madera por degradación de los carbohidratos (7). El furfural alcohol se forma por

reducción del furfural (11). En la Tabla 1 se muestra la evolución del furfural, 5-metil furfural, 5-hidroximetil furfural y furfural alcohol para los vinos envejecidos durante 18 meses. Furfural, 5-metil furfural y furfural alcohol alcanzaron su máxima concentración a los 12 meses de envejecimiento y después ésta disminuyó. 5-Hidroximetil furfural presentó concentraciones bajas y prácticamente constantes.

6.3.2. Evolución de las lactonas.

Los dos isómeros de la β -metil- γ -octalactona (*cis* y *trans*) se forman durante el tostado de la madera por deshidratación del ácido 3-metil-4-(3,4-dihidroxi-5-metoxibenzoiloxi)-octanoico (12). γ -Nonalactona está presente en la madera de roble (13) y γ -butirolactona se forma por deshidratación del ácido γ -hidroxibutírico durante el tostado de la madera (14) así como durante la fermentación alcohólica (15). En la Tabla 1 se presenta la evolución de *cis*-oak lactona, *trans*-oak lactona, γ -nonalactona y γ -butirolactona. A los 10 meses de permanencia del vino en las barricas la *cis*-oak lactona alcanzó concentraciones superiores a su umbral de percepción que es 92 mg/L (16). La concentración de *trans*-oak lactona apenas se modificó entre 10 y 18 meses de envejecimiento. γ -Nonalactona presentó concentraciones bajas y prácticamente constantes y γ -butirolactona alcanzó su máxima concentración a los 15 meses que posteriormente no se modificó.

6.3.3. Evolución de los ésteres.

Los ésteres etílicos establecen equilibrios de hidrólisis-esterificación durante el envejecimiento del vino en las barricas. En la Tabla 1 se presenta la evolución de butirato de etilo, hexanoato de etilo, octanoato de etilo, decanoato de etilo y lactato de etilo durante el envejecimiento del vino en barrica. Dichos ésteres apenas modificaron su concentración durante el en-

vejecimiento del vino con la excepción del lactato de etilo, cuya concentración fue aumentando hasta los 12 meses.

6.3.4. Evolución de los fenoles volátiles.

Los aldehídos fenólicos y la acetovanillona se forman en la degradación térmica de la lignina (13). β -Ionona está presente en la madera de roble. Los alcoholes fenólicos se forman por degradación térmica de la lignina a altas temperaturas, excepto 2-fenil etanol formado en la fermentación alcohólica (17) y eugenol presente en la madera antes de su tostado (18). En la Tabla 2 se muestra la evolución de los aldehídos fenólicos (siringaldehído, coniferaldehído y vainillina), acetovanillona, β -ionona y alcoholes fenólicos (eugenol, guaiacol, 2-fenil etanol, 4-etyl fenol y 4-etyl guaiacol). La concentración de singalaldehído aumentó hasta los 12 meses ; a los 18 meses presentó concentraciones similares a las alcanzadas después de un año de envejecimiento. El coniferaldehído presentó su máxima concentración a los 10 meses, posteriormente disminuyó hasta el final del envejecimiento. La concentración máxima de vainillina se alcanzó a los 12 meses; a los 18 meses su concentración fue similar a la anterior. β -Ionona alcanzó su máxima concentración a los 10 meses, posteriormente disminuyó de tal forma que al final de la maduración el vino presentó concentraciones bajas. Eugenol presentó concentraciones similares durante todo el envejecimiento. Guaiacol alcanzó la máxima concentración a los 12 meses, y posteriormente permaneció constante. 2-Fenil etanol alcanzó su máxima concentración al final del envejecimiento. Las concentraciones de 4-etyl fenol y 4-etyl guaiacol aumentaron durante el proceso de envejecimiento; al final de dicho proceso los dos compuestos se encontraron por encima de la concentración que se considera límite para que no influyan de manera negativa en la calidad de los vinos (16).

Tabla 2

Evolución de las concentraciones (μ g/L) de los fenoles volátiles durante el envejecimiento del vino en barricas de roble. Los resultados vienen dados por la media y desviación típica (n=6)

Meses	8	10	12	15	18
Siringaldehido	70 \pm 12	125 \pm 14	312 \pm 32	247 \pm 64	340 \pm 34
Coniferaldehido	39 \pm 3	79 \pm 7	40 \pm 4	39 \pm 7	34 \pm 1
Vanillina	65 \pm 10	65 \pm 2	89 \pm 15	59 \pm 6	86 \pm 3
Acetovanillona	140 \pm 15	157 \pm 7	114 \pm 25	104 \pm 21	117 \pm 7
β -Ionona	0.18 \pm 0.02	0.28 \pm 0.06	0.16 \pm 0.01	0.21 \pm 0.01	0.16 \pm 0.02
Eugenol	21 \pm 2	21.68 \pm 0.04	20 \pm 1	20.25 \pm 0.08	21 \pm 1
Guaiacol	6 \pm 1	7.5 \pm 0.2	8.8 \pm 0.5	8 \pm 1	8 \pm 1
2-Fenil etanol	1919 \pm 85	2243 \pm 75	2051 \pm 39	1900 \pm 52	2572 \pm 193
4-Etil fenol	898 \pm 57	825 \pm 2	656 \pm 2	915 \pm 7	1064 \pm 66
4-Etil guaiacol	111 \pm 6	108 \pm 2	87 \pm 1	116 \pm 1	140 \pm 9

6.4. Conclusiones

La mayoría de los compuestos extraídos de la madera (compuestos furánicos, fenoles volátiles, lactonas) alcanzaron su máxima concentración entre los 10 y los 12 meses de envejecimiento. La concentración de

los etil fenoles aumentó hasta los 18 meses, lo que es negativo para la calidad del vino. La concentración de los ésteres apenas se modificó durante el envejecimiento, excepto el lactato de etilo cuya concentración aumentó hasta los 12 meses de maduración del vino en las barricas.



Bibliografía

- 1. Singleton, V. L.** *Am. J. Enol. Vitic.* 46, 98-115. **1995.**
- 2. Masson, G., Puech, J. L. y Moutounet, M.** *Bull. O. I.* V. 785-786, 634-657. **1996.**
- 3. Boidron, J. N., Chatonnet, P. y Pons, M.** *Connaiss. Vigne Vin.* 22, 275-294. **1988.**
- 4. Vivas, N., Glories, Y. y Francois, J.** *Rev. Oenol.* 17, 17-21. **1991.**
- 5. Vivas, N. y Glories, Y.** *Rev. Fr. Oenol.* 33, 33-38. **1993.**
- 6. Miller, D. P., Howell, G. S., Michaelis, C. S. y Dickmann, D. J.** *Am. J. Enol. Vitic.* 43, 333-338. **1992.**
- 7. Chatonnet, P., Boidron, J. N. y Pons, M.** *Connaiss. Vigne Vin.* 23, 223-250. **1989.**
- 8. Chatonnet, P.** *Tesis (Universidad de Burdeos II).* 1991.
- 9. Ferreira, V., Sharman, M., Cacho, J. F. y Dennis, J.** *J. Chromatogr. A.* 731, 247-259. **1996.**
- 10. Office International de la Vigne et du Vin.** *Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins et des Moûts.* **1990.**
- 11. Chatonnet, P., Dubourdieu, D. y Boidron, J. N.** *Sci. Aliments.* 12, 665-686. **1992.**
- 12. Otsuka, K., Sato, K. y Yamashita, T. J.** *Ferment. Technol.* 58, 395-398. **1980.**
- 13. Nishimura, K., Ohnishi, M., Masuda, M., Koga, K. y Matsuyama, R.** *Flavour of Destilled Beverages.* pp. 241-255. **1983.**
- 14. Maga, J. A.** *Food Reviews Int.* 3, 139-183. **1987.**
- 15. Muller, C. J., Kepner, R. E. y Webb, A. D.** *Am. J. Enol. Vitic.* 24, 5-9. **1973.**
- 16. Chatonnet, P., Dubourdieu, D., Boidron, J. N. y Pons, M. J.** *Sci. Food Agric.* 60, 165-178. **1992.**
- 17. Towey, J. P. y Waterhouse, A. L.** *Am. J. Enol. Vitic.* 47, 163-172. **1996.**
- 18. Sefton, M. A., Spillman, P. J., Pocock, K. F., Francis, I. L. y Williams, P. J.** *Aust. Grapegrower & Winemaker.* 355, 17-25. **1993.**

III.7. Compuestos aromáticos extraíbles de la madera. Evolución durante la maduración en barrica y el envejecimiento en botella

95	7.1. Introducción
95	7.2. Material y métodos
96	7.3. Resultados y discusión
97	Bibliografía

L.J. PÉREZ-PRIETO, A.B. BAUTISTA-ORTÍN,
A. MARTÍNEZ-CUTILLAS, J.M. LÓPEZ-ROCA, E. GÓMEZ-PLAZA

Departamento de Tecnología de Alimentos, Nutrición y Bromatología. Facultad de Veterinaria, Universidad de Murcia

Original publicado en
"La Semana Vitivinícola",
Nº 3.126 (08/07/06)

Se ha estudiado la evolución de vainillina, guayacol, furfural y *cis*- β -metil- γ -octalactona aportados por la madera a un vino tinto de la variedad Monastrell tras seis meses en barrica de distinto volumen y origen y posterior envejecimiento en botella de un año. Las principales diferencias se centran en la velocidad de extracción. El ambiente reductor de la botella provoca un cambio más lento del perfil aromático, disminuyendo la concentración de alguno de los compuestos extraídos bien por degradación o bien por transformación a otros productos.

7.1. Introducción

La crianza en barrica aporta nuevos aromas debido a la extracción de compuestos aromáticos procedentes de la madera, generados, principalmente, durante el tostado de las duelas en el proceso de fabricación de las barricas. La continuación del periodo de envejecimiento en barrica con un tiempo en botella es fundamental para que el vino mejore sus características organolépticas, adquiriendo un aroma más fino y un paladar más redondo y equilibrado, en el que disminuya la intensidad de la madera y la astringencia de los vinos.

Entre los compuestos cedidos por la barrica destacan por su papel organoléptico la vainillina y el isómero *cis* de la β -metil- γ -octalactona. En las barricas de roble, la vainillina es, principalmente, un producto de degradación de la lignina durante el tostado del roble¹. También durante el tostado aparece el furfural, por degradación de la hemicelulosa y el guayacol, un compuesto fenólico que se forma por la pirólisis de la lignina. Por su parte, las lactonas del roble ya existen en la madera fresca pero aumenta su concentración por pirólisis de los lípidos de la madera⁴. En este trabajo se ha estudiado la evolución de estos compuestos en un vino tinto de la variedad Monastrell.

7.2. Material y métodos

El vino tinto de partida pertenece a la variedad Monastrell procedente de la D.O. Jumilla, sometido durante seis meses a un periodo de maduración en barricas nuevas de tres volúmenes diferentes (220, 500 y 1000 litros), fabricadas por la misma tonería con roble francés y roble americano, y posterior envejecimiento en botella de un año. El análisis de los compuestos aromáticos se ha llevado a cabo utilizando sus análogos marcados isotópicamente y cromatografía de ma-

sas-спектrometría de masas en modo SIM (Selective Ion Monitoring) según el método descrito por Pollnitz y Spillman^{1,2,3}. A 5 ml de vino sintético se le añaden 100 p.i.L de una solución de concentración conocida de [2H3]-guayacol (5 µg/mL), [2H3]-4-metilguayacol (5 µg/mL), [2H4]-*cis*-b-metil-g-octalactona (19 µg/mL), [2H4]-*trans*-b-metil-g-octalactona (33.6 µg/mL) y [2H3]-vainillina (25 µg/mL). La mezcla se agita y se añade 2 mL de pentano-eter etílico (2:1) y se vuelve a agitar. Una porción de la capa orgánica se recoge y se pone en un vial para su análisis cromatográfico.

Los extractos se analizan en un sistema de cromatografía de gases-спектrometría de masas Thermoquest Tracer-MS. El sistema está equipado con una columna Carbowax 20M (30 m x 0.25 mm). La temperatura del horno está programada a 90°C y se incrementa hasta 240°C a 10°C/min. El inyector está a 250°C y la línea de transferencia a 280°C. El volumen de muestra inyectada es de 2 µL. El flujo se mantiene a 1.1 mL/min y la válvula de división de flujo (30:1) se abre después de 30 segundos.

7.3. Resultados y discusión

Las Figuras 1, 2, 3 y 4 representan la evolución en la extracción de *cis*-b-metil-g-octalactona, vainillina,

guayacol y furfural por el vino dependiendo de las características de las barricas utilizadas. La velocidad de extracción de vainillina y, sobre todo, *cis*-b-metil-g-octalactona es mayor cuanto más pequeño es el tamaño de la barrica ya que a menor volumen, mayor es la superficie de madera en contacto con el vino y, por consiguiente, se intensifican los fenómenos de extracción de compuestos procedentes de la madera. El incremento en la concentración de ambos compuestos se produce hasta el final de la estancia en barrica (Figura-1). Durante el envejecimiento en botella, mientras que la cantidad de *cis*-lactona se mantiene estable, la concentración de vainillina desciende ligeramente, posiblemente debido a fenómenos de transformación en otros compuestos. Importante es también el nivel de concentración del isómero *cis* de la [3-metil-g-octalactona alcanzado por las barricas nuevas de roble americano (*Quercus alba*) siendo estas barricas más aromáticas que las de madera de roble europeo (*Quercus petraea*).

La velocidad de extracción de furfural es muy elevada los primeros 45 días del periodo de maduración en barrica nueva, sobre todo en los volúmenes más pequeños, los correspondientes a 220 litros. No obstante, en los 45 días siguientes hasta completar un periodo de maduración de 90 días, se produce una fuerte

Figura 1 y 2
Evolución de *cis*-lactona y vainillina en barrica y en botella

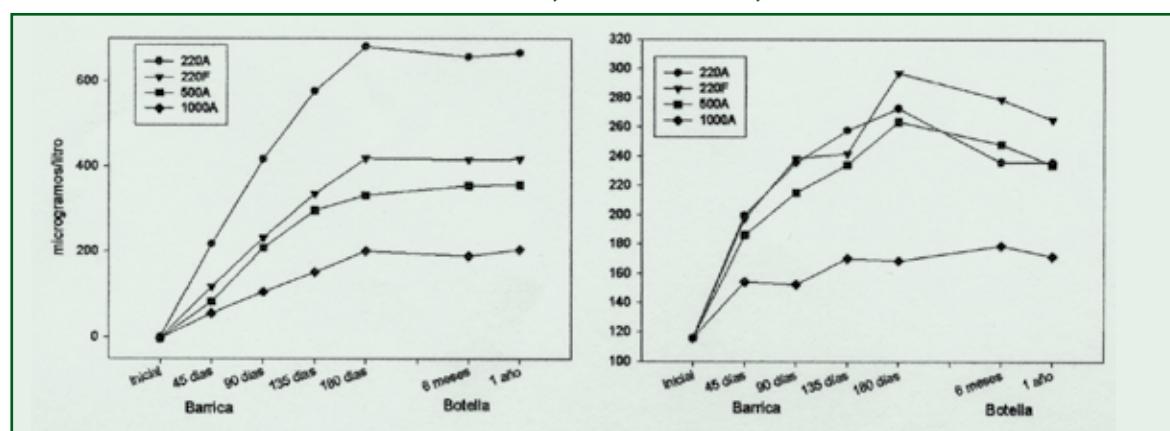
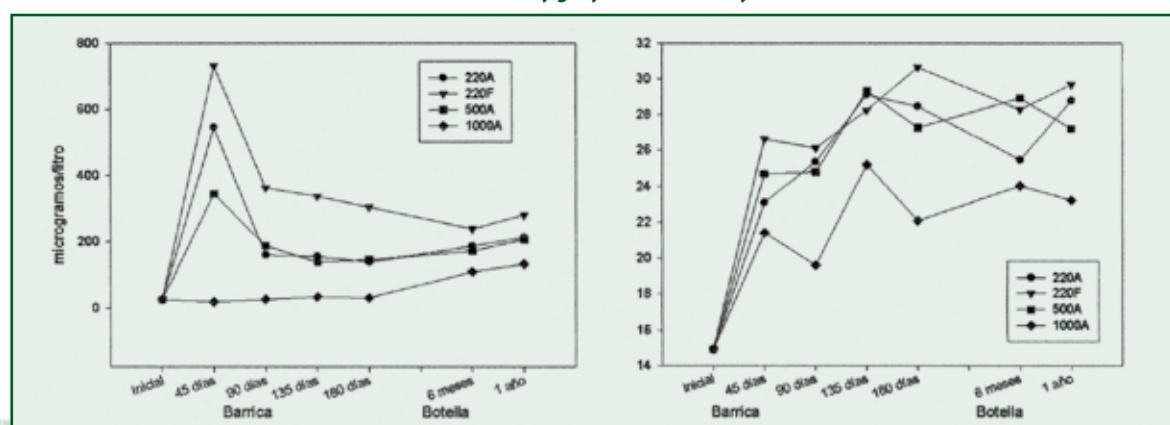


Figura 3 y 4
Evolución de furfural y guayacol en barrica y en botella



caída en la concentración de furfural, que se ha demostrado que corresponde con un fuerte incremento en la concentración de furfural alcohol, producto de transformación del furfural, pero mucho menos aromático que éste.

El guayacol se forma de manera casi exclusiva durante el proceso de tostado de la madera, por degradación de la lignina. La cantidad total extraída de guayacol es bastante baja en los vinos objeto de estudio. Su concentración estuvo todo el tiempo por debajo de su umbral de percepción, pero no hay que olvidar que los constituyentes del roble pueden influenciar el aroma de los vinos a pesar de encontrarse a concentraciones inferiores a su umbral de detección en soluciones simples, ya que en el vino se pueden dar reacciones aditivas, sinérgicas o supresivas con otros compuestos.

Por tanto, se puede observar que cuando las barricas utilizadas son nuevas y, a igualdad de otras caracte-

rísticas como origen de la madera y grado de tostado interno, los vinos madurados en las barricas de menor volumen (220 litros) son los que alcanzan una concentración superior en los compuestos aromáticos extraíbles de la madera, siendo las diferencias más significativas en la concentración de *cis*-β-metil-γ-octalactona. Cuanto menor sea la capacidad de la barrica, mayor es la superficie de madera por unidad de volumen de vino y, por tanto, se intensifican los fenómenos de transferencia de sustancias.

Por otro lado, las diferencias entre robles de distinto origen geográfico se deben principalmente a que pertenecen a géneros distintos de la misma especie, lo que supone que su anatomía y su composición físico-química son distintas y distinto es su comportamiento con respecto al vino. Los vinos madurados en barricas de roble americano presentan concentraciones de *cis*-β-metil-γ-octalactona muy superiores a las encontradas en vinos madurados en barricas de roble francés.

Bibliografía

- (1) Spillman,P. J. ; Pollnitz,A.P.; Liacopoulos,D. ; Skouroumounis,G.K.; Sefton,M. A. Accumulation of vanillin during barrel-aging of white, red and model wines. *J.Agric.Food Chem.* **1997**, 45, 2584-2589.
- (2) Pollnitz,A.P.; Jones,G.P.; Sefton,M.A. Determination of oak lactones in barrel-aged wines and in oak extracts by stable isotope dilution analysis. *Journal of Chromatography A* **1999**, 857, 239-246.
- (3) Pollnitz,A.P. The analysis of volatile wine components derived from oak products during winemaking and storage, Ph.D. Thesis. University of Adelaide, Australia; **2000**.
- (4) Garde Cerdán,T.; Rodríguez Mozaz,S.; Ancín Azpilicueta,C. Volatile composition of aged wine in used barrels of french oak and of american oak. *Food Research International* **2002**, 35, 603-610.

III.8. La madera en el envejecimiento de vinos

- | | |
|------------|--|
| 99 | 8.1. Introducción |
| 100 | 8.2. Composición química de la madera de roble |
| 101 | 8.3. La madera en tonelería |

Brígida FERNÁNDEZ DE SIMÓN

Centro de Investigación Forestal. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria (INIA). Madrid

*Original publicado en
VITICULTURA/ENOLOGÍA
Profesional Nº92
mayo/junio 2004*

Cuando se ve la palabra vino en el título de una conferencia, una exposición, un libro, etc., uno siempre piensa en el producto final, y en el placer que supone su degustación. Sin embargo, hasta llegar a ese momento, son muchos los pasos que hay que dar y las etapas que hay que superar. Hoy me voy a referir a una de ellas, como es el proceso de crianza o envejecimiento, y más específicamente al papel que juega la madera en este proceso.

8.1. Introducción

El uso de recipientes de madera como envases de vino se conoce desde tiempos remotos (S. II a. C.), aunque su uso se generalizó a partir del S. XVI para el transporte marítimo al Nuevo Continente. De este modo se pudo conocer que los vinos se clarificaban mejor y se conservaban durante más tiempo cuando permanecían en recipientes de madera, aunque no de forma indefinida, porque terminaban avinagrándose. Esto se solucionó poniendo el vino en botellas, al cabo de cierto tiempo de estancia en la barrica. Así se integró en el "arte y manera de hacer el vino", una etapa de estancia en toneles o barricas de madera, que con el tiempo se denominó crianza.

Pero en el proceso de crianza de un vino, la madera de la barrica es más que un mero recipiente, ya que el vino es un sistema complejo capaz de experimentar cambios muy diferentes durante su envejecimiento oxidativo en barricas de madera, y la influencia que estas alteraciones tienen en la calidad y valor económico del vino es extraordinaria. Estos cambios pueden atribuirse a fenómenos de evaporación, extracción, oxidación y otras muchas reacciones, que se ven favorecidas por el aumento de la superficie de contacto líquido-sólido.

En este proceso, las propiedades estructurales de la madera son decisivas. La madera para fabricación de barricas debe cumplir una serie de características físico-mecánicas como baja porosidad y permeabilidad, tamaño del anillo y densidad adecuados, alta resistencia mecánica, facilidad al hendidido, alta durabilidad, etc., que permitan la obtención de las duelas, la construcción de la barrica, el equilibrio entre los fenómenos de difusión gaseosa y permeabilidad a los líquidos, que condicionan las pérdidas de vino y la "mojabilidad" (capacidad de absorción de líquidos) de la madera, y los procesos de oxidación del vino, que tienen lugar durante la crianza.

Así, durante este tiempo en que el vino se encuentra en la barrica, se produce una penetración lenta y continua de oxígeno en el vino, mediante fenómenos de microdifusión gaseosa a través de las duelas, o también procedente del espacio de cabeza de la barrica, lo que favorece procesos de oxidación suave en los que están implicados especialmente compuestos fenólicos, tanto los propios del vino (antocianos, otros flavonoides y ésteres tartáricos de los ácidos hidroxicinámicos) como los aportados por la madera (elagitaninos y derivados de la lignina), siendo los principales sustratos de oxidación los ortodifenoles. Una de las consecuencias principales de estas reacciones son las modificaciones cromáticas asociadas esencialmente a la formación de pigmentos amarillo-anaranjados que producen un aumento de la componente amarilla y pérdida de rojo.

Por otra parte, la oxidación acelera las reacciones de condensación y polimerización de diversos componentes del vino, como pueden ser:

- condensación de los taninos entre sí y con los antocianos directamente, que dan lugar a pigmentos amarillo-anaranjados;
- las mismas condensaciones, pero actuando el acetaldehído como puente de unión. Estas reacciones son más rápidas que las anteriores y proporcionan compuestos rojo-anaranjados o amarillo-anaranjados, que son más estables y que ayudan a mantener la intensidad de color de los vinos;
- condensación de antocianos y/o taninos con acetaldehído, ácido pirúvico o ácido glicoxílico. Estos compuestos se han denominado "nuevos pigmentos" y mientras que unos presentan un claro color rojo-anaranjado, otros desplazan el máximo de absorción hacia tonalidades violetas, manteniendo altos valores de la intensidad cromática del vino y durante más tiempo, ya que son mucho más estables a cambios de pH y sulfuroso entre otros factores.

Por tanto, diferencias en la porosidad, permeabilidad, y otras propiedades físicas de la madera, provocan diferencias en el potencial redox que se genera en el vino durante el envejecimiento y, por tanto, provocarán diferencias en la intensidad con que se produzcan

estas reacciones. Por otra parte, esto pone de manifiesto que sólo vinos bien estructurados, con una carga fenólica alta y bien estructurada (buena relación antociano/tanino), serán capaces de dar caldos de calidad después de su estancia en barrica. Si el vino no está bien estructurado, su color cae rápidamente y se oxida fuertemente, marcando su inaptitud para la crianza.

8.2. Composición química de la madera de roble

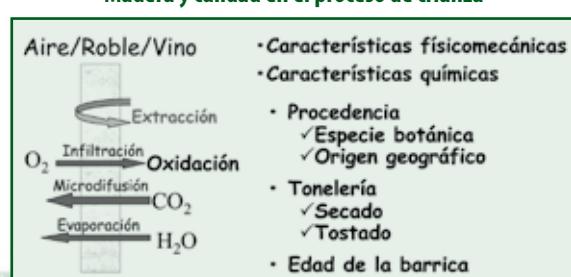
Otro elemento determinante, además de las propiedades estructurales, es la composición química de la madera, ya que puede condicionar de forma decisiva su calidad enológica. Está formada por 40–50% de celulosa, 20–35% de hemicelulosas y 25–35% de lignina, que le aportan características físico-mecánicas tales como resistencia a la tracción y a la compresión. Además, contiene compuestos extraíbles que contribuyen a propiedades de la madera como color, olor, sabor y resistencia a la descomposición. Durante el periodo de contacto entre la madera y el vino, tiene lugar una extracción y disolución de los componentes de la madera solubles en el vino, que le comunican aromas y sabores característicos de calidad. Estos compuestos son:

- polifenoles de bajo peso molecular
- lignanos
- taninos, taninos hidrolizables (que pueden llegar a constituir hasta un 10% de la masa seca del duramen) y taninos condensados (que se encuentran en concentraciones muy bajas en la mayoría de las especies de roble), y
- compuestos aromáticos.

Podemos citar por ejemplo los elagitaninos, que actúan como antioxidantes, ya que consumen parte del oxígeno disuelto y aceleran la condensación de antocianos y taninos con acetaldehído, dando lugar al incremento de los tonos azules y previniendo el desarrollo de los amarillos. Este poder antioxidante está ligado a su estructura molecular, por lo que pueden regular las reacciones de oxidación de los vinos, provocando una lenta evolución de la estructura de sus compuestos fenólicos.



Figura 1
Madera y calidad en el proceso de crianza



Estas modificaciones de la composición fenólica del vino durante su crianza en madera llevan consigo, además de los cambios cromáticos, una pérdida de la dureza en el paladar, la astringencia acusada y la sensación de amargor, transformándose en sensaciones gratas de suavidad, nobleza, equilibrio y redondez. Esta disminución en la percepción de aspereza se debe entre otras causas a la polimerización de los taninos, que se hacen insolubles y precipitan cuando el grado de polimerización es muy elevado.

Por otra parte, algunas características del aroma y "flavour" de los vinos han sido especialmente asociadas al proceso de conservación y crianza (aromas terciarios o postfermentativos). Se han identificado más de 200 compuestos volátiles extraídos de la madera de roble que comunican mayor complejidad aromática al vino (notas de vainilla, clavo, coco, torrefacción, cuero, especias, pan tostado, etc.). Se pueden destacar:

- los isómeros *cis* y *trans* de la β - metil- γ -octolactona, conocida como whisky lactona, que se consideran indicadores de vinos envejecidos en roble. Tienen diferentes implicaciones aromáticas. Mientras el isómero *cis* comunica al vino notas a tostado, madera, coco, o vainilla y tiene un umbral de detección bajísimo (25 $\mu\text{g/L}$), el isómero *trans* comunica notas desagradables a sudor o farmacéutico, pero tiene un umbral de detección muy alto. Estos compuestos o bien son aportados por la madera o se producen en el vino por hidrólisis química de su precursor extraído de la madera;
- furfural y sus derivados, que comunican aromas a tostado, almendras tostadas y caramelo, presentes en altas concentraciones en vinos envejecidos en barricas;
- aldehídos fenólicos, como siringaldehído y vainillina, sobre la cual se ha observado un efecto sinérgico por parte de las whisky lactonas, y que confieren al vino el aroma de vainilla;
- fenoles volátiles como eugenol, guayacol, etil- y vinil- fenoles, algunos de ellos presentes también en pequeñas concentraciones en vinos jóvenes, pero que en general se extraen de la madera du-

rante la crianza y contribuyen a reforzar notas determinadas en el aroma de los vinos envejecidos. El eugenol es muy aromático (umbral 15 $\mu\text{g/L}$), y comunica aroma a clavo, especiado; el guayacol contribuye a reforzar notas a ahumado.

Como hemos visto hasta ahora, el conjunto de fenómenos implicados en la interacción vino/roble/aire van a depender, además de las características del vino, el proceso de elaboración y las condiciones ambientales de la bodega, de las propiedades estructurales y de las características químicas de la madera. Así, un mismo vino, envejecido en barricas de diferentes maderas, puede alcanzar características cromáticas dispares, que se asocian tanto a la diferente capacidad de cesión de compuestos de la madera, como al distintivo potencial redox. La cantidad de nuevos pigmentos depende del tipo de madera de la barrica.

Estas características físicas y químicas de la madera pueden presentar grandes variaciones de una barrica a otra, ya sea por la procedencia de la madera (especie botánica, origen geográfico), por la tonelería que las ha fabricado, lo que estará más relacionado con las prácticas aplicadas en la elaboración de la barrica, como son los procesos de secado y tostado de la madera, o por la edad de la barrica.

8.3. La madera en tonelería

Son pocas las especies de árboles que tienen una madera con las características físicas y químicas adecuadas a la fabricación de barricas, y sólo los robles las cumplen en su integridad, aunque tradicionalmente también se ha usado para este fin la madera de castaño. Las especies de roble clásicamente consideradas en la industria de la tonelería, pertenecen en su mayoría al grupo de robles blancos, y son *Quercus robur* L. y *Q. petraea* Liebl. procedentes de los bosques de Francia y del este de Europa, y *Q. alba* L. de la costa este de los Estados Unidos.

Los árboles seleccionados para obtención de duelas deben ser de fuste recto, de al menos 35–50 cm de diámetro, que presenten ausencia de nudos, heridas, pudriciones o coloraciones anormales, y con una fibra recta y paralela al eje. Una vez abatido el árbol, se obtienen unas trozas de longitud adecuada y se procede al corte para la obtención de las duelas. Pueden utilizarse dos sistemas de corte: el aserrado y el hendido. La elección de un sistema u otro depende de los caracteres anatómicos de la madera. El aserrado, con el que se obtiene un mayor rendimiento, sólo puede utilizarse en la madera de roble americano, por su gran densidad y baja porosidad y permeabilidad. Por el contrario, la densidad, porosidad y permeabilidad del roble europeo no permiten asegurar la estanqueidad de la barrica por este procedimiento de corte, y hacen necesario el corte de la madera en paralelo a las fibras. Esto ya provoca una primera diferencia entre



2.- Secado de la madera al aire libre.

roble europeo y americano, ya que la accesibilidad del vino a los compuestos extraíbles de la madera es mayor en la madera aserrada. Además, lleva consigo una importante diferencia en el rendimiento (m³ de duela respecto al m³ en rollo), que implica una importante diferencia en el precio, y que puede explicar en parte el masivo uso de barricas de roble americano en determinadas zonas vinícolas españolas.

El grosor de las duelas suele estar entre 22 y 30 mm. A mayor espesor, mayor será la resistencia de la barrica y mayor dificultad habrá para la difusión gaseosa y las pérdidas por filtración.

Antes de fabricar las barricas con esas duelas, tienen que pasar por una etapa de secado. El secado idóneo es el que se realiza de modo natural a la intemperie a lo largo de dos o tres años. En este tiempo se produce una contracción de las fibras y se reduce la humedad desde el 35–60% hasta un valor medio del 15%, según la zona geográfica en que se realice. Al estar la madera al aire libre, ésta pasa por fases de deshidratación, fases de rehumectación de los primeros milímetros de la madera y fases en las que la madera tiene una hidrometría constante. Esta lentitud permite disminuir la aparición de fisuras en las duelas.

Sin embargo, en tonelería el secado natural, además de una etapa de deshidratación de la madera, es una etapa de curado, lenta y compleja, comparable a la maduración de la uva. Se pasa de una madera verde y agresiva, a una madera seca y aromática, en la que los elementos solubles son más suaves y más agradables. Esto se debe a una serie de reacciones bioquímicas que se ven influidas por mecanismos físicos asociados a la pluviosidad, las radiaciones ultravioleta y las variaciones de temperatura (amplitudes térmicas). Por ejemplo, la pérdida de amargor y astringencia podría estar directamente ligada a la disminución del contenido en polifenoles hidrosolubles, especialmente elagitaninos, por efecto de las lluvias, por procesos de degradación hidrolítica oxidativa, o por insolu-

bilización después de su polimerización. Al mismo tiempo, en la superficie y en los primeros milímetros de las duelas se desarrolla una serie de hongos, que producen una liberación de la glucosa por la destrucción de determinadas estructuras fenólicas, con la consiguiente modificación de las propiedades organolépticas, como es la disminución de la astringencia y del sabor amargo. Esta actividad fúngica, junto a las reacciones bioquímicas que se producen asociadas a los mecanismos físicos, también influye en la composición de volátiles y fenoles de bajo peso molecular de la madera, compuestos que contribuyen en gran medida a su potencial aromático.

Una vez que están las duelas secas se procede a la última fase, en la que el tostado tiene una gran influencia en la composición química final de la madera. Se realiza para la formación de la barrica y el ensamblaje de las duelas que la constituyen sin que se produzcan roturas o fisuras. La lignina, responsable de las propiedades plásticas de la madera, es fácilmente termomoldeable, pero el calentamiento por sí solo no es suficiente para afectar a la celulosa y hemicelulosa, constituyentes también de la madera, por lo que durante la primera etapa del proceso se debe aplicar conjuntamente calor y humedad. Se realiza después un segundo calentamiento sin humedad, que llega a quemar la madera, para favorecer la degradación térmica de la capa superficial, que es la que luego estará en contacto con el vino.

Durante el proceso de tostado tiene lugar una variedad de reacciones de hidrotermólisis y pirólisis, que provocan la degradación de la lignina, polisacáridos, polifenoles y lípidos, dando lugar a la aparición de otros compuestos. En particular, la termodegradación de la lignina conduce principalmente a la formación de fenoles volátiles y aldehídos fenólicos, la de polímeros glicosídicos a derivados del furfural, y la de lípidos a lactonas, compuestos con una contribución reconocida en las propiedades sensoriales de los vinos de crianza.

Se debe tener en cuenta que la calidad y la cantidad de las sustancias potencialmente extraíbles de la barrica van a depender de las condiciones e intensidad del secado y el tostado, pero también de la respuesta de cada madera frente a unas mismas condiciones e intensidades de secado y tostado ya que las características específicas de cada madera condicionan la acción de la temperatura y el agua en su superficie, lo que está en relación principalmente con el sistema de corte de las duelas, relacionado a su vez con la especie.

Recordando lo dicho hasta ahora, las diferencias que se producen de una barrica a otra, se deben a la procedencia de la madera, a las prácticas aplicadas por la tonelería y a la edad de la barrica. Puesto que la cantidad de compuestos extraíbles de la madera por el

Figura 2
Corte de las duelas: hendido o aserrado



vino es finita, el rango de extracción y la cantidad de compuestos extraídos disminuye con el uso de la barrica durante años sucesivos. Además se produce una colmatación progresiva de la pared y una disminución simultánea del oxígeno disuelto y el potencial de oxidorreducción. Como además el vino va impregnando la madera, si el mantenimiento no es el adecuado puede desarrollarse una serie de microorganismos, que pueden producir cantidades sensorialmente significativas de etil fenoles, que tienen un desagradable aroma a medicina y animal. Por estas razones se considera que una barrica no puede tener una vida útil superior a 4-5 años. Así, por ejemplo, los elagitaninos se liberan gradualmente y, al cabo de los 3 años, son muy pocos ya los que pueden ser aportados. Los compuestos aromáticos se comportan de modo diferente según provengan de la madera o del tostado. Los provenientes de la madera se liberan regularmente y pueden participar en el aroma de los vinos durante 3-4 años. Por el contrario, los aromas del tostado se liberan rápidamente durante el primer año.

En España, tradicionalmente, se han utilizado las mismas barricas durante gran número de años. Sin embargo, las tendencias de los últimos años en las prácticas enológicas han supuesto un cambio gradual de los hábitos en la crianza de los vinos, de tal forma que la crianza en barricas nuevas ha ido sustituyendo a la utilización generalizada de barricas viejas. De hecho, la mayor parte de las bodegas españolas disponen de un gran número de barricas nuevas de roble para la crianza de vinos, y, en los últimos años, también para la fermentación de vinos blancos. Ello ha supuesto para el sector bodeguero una necesidad de continua renovación e inversión en barricas de roble para mantener el nivel de calidad.

Por ejemplo, en la D.O.Ca. Rioja, el número de barricas existentes puede cifrarse aproximadamente en más de 1.000.000 y el volumen de vinos tintos de "crianza, reserva y gran reserva" comercializados durante el año 2002 supuso el 51,6% del total, con 116,25 millones de litros. En la D.O. Ribera de Duero se concedió la contraetiqueta en 2002 a un total de 12.885.165 botellas de vinos de crianza, reserva y gran reserva, lo que supuso el 37,75% del total, con un incremento del 146% de las ventas de vino de crianza, respecto a 2001. Estos datos ponen de manifiesto la importancia de la barrica de roble en las zonas vinícolas. Incluso en zonas vinícolas con poca tradición de utilización de crianza en roble, se están elaborando estos vinos de una manera generalizada en los últimos años.

Como he dicho anteriormente, en España se han utilizado tradicionalmente barricas de roble americano en todas las zonas vinícolas. La tendencia de utilización de barricas nuevas ha ido ligada en parte al aumento en el uso de barrica de roble francés. Como consecuencia de la generalización de este fenómeno, se ha detectado en Francia un desequilibrio entre la madera

de roble disponible y el número de barricas fabricadas. Así, el suministro anual de madera de roble de buena calidad es constante y se sitúa en los 460.000 m³/año entre 1994 y 1997, según la *Oficina Nacional de Bosques* (ONF). En ese mismo periodo de tiempo, la producción de barricas se ha doblado, aumentando la exportación de barricas en un 100%.

La diferencia puede ser explicada por un aumento importante de importación de madera, especialmente de Europa del Este ya que, ante el aumento de la demanda, se ha puesto en el mercado de la madera para duelas, otras de diferentes procedencias europeas (Hungría, Polonia, Rusia, Rumanía, etc.), aunque la madera de los bosques franceses sigue siendo por el momento la más valorada (datos de encuestas). Dentro del mercado europeo, por su fuerte hibridación, no es fácil distinguir entre *Q. robur* y *Q. petraea*, de modo que en la práctica se distingue la zona de procedencia y no la especie. Conviene recordar que, de los apreciados robles franceses, el denominado roble Limousin corresponde a una población casi pura de *Q. robur* el Allier a una de *Q. petraea*.

Conocida la necesidad de nuevas fuentes de suministro de madera de calidad para duelas, se ha contemplado la utilización del roble español como una posible alternativa al roble francés. Esto supondría un incremento del valor de nuestros robledales, permitiendo una mejora en el cuidado y manejo de las masas ya existentes y la posibilidad de nuevas repoblaciones que contribuirán al desarrollo de zonas rurales determinadas y la conservación de las actuales zonas suministradoras. Esto puede ser factible, ya que por tratarse de la misma especie botánica (*Q. robur* y *Q. petraea*) las diferencias vendrían marcadas únicamente por el origen geográfico y tratamientos selvícolas.

En España, según el último *Inventario Forestal* (1999) disponemos de una superficie de bosques de robles de 99.550,70 ha, incluyéndose en estos datos sin distinción el conjunto de *Q. robur* y *Q. petraea*. Estas masas forestales se localizan principalmente en el norte y nordeste de la Península. Además de estas dos especies, hay otra especie de *Quercus*, *Quercus pyrenaica* Wild., conocido como rebollo, que es autóctona de la península ibérica, y que está mucho más extendido, evaluándose su masa forestal arbolada en 263.472,66 ha, distribuidas en la mayor parte de las comunidades, pero sobre todo en la Comunidad de Castilla y León, donde se encuentran más del 50% de los pies inventariados. También podemos citar a *Q. faginea* L. que se distribuye en 51.925,24 ha en toda la península. Los árboles de esta especie, conocidos comúnmente como quejigo, presentan en la mayor parte de los casos un porte arbustivo, ya que el 72% de los pies inventariados tienen un diámetro de entre 10 y 15 cm.

Para conocer los factores de calidad del roble español para su uso en tonelería, en el Centro de Investi-

gación Forestal del *Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria* (INIA) iniciamos, en el año 1993, una línea de investigación sobre la caracterización química del roble español, comparándolo con las características químicas del roble francés y americano. En un primer momento se realizó esta caracterización química de la madera verde de duramen y, a continuación se estudió su evolución durante el proceso de fabricación de las barricas, tanto durante el secado o maduración, como durante el tostado, y las diferentes intensidades del tostado. Como continuación de estos trabajos, nos planteamos conocer cuál era el comportamiento de la madera de origen español durante el envejecimiento de un vino de Rioja, en comparación con la madera de roble francés y americano.

Con este estudio comprobamos que la madera de robles de origen español, francés y americano es cuantitativamente idéntica tanto en verde como a lo largo del procesado, presentando sin embargo diferencias cuantitativas relacionadas con la especie botánica, el origen geográfico, el sistema de corte de las duelas o la disposición de las fibras. Las diferencias fueron menores entre el roble español y el roble francés.

Además, los vinos después de la crianza resultaron diferentes según la especie y el origen de la madera de la barrica, produciéndose las mayores diferencias entre el vino envejecido en roble americano y en roble europeo.

Por tanto, considerando la composición polifenólica, tónica y volátil, la madera de roble español de *Quercus robur*, *Quercus petraea* y *Quercus pyrenaica* tiene una calidad enológica similar e intermedia a la francesa y americana, de reconocido prestigio en la crianza de vinos.

El estado de la investigación en esta línea plantea muchas posibilidades de actuaciones futuras.

Una de ellas puede ser establecer la calidad enológica de la madera de *Q. pyrenaica* de distintas zonas geográficas, vistos los esperanzadores resultados obtenidos con esta especie. Además, la posibilidad de utilización de duelas de *Quercus pyrenaica* (rebollo), autóctono de la península Ibérica, abre la oportunidad de encontrar una posible adecuación entre un determinado origen de la madera y un determinado tipo de vino para la creación de una unión de denominaciones de origen, tal como se está intentando en Francia. En este sentido destaca el gran potencial en disponibilidad de madera de roble para tonelería que existe en la zona de Castilla y León, en la que se localizan seis Denominaciones de Origen vinícolas, con más del 50% de los pies inventariados de esta especie. Si bien esto sería para un futuro, porque el estado de las masas no permitiría una utilización a corto plazo. Más inmediato puede ser comprobar la aptitud de la madera española de *Q. robur* y/o *Q. petraea* para el envejecimiento de vinos de diferentes Denominaciones de Origen españolas, una vez que ya ha sido descrito para un vino de la Rioja Alavesa. En este proyecto están colaborando bodegas de Ribera de Duero, Rueda, Navarra, Madrid y Rioja Alta. Una vez que se ha realizado el secado de la madera al aire libre en una tonelería de Rioja, se han fabricado las barricas, y se ha comenzado a introducir en ellas los diferentes vinos. Los vinos obtenidos se compararán con los mismos vinos envejecidos en barricas francesas y/o americanas, según el modo habitual de hacer en cada bodega.

Esperamos que en poco tiempo comiencen a ser habituales en el mercado los vinos que, en su contraetiqueta, contengan, como una característica de calidad más, las palabras: "envejecido en barricas de roble español".

Conferencia pronunciada por Brígida Fernández de Simón el 12 de Diciembre de 2003, dentro del Ciclo de Conferencias Técnicas programadas con ocasión del Salón de la Agricultura Medio Agrario y Tecnología (SAMATEC 2003).



3.- Tostado de barricas.



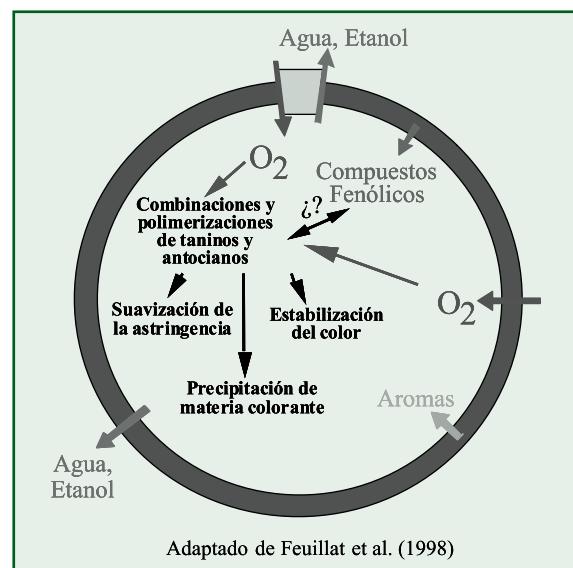
III.9. Influencia de la crianza en barrica y de la microoxigenación sobre la estabilización de la materia colorante del vino y sobre su astringencia

- | | |
|------------|---|
| 107 | 9.1. Introducción |
| 108 | 9.2. El oxígeno |
| 109 | 9.3. Experimentación y microoxigenación |
| 114 | Bibliografía |

9.1. Introducción

La crianza del vino en barricas de roble es un fenómeno realmente complejo en el que participan diversos procesos mediante los cuales el vino se transforma, ganando complejidad y estabilidad [10]. En la Figura 1 se presenta un esquema que trata de sintetizar el conjunto de procesos que tienen lugar durante la crianza [4,13].

Figura 1
Influencia de la crianza en barrica sobre la evolución del vino tinto



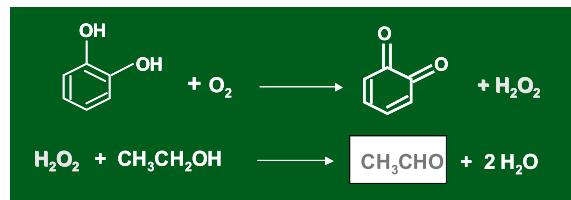
En primer lugar, el roble aporta al vino aromas y compuestos fenólicos que mejoran su calidad aromática y gustativa. Por otra parte, la crianza en barricas permite una oxigenación moderada que tiene lugar a través de la misma porosidad de la madera, a través de las junturas interduelas y/o a través del esqueje [12,15]. Esta microoxigenación natural proporciona el sustrato necesario para que las reacciones de polimerización y combinación de los antocianos y las procianidinas tengan lugar [4,8]. De este modo se producirá una estabilización del color del vino y una suavización de la astringencia [9]. Así mismo se producirá una cierta precipitación de parte de la materia colorante del vino, evitando que esta parte inestable del color precipite después en la botella [10,15]. De hecho Louis Pasteur, ya en 1866 [7], describió esta función del oxígeno en su famosa obra "Études sur le vin" (Estudios sobre el vino), diciendo *C'est l'oxygène qui fait le vin; c'est par son influence qu'il vieillit* (Es la influencia del oxígeno lo que hace envejecer al vino).

9.2. El oxígeno

Pero, ¿Cómo actúa el oxígeno?. La Figura 2 muestra el mecanismo químico por el que el oxígeno provoca la formación de etanal (Singleton, 1987) [11]

Figura 2

Formación de etanal a partir de etanol



Una vez formado el etanal, éste puede actuar mediante diversas reacciones que originan la combinación entre los antocianos y los flavanoles, entre flavanoles, e incluso entre los propios antocianos. Las Figuras 3, 4 y 5 ilustran estos mecanismos de reacción [9,10,14,15]

Figura 3

Reacciones mediadas por el etanal: Combinación entre antocianos y flavanoles

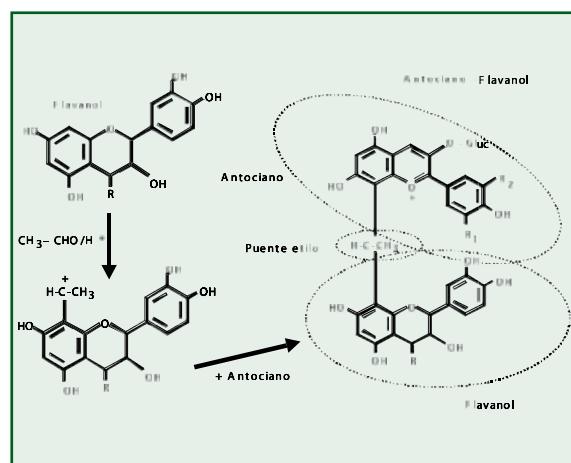


Figura 4

Reacciones mediadas por el etanal: Combinación entre flavanoles

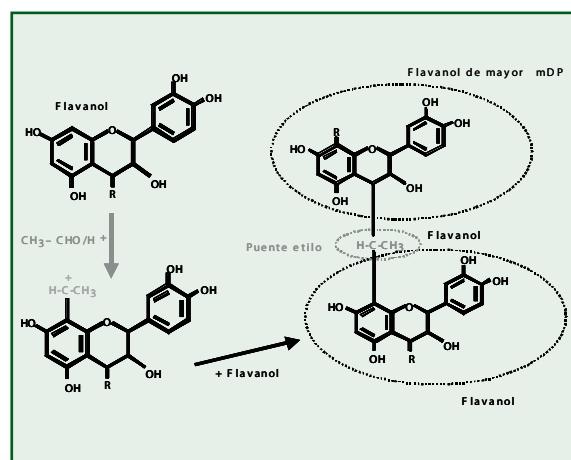
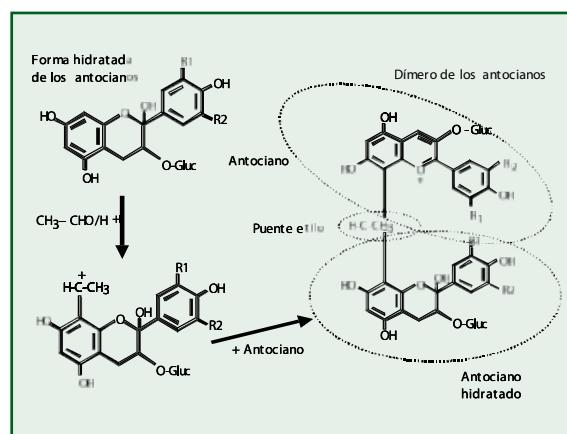


Figura 5

Reacciones mediadas por el etanal: Combinación entre antocianos

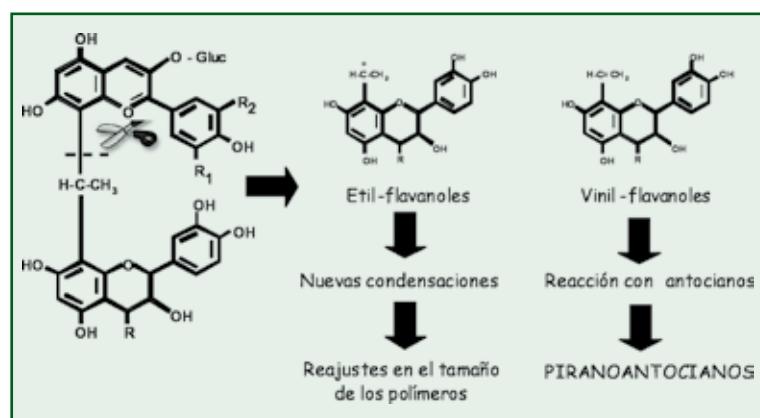


Para muchos autores, estas uniones mediadas por los puentes etilo son estables y serían la razón química por la cual los vinos que son criados en barricas o microoxigenados dan lugar a una estabilización del color y a una disminución de la astringencia.

No obstante, recientemente, se ha descrito que los puentes etilo son inestables [3]. La Figura 6 muestra cuales son las consecuencias de la inestabilidad de estas uniones mediadas por el etanal [3,15]

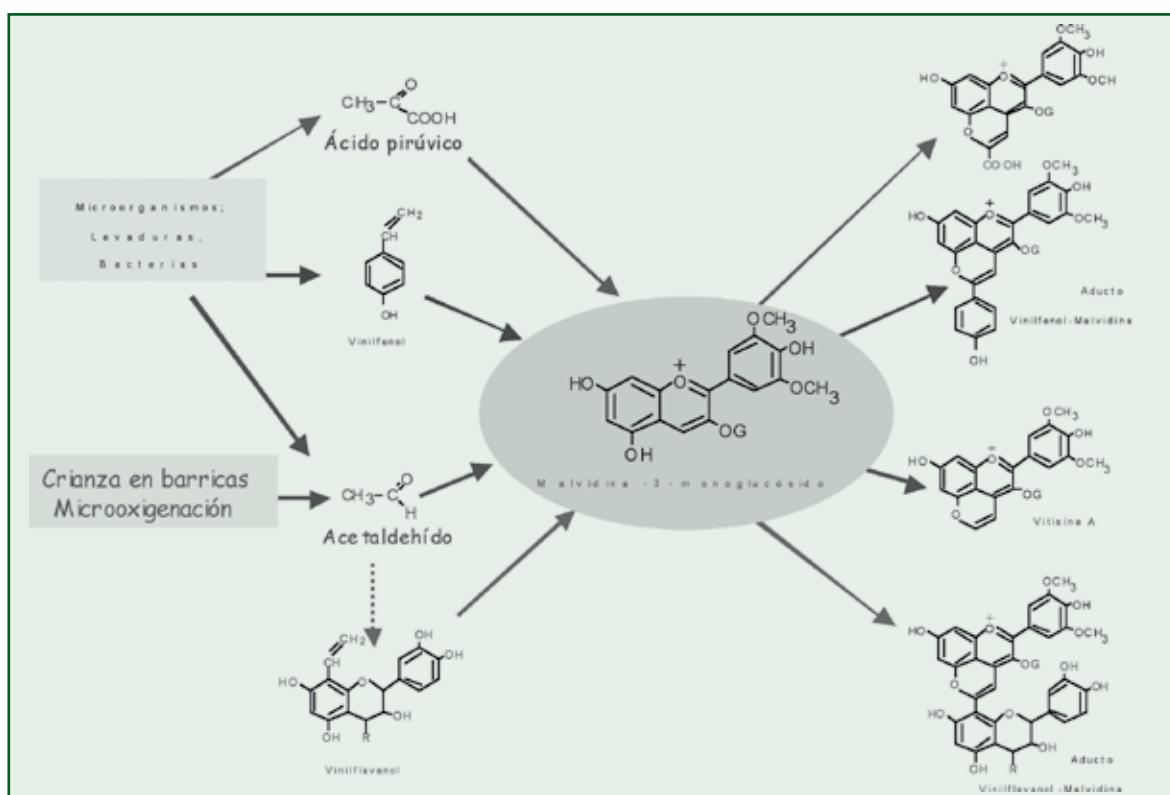
Figura 6

Inestabilidad de los puentes etilo



La ruptura de estos puentes etilo originaría etil-flavanoles que darían lugar a nuevas uniones con otros antocianos y/o flavanoles, lo que generaría reajustes en el tamaño de los polímeros. Por otra parte, también existe la posibilidad de que se generasen vinil-flavanoles que podrían reaccionar con los antocianos originando nuevos pigmentos, los piranoantocianos. Estos piranoantocianos son unos pigmentos que presentan una gran estabilidad química, son resistentes a la decoloración con el dióxido de azufre, apenas varían su coloración por las variaciones del pH y son abundantes en los vinos añejos. La Figura 7 ilustra cuales son los principales piranoantocianos y cuales pueden ser sus vías de síntesis en el vino [3,10,15].

Figura 7
Posibles mecanismo de formación de los piranoantocianos



Como se puede ver en esta figura, la síntesis de la Vitisina A y de los aductos Vinilflavanol-Malvidina se vería favorecida por la presencia de etanol en el vino y por tanto sería de esperar que su presencia se incremente en aquellos vinos criados en barrica o microoxigenados.

Un resumen de las consecuencias de todo lo expuesto se muestra en la Figura 8.

mos completamente los mecanismos químicos de las reacciones que genera el oxígeno en el vino ni sus consecuencias organolépticas. Sin embargo, el empirismo demuestra que tanto la permanencia del vino en las barricas y la consiguiente asimilación del oxígeno que ello comporta transforma la estructura fenólica del vino y produce grandes beneficios en sus aspectos sensoriales.

9.3. Experimentación y microoxigenación

Por esta razón, y especialmente debido al alto coste de la crianza del vino en barricas generó la necesidad de buscar técnicas alternativas que condujeran a la estabilización del color y a la suavización de la astringencia, sin los onerosos gastos que el uso de barricas implica.

Fruto de todo ello nació la técnica de la microoxigenación [2,6]. Esta técnica consiste en algo tan simple como tratar de reproducir e incluso acelerar el proceso natural que tiene lugar en las barricas de roble. Tan sólo se trata de administrar la dosis de oxígeno adecuada al vino para generar todas aquellas reacciones que hemos descrito y de este modo lograr nuestros propósitos de una manera más económica y rápida [2,6,14,15].

La tabla 1 muestra algunos de los primeros resultados que se mostraron sobre la aplicación de la microoxigenación [1].

Figura 8
Consecuencias de las reacciones mediadas por el etanol

- Unión antociano -flavanol
- ¿Estabilización del color?
Disminución de la astringencia
- Unión flavanol -flavanol
- Polimerización
Precipitación
¿Astringencia?
- Unión antociano -antociano
- ¿Aumento del color?
¿Estabilización del color?
- Formación de piranoantocianos
- ¿Aumento del color?
¿Estabilización del color?

De todo lo expuesto hasta el momento se deduce que el oxígeno participa claramente en toda una serie de reacciones entre antocianos y flavanoles que se traducen en una estabilización de la materia colorante y una disminución de la astringencia. Aún así, es necesario señalar que verdaderamente no conoce-

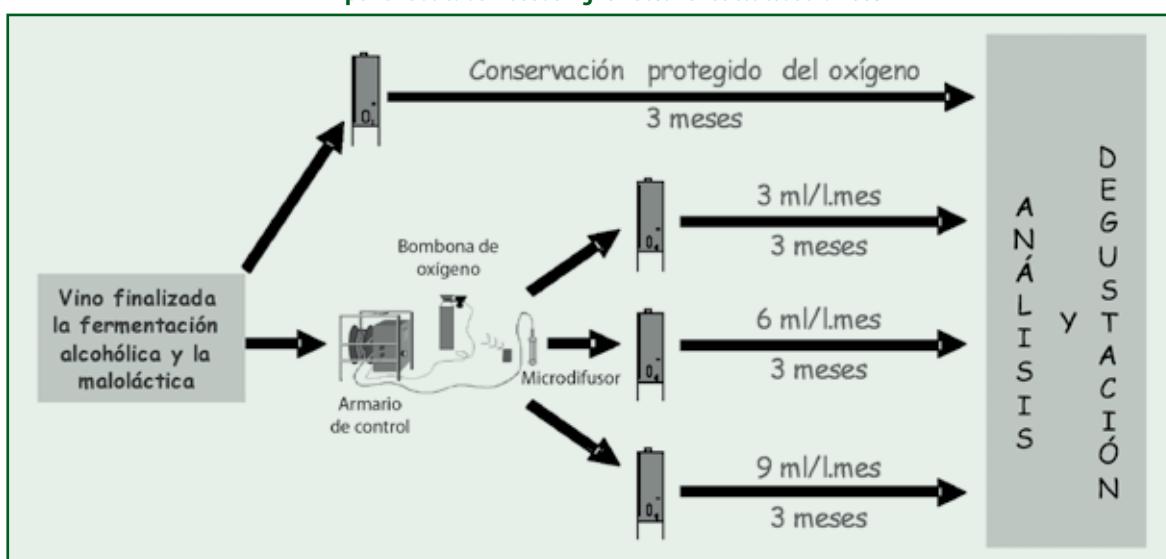
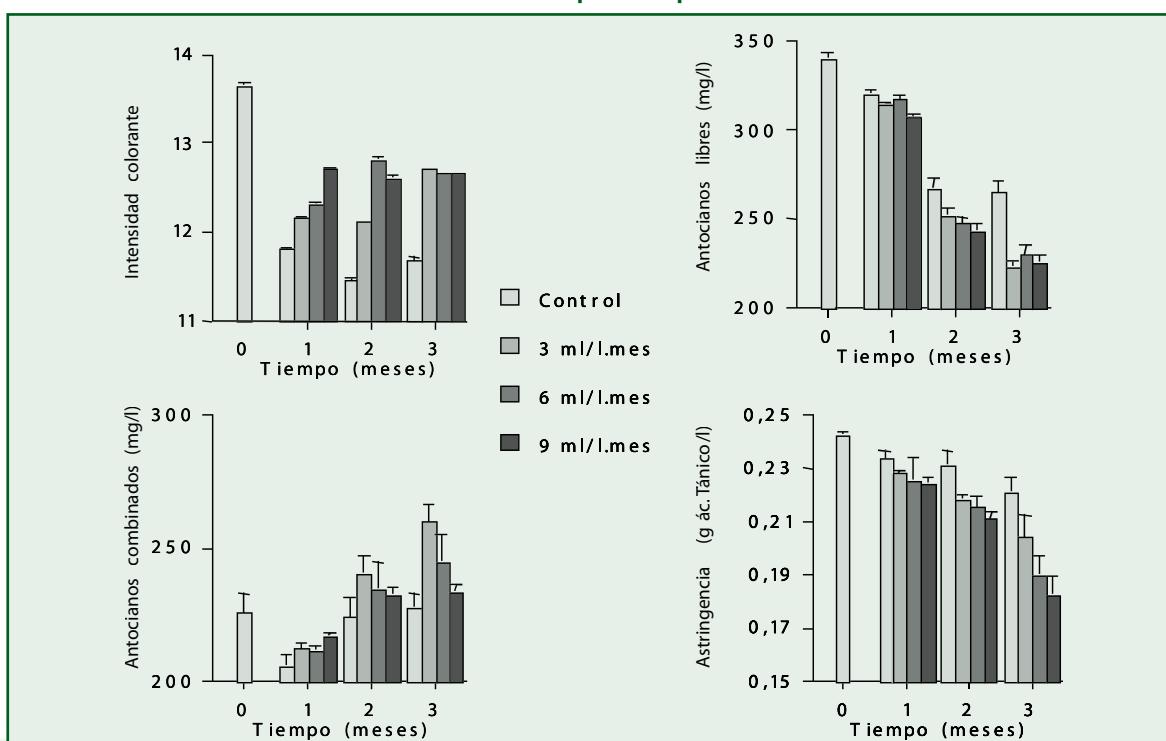
Tabla 1**Influencia de la microoxigenación sobre el color del vino**

	Vino control	Vino microoxigenado (5 meses)
	1 ml.l ⁻¹ mes ⁻¹	3 ml.l ⁻¹ mes ⁻¹
Intensidad colorante	8,2	10,7
Tonalidad	0,67	0,62
Antocianos totales (mg/l)	612	566
Índice de PVP (%)	31	33
Índice de HCl (%)	20	25
Taninos (g/l)	4,9	4,4
Etanal	13	19
	33	

Adaptado de Boulet y moutounet, 2000

Los resultados de esta experiencia son sin lugar a dudas espectaculares. A continuación les mostraremos algunos de los resultados que hemos obtenido en nuestro grupo de investigación al aplicar la microoxigenación a diferentes vinos y bajo diversos diseños experimentales. La Figura 9 sintetiza el primero de los experimentos.

Los resultados que se obtuvieron fueron muy claros tal y como refleja la Figura 10.

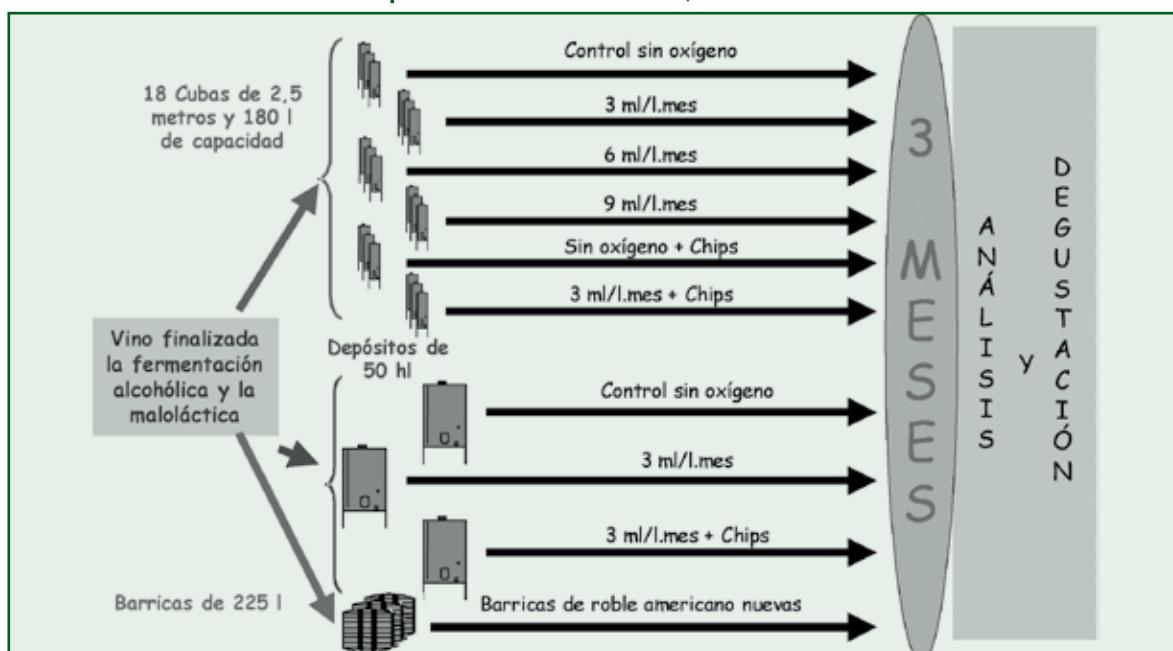
Figura 9**1^a Experiencia: Cabernet Sauvignon D.O. Penedés: cosecha 2005****Figura 10**
Resultados de la primera experiencia

Tal y como se puede ver en la Figura 10, la microoxigenación aumentó la intensidad colorante del vino, incrementó la combinación de los antocianos con los flavanoles y disminuyó la astringencia del vino. En esta experiencia se comprobó también la existencia

de una clara relación entre la dosis de oxígeno administrada y los efectos obtenidos.

La Figura 11 muestra la segunda experiencia que se realizó.

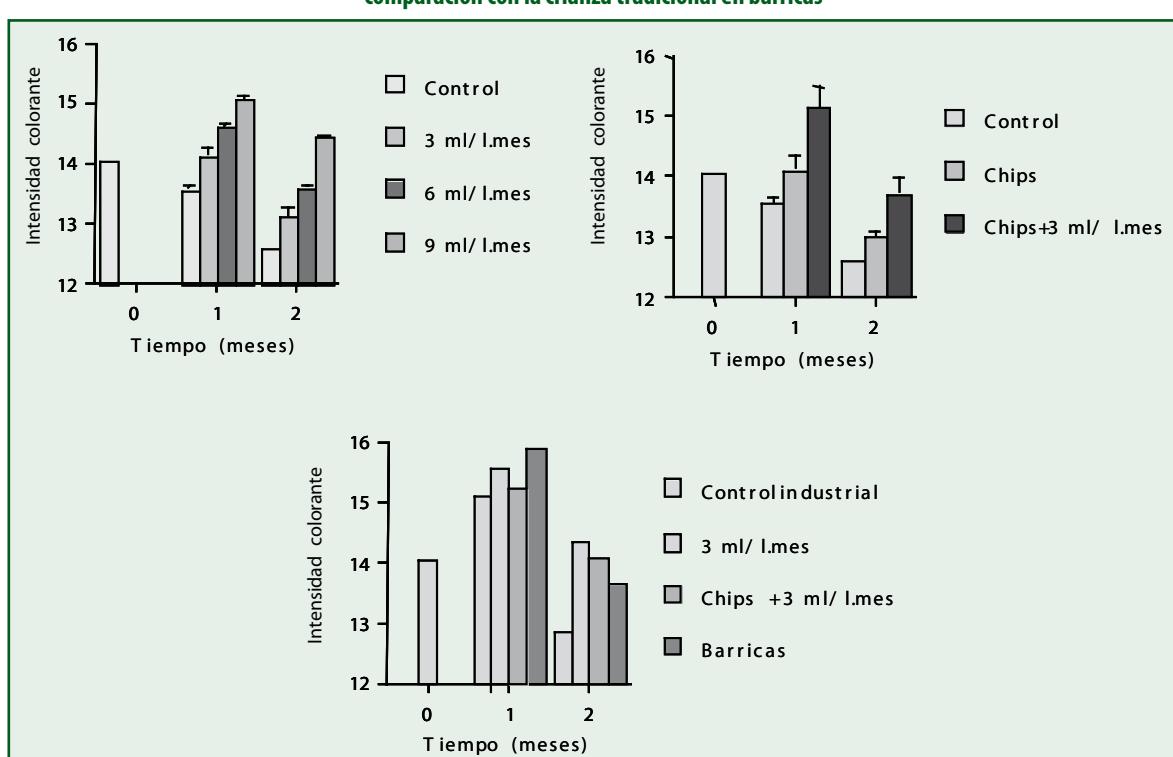
Figura 11
Experiencia 2: Merlot D.O. Penedés; cosecha 2006



Esta experiencia, mucho más completa que la anterior, se halla aún en fase de desarrollo y tiene un planteamiento doble. Por una parte se trabaja a escala piloto con triplicados que otorgan validez estadística al

experimento, y por otra se trabaja a escala industrial, lo que confirma la verdadera aplicabilidad de la técnica. Los resultados más interesantes se sintetizan en las Figuras 12 y 13.

Figura 12
Influencia de la microoxigenación y de la adición de chips, tanto a escala piloto como a escala industrial sobre el color del vino; comparación con la crianza tradicional en barricas

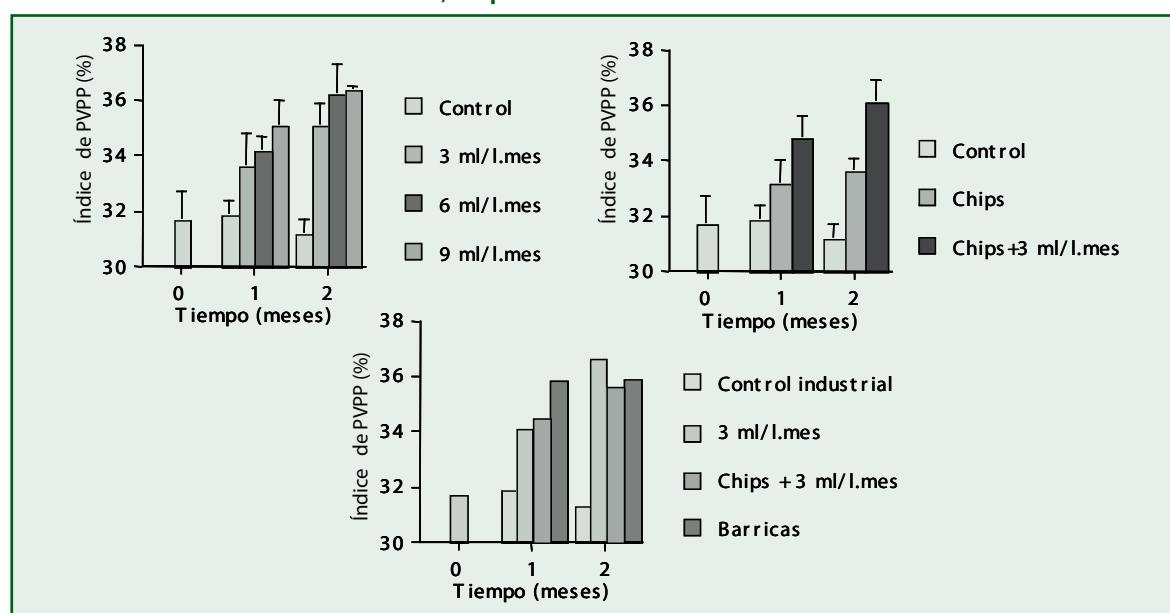


Como se puede ver, en esta experiencia la microoxigenación incrementó claramente el color del vino y se verificó que a mayor dosis mayor era el efecto. Paralelamente se pudo comprobar que la adición de chips de roble americano también favorecía el color del vino, y que la aplicación conjunta de chips y de oxígeno producía efectos aditivos. Estos resultados, obtenidos a escala piloto y por triplicado eran similares a los que se obtenían a escala industrial y muy similar a los que se observan en crianza en barricas de roble americano nuevas.

Paralelamente, la combinación de los antocianos con los flavanoles, determinada mediante el índice de PVPP indicaba que la microoxigenación, tanto a escala industrial como a escala piloto, lo aumentaba significativamente. Por otra parte, la presencia de chips, y especialmente la combinación de los chips y la microoxigenación también aumentaba la combinación de los antocianos con los flavanoles, siendo estos resultados muy similares a los que se obtienen mediante crianza en barrica de roble americano nuevo.

Figura 13

Influencia de la microoxigenación y de la adición de chips, tanto a escala piloto como a escala industrial sobre la combinación de los antocianos; comparación con la crianza tradicional en barricas

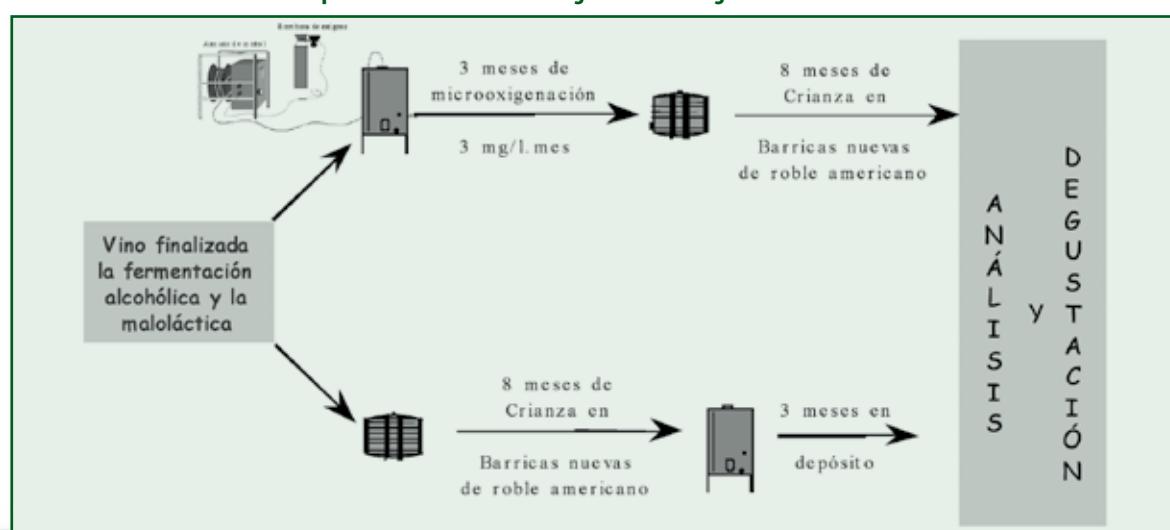


El conjunto de estos datos confirma claramente el interés de la técnica de la microoxigenación como alternativa a la crianza del vino en barricas de roble. No obstante, la microoxigenación es una técnica que también puede ser utilizada como complemento de la crianza del vino en barricas. La Figura 14 muestra

un último experimento [5] en el que se pretende verificar si la microoxigenación también puede ser útil para suavizar la astringencia de vinos muy duros antes de entrar en crianza tradicional. La Figura 14 ilustra el diseño experimental.

Figura 14

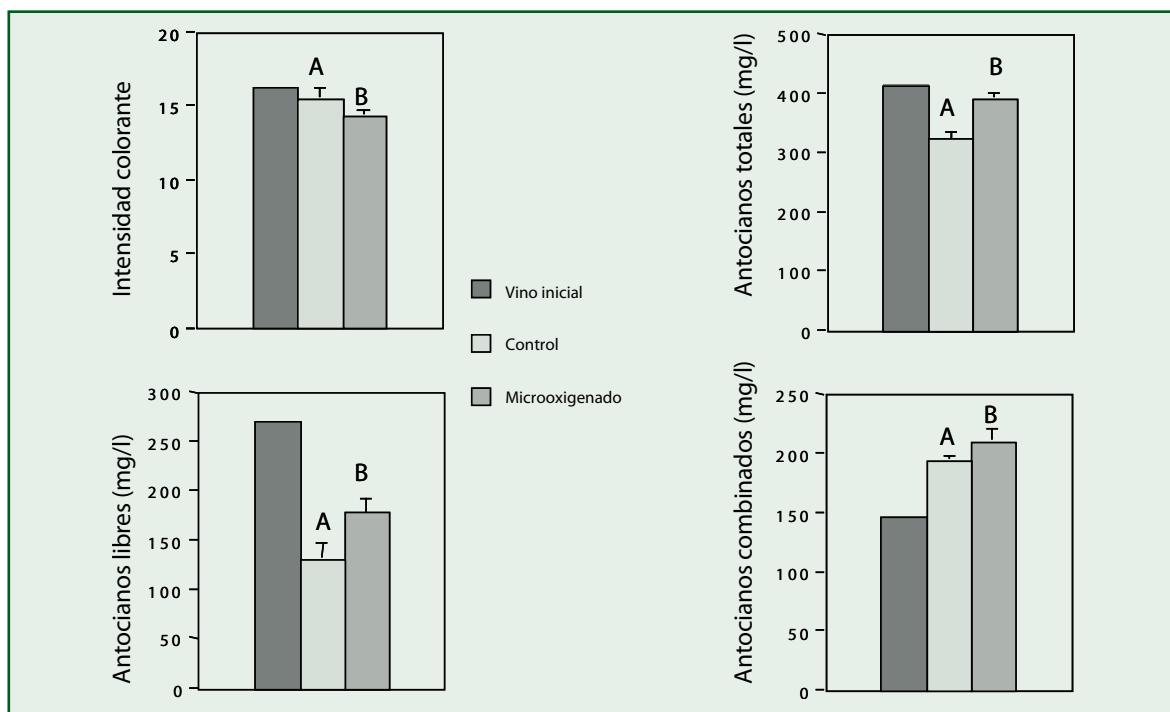
Experiencia 3: Cabernet Sauvignon D.O. Tarragona: cosecha 2004



En este caso, una parte de un vino realmente muy astringente fue directamente enviada a barricas para su crianza durante 8 meses, mientras que otra parte del mismo vino era microoxigenada durante 3 meses y

después criada en barricas similares durante el mismo tiempo. Finalmente los vinos fueron analizados y degustados. La Figura 15 ilustra los resultados obtenidos [5].

Figura 15
Influencia de la microoxigenación antes de la crianza sobre el color y los antocianos del vino



Como se puede ver, la aplicación de la microoxigenación antes de la crianza se tradujo en una pequeña pérdida de color y en un claro aumento de la combinación de los antocianos con los taninos. No se observaron sin embargo variaciones significativas en los niveles de piranoantocianos (datos no mostrados). En cambio, si que se detectó un ligero aumento de la polimerización de los taninos y sobre todo una importante disminución de la astringencia del vino. Asimismo, se pudo verificar que la aplicación de la microoxigenación antes de la crianza conducía a vinos en los que la expresión de la madera era mucho más nítida.

Podemos por tanto concluir que la microoxigenación permite reproducir los procesos de estabilización del color y de suavización de la astringencia que se desarrollan de forma tradicional durante la crianza del vino en las barricas y que por tanto esta técnica puede ser utilizada como su alternativa. Asimismo, la microoxigenación también puede ser una técnica interesante como complemento para la crianza tradicional en aquellos vinos que fuesen realmente muy astringentes.

Agradecimientos:

Este estudio ha sido financiado en sus inicios por la CICYT (AGL 2001-0716) y últimamente por Consultoría Enológica Integral ABELLÓ LINDE.

Bibliografía:

- [1] **Boulet, J.C. y Moutounet, M. (2000)** Micro-oxigenación de los vinos. En "Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos". *Ed Claude Flancy, Mundipressa, Madrid.* pp 638-640.
- [2] **Ducournau, P.; Laplace, J. (1993)** Patente 93.11073. *República Francesa.*
- [3] **Escribano-Bailón, T., Alvarez-García, M., Rivas-Gonzalo, J.C., Heredia, F.J., Santos-Buelga, C.** Color and stability of pigments derived from the acetaldehyde mediated condensation between malvidine 3-o-glucoside and (+)-catechin. *J. Agric. Food Chem.* 2001, 49, 1213- 1217.
- [4] **Feuillat, F., Keller, R., Masson, G. y Puech, J.L. (1998)** Bois de chêne. En En "Enología: Fondements scientifiques et technologiques". *Ed Claude Flancy, Lavoisier, París.* pp 1002-1027.
- [5] **Llaudy, M.C., Canals, R., González-Manzano, S., Canals, J.M., Santos-Buelga, C. Zamora, F. (2006)** Influence of Micro-Oxygenation Treatment before Oak Aging on Phenolic Compounds Composition, Astringency, and Color of Red Wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 4246-4252.
- [6] **Moutounet, M., Ducournau, P., Chassin, M. y Lemaire, T. (1995)** Appareillage d'apport d'oxygène aux vins. Son intérêt technologique. *Enologie 95, 5ème Symposium Internationale d'Enologie*, *Ed. Lavoisier, París*, 411-414.
- [7] **Pasteur, L. (1866)** Études sur le vin. Imprimerie Impériale, Masson, París.
- [8] **Pontallier, P., Salagoity, M.H. y Ribéreau-Gayon, P. (1982)** Intervention du bois de chêne dans l'élevage des vins rouges. *Conn. Vigne Vin*, 16, 45-61.
- [9] **Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. Y Dubourdieu (1999)** Phenolic Compounds. En "Handbook of enology, Vol 2 The chemistry of wine, Stabilization and treatments". *John Wiley & sons, Ltd, Chichester*, pp 129-186.
- [10] **Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. Y Dubourdieu (1999)**. Aging red wines in vat and barrel: Phenomena occurring during aging. En "Handbook of enology, Vol 2". *John Wiley & sons, Ltd, Chichester*, pp 353-391.
- [11] **Singleton, V.L. (1987)** Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines and model systems: observations and practical implications. *Am. J. Enol. Vitic.*, 38, 69-76.
- [12] **Vivas, N. (1997)** Recherches sur la qualité de chêne français de tonnellerie et sur les mécanismes d'oxidoréduction des vins rouges au cours de leur élevage en barriques. Tesis doctoral. *Universidad de Burdeos II.*
- [13] **Zamora, F. (1999)** La madera de roble y su incidencia sobre las características organolépticas de los vinos de crianza. En "La estabilidad del color en los vinos tintos nuevos". *Ed. Ayuntamiento de Haro, Haro, 1999*, pp 9-36.
- [14] **Zamora, F., Cabanillas, P., Canals, J.M., Rozès, N. y Arola, L. (2001)** Influencia de la microoxigenación en el color y las características organolépticas de los vinos tintos. *Tecnol. Vino*, 2, 51-55.
- [15] **Zamora, F. (2003)** Elaboración y crianza del vino tinto; Aspectos científicos y prácticos. *Ed. AMV ediciones y Mundipressa, Madrid.*

III.10. Evolución de las aminas durante el envejecimiento del vino tinto en barricas de roble americano

- 117** 10.1. Introducción
- 118** 10.2. Materiales y métodos
- 118** 10.3. Resultados y discusión
- 122** Bibliografía

*Original publicado en
Tecnología del Vino,
Nº30 marzo/abril 2006*

El objetivo de este trabajo fue estudiar la evolución de las aminas durante el envejecimiento de vino tinto en barricas de roble. Histamina y tiramina se formaron al principio del envejecimiento aunque no se acumularon en el vino posiblemente debido a su degradación. Las concentraciones de putrescina y cadaverina aumentaron durante el periodo de maduración del vino en barrica. Estas aminas no se degradaron en ningún momento. Las aminas volátiles presentaron pequeñas variaciones durante el envejecimiento aunque en ningún caso se observaron grandes acumulaciones de estas aminas en los vinos.

10.1. Introducción

La presencia de altos niveles de aminas biogénas en el vino puede causar efectos fisiológicos negativos en personas susceptibles, especialmente debido a sus contenidos de alcohol y acetaldehído que potencian la acción tóxica de estas aminas (1). Atendiendo a su volatilidad las aminas pueden ser no volátiles o fijas (histamina, tiramina, putrescina, cadaverina, espermina, espermidina) y volátiles (feniletilamina, dimetilamina, amilamina, etilamina, pirrolidina, hexilamina, etc.). Histamina es la amina biogéna más estudiada y es conocida por causar dolores de cabeza, baja presión arterial, etc. (1-3). Tíamina y feniletilamina pueden provocar hipertensión debido a la liberación de nora-drenalina y norefrina, respectivamente, que son sustancias vasoconstrictoras (4). La dosis tóxica de estas aminas es difícil de establecer ya que cada individuo presenta una sensibilidad diferente a estos compuestos. Sin embargo, la concentración de feniletilamina capaz de provocar efectos adversos es menor que la dosis tóxica de histamina o tiramina (5). Putrescina y cadaverina, aunque no son tóxicas por sí mismas, potencian los efectos adversos de histamina, tiramina y feniletilamina, ya que interfieren en la actividad de los enzimas que metabolizan estas aminas (6, 7). Además, las aminas con un grupo amino secundario (espermina, espermidina, pirrolidina, etc.) pueden reaccionar con el ácido nitroso y sus sales formando nitrosaminas, compuestos con acción cancerígena reconocida. Aunque las aminas volátiles no tienen acción tóxica sobre el organismo, pueden tener un efecto negativo sobre el aroma del vino (8).

Las aminas fijas y feniletilamina se forman principalmente por descarboxilación de aminoácidos (6). En bebidas fermentadas como el vino, la reacción

es catalizada por enzimas amino descarboxilasas producidas por distintos microorganismos (9). Las aminas volátiles, sin embargo, se originan por amidación de compuestos no nitrogenados como aldehídos y cetonas (10). Existen varios estudios sobre la producción de aminas por levaduras durante la fermentación alcohólica (11-13) y por bacterias lácticas durante la fermentación maloláctica (1, 14, 15). Sin embargo, la evolución de las aminas durante el envejecimiento del vino, tanto en botella como en barrica, apenas se ha estudiado debido a que estos compuestos se suelen relacionar con alimentos ricos en proteínas y con actividad microbiana proteolítica. El vino, aunque no es rico en proteínas, contiene niveles importantes de aminoácidos libres que pueden ser descarboxilados por las poblaciones microbianas residuales formándose las correspondientes aminas (16). Por todo ello, el objetivo de este trabajo fue estudiar la evolución de las aminas en vino tinto envejecido durante 243 días.

10.2. Materiales y métodos

Muestras y vinificación. La uva empleada para este trabajo fue *Vitis vinifera* cv. Merlot. La vinificación se llevó a cabo en bodega. La uva se despalilló y estrujó, y la fermentación alcohólica se llevó hasta sequedad; la maceración tuvo lugar durante la fermentación con remontados periódicos. El vino sufrió la fermentación maloláctica y se filtró con un filtro de platos horizontales sobre tierra de diatomeas antes de ser introducido en barricas. Posteriormente, el vino se envejeció durante un periodo de 243 días en dos barricas nuevas

de roble americano (*Quercus alba*). La madera empleada para fabricar las barricas se secó al aire libre durante 36 meses, y las barricas se sometieron a tostado medio. Se tomó una muestra representativa de cada barrica tras 30, 62, 90, 120, 175 y 243 días de envejecimiento, y cada muestra se analizó por duplicado.

Preparación de la muestra y análisis de aminas mediante HPLC. Para la determinación de las aminas se utilizó el método descrito por Torrea y Ancín (17). Para ello se llevó a cabo una derivatización precolumna de las aminas mediante la adición 6-aminoquinolil-N-hidroxisuccinimidil carbamato (AQC). Los análisis cromatográficos se realizaron utilizando un HPLC equipado con un detector de fluorescencia, usando como longitudes de onda de absorción y emisión 250 y 395 nm, respectivamente. El volumen de inyección fue 10 μ l. Se utilizó una columna de fase reversa, con fase estacionaria de sílice amorfa enlazada a grupos dimetiloctadecilsililo. La temperatura de la columna fue de 65 °C y se trabajó en gradiente. Las aminas estudiadas fueron histamina, tiramina, putrescina, cadaverina, espermina, espermidina, feniletilamina, dimetilamina, amilamina, etilamina y pirrolidina. Feniletilamina y espermidina no se pudieron separar y por tanto se cuantificaron como un único pico.

Parámetros enológicos. Los parámetros enológicos se determinaron según los métodos descritos por la Oficina Internacional de la Viña y el Vino (18). En la Tabla 1 se recogen los resultados de estos parámetros en el vino tras la fermentación maloláctica y tras 243 días de envejecimiento en barricas.

Tabla 1

Parámetros enológicos del vino tras la fermentación maloláctica (vino joven) y después de 243 días de envejecimiento en barricas de roble americano

	pH	Acidez total ^a (g/l)	Acidez volátil ^b (g/l)	SO ₂ libre (mg/l)	Cenizas (g/l)	Grado alcohólico (% v/v)
Vino joven	3'30 ± 0'02	5'7 ± 0'1	0'42 ± 0'01	12 ± 2	1'7 ± 0'4	14'8 ± 0'4
Vino envejecido en barrica de roble	3'46 ± 0'01	6'1 ± 0'1	0'69 ± 0'01	5 ± 1	1'5 ± 0'3	14'6 ± 0'4

^acomo ácido tartárico

^bcomo ácido acético

10.3. Resultados y discusión

10.3.1. Evolución de las aminas biogénas durante el envejecimiento de vino en barricas de roble.

Histamina se formó al inicio del periodo de envejecimiento alcanzándose su máxima concentración tras 90 días de permanencia del vino en las barricas de roble (Figura 1a). Posteriormente, la concentración de esta amina disminuyó de forma que al final del periodo estudiado, la concentración de histamina fue similar a la concentración encontrada en el vino joven. El contenido de esta amina en el vino al final

del envejecimiento se encontró dentro del rango en el que los vinos pueden presentar efectos adversos si se consumen en cantidades importantes, 8-20 mg/l (19, 20). Gerbaux y Monamy (15) también observaron aumentos en la concentración de histamina entre 4 y 8 meses después de la fermentación maloláctica en vinos Pinot Noir y Chardonnay. La formación de histamina durante los primeros meses de envejecimiento del vino se deberá, probablemente, a la proliferación de microorganismos con actividad descarboxilasa y a la liberación de aminoácidos, que se produce al final de la fermentación, debido a la alteración de la membrana plasmática de las levaduras (21, 22) y/o a

la autolisis celular (23, 24). La descarboxilación de aminoácidos para obtener aminas biógenas, es un mecanismo adicional de obtención de energía por parte de los microorganismos privados de otras sustancias, y constituye también parte de su mecanismo de defensa frente a medios ácidos (16). Esto podría explicar la descarboxilación de histidina y, por tanto, el aumento en la concentración de histamina cuando las principales fuentes de energía han sido metabolizadas.

La disminución de la concentración de histamina observada posteriormente se deberá, probablemente, a su degradación. Algunas aminas biógenas, como histamina, tiramina y, en menor medida, feniletilamina y triptamina, son metabolizadas por enzimas amino oxidadas presentes en los organismos superiores y que también se han encontrado en algunas bacterias (25). En algunos alimentos fermentados se ha observado que la degradación de histamina podría deberse a la acción de la histamino oxidasa, enzima que al degradar la histamina evita su acumulación (26, 27).

El pH ácido del vino podría impedir la acción de estas oxidadas ya que su actividad máxima tiene lugar a pHs básicos o neutros, sin embargo, Umezawa *et al.* (28) encontraron dicha actividad en un medio sintético por debajo de pH 4. Además, los requerimientos de oxígeno de estos enzimas no constituyen un factor limitante para su actividad, ya que las barricas permiten cierta oxigenación del vino. Vidal-Carou *et al.* (29) encontró disminución de la concentración de histamina en vinos tintos con claros signos de deterioro, almacenados en botella durante 80 días a temperaturas entre 20 y 24 °C. En nuestro caso, el vino envejecido durante 243 días en barrica mostró una acidez volátil más alta que la del vino joven (Tabla 1), pero no se superó el valor considerado como límite (0,7 g de ácido acético/l) para obtener un vino de buena calidad organoléptica y estable a lo largo del tiempo.

La concentración de tiramina, al igual que histamina, aumentó al principio del envejecimiento y posteriormente se degradó, de forma que al final del periodo

Figura 1
Evolución de las aminas biógenas durante 243 días de envejecimiento de vino tinto en barricas de roble



estudiado su concentración fue similar a la concentración en el vino antes de introducirlo en las barricas (Figura 1b). Esta amina no alcanzó en ningún momento concentraciones dentro del rango en el que el vino debería consumirse con precaución, 25-40 mg/l (20). La producción de tiramina, al principio del envejecimiento del vino, se debió probablemente a la acción de microorganismos que mediante la descarboxilación de aminoácidos precursores, obtienen energía para sobrevivir en un medio pobre en nutrientes. En relación a la degradación de tiramina, la acción de la enzima tiramino oxidasa también se ha observado en algunos alimentos fermentados. Esta enzima cataliza la oxidación de tiramina, impidiendo su acumulación en estos alimentos (25-28). Vidal-Carou *et al.* (29) observaron degradación de esta amina en vinos tintos almacenados en botella a 4°C durante 80 días, sin ningún signo de deterioro.

Putrescina fue la amina más abundante tras 243 días de permanencia del vino en barrica de roble (Figura 1c). La concentración de esta amina al final del periodo estudiado fue mayor que la concentración en el vino tras la fermentación maloláctica, observándose un aumento del 48%. Esto coincide con lo encontrado por Gerbaux y Monamy (15) que observaron que putrescina, junto con histamina y tiramina, se acumulaba en vinos Chardonnay y Pinot Noir durante su almacenamiento en botella. La concentración de cadaverina aumentó ligeramente durante el primer mes de envejecimiento y apenas varió durante el resto del periodo estudiado (Figura 1d). Putrescina y cadaveri-

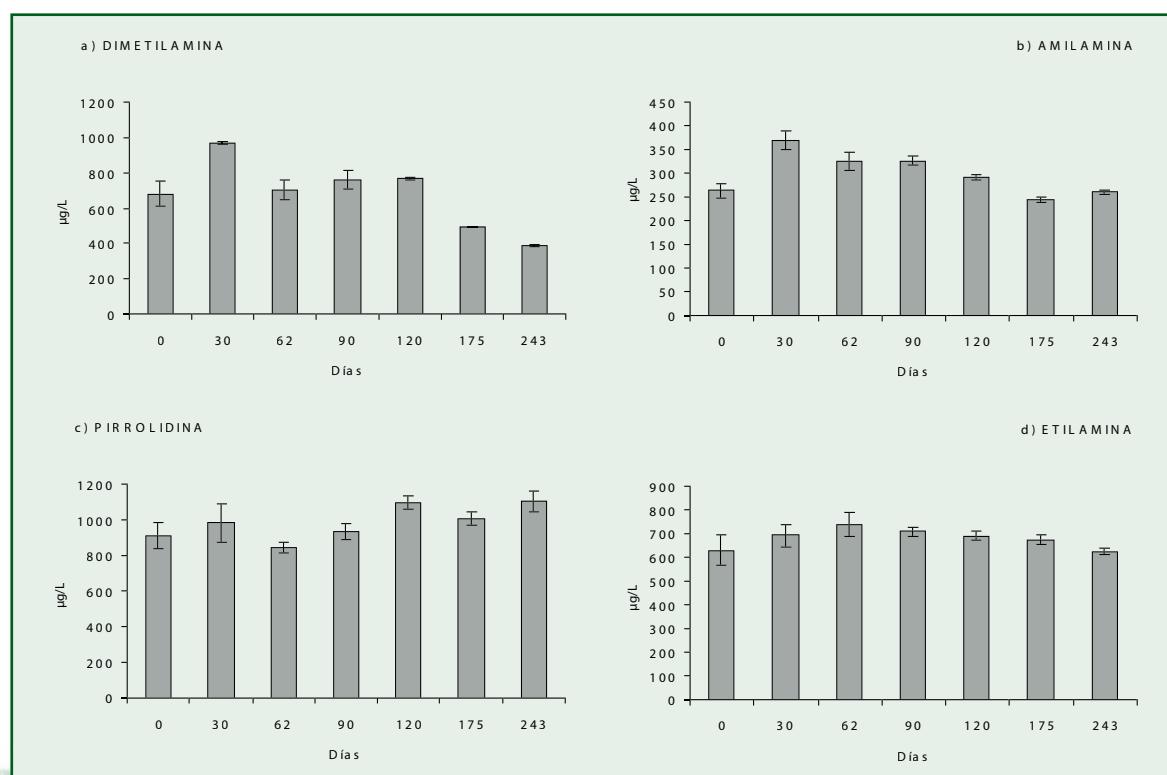
na, a diferencia de histamina o tiramina, no se degradaron en la segunda mitad del envejecimiento, por lo que parece que no existió actividad oxidasa capaz de oxidarlas.

La concentración de feniletilamina+espermidina en el vino fluctuó durante el proceso de envejecimiento (Figura 1e), aunque en la etapa final se observó un descenso importante de la concentración de estas aminas. Leuschner *et al.* (25) observó disminución en la concentración de feniletilamina debido a la actividad de enzimas oxidadas en medio sintético, aunque en menor medida que en los casos de histamina o tiramina. La concentración de espermina (Figura 1f) apenas varió durante los 243 de envejecimiento en barrica, por tanto, parece que esta amina no presentó un papel importante en la obtención de energía de las bacterias, ni se degradó de forma considerable.

10.3.2. Evolución de las aminas volátiles durante el envejecimiento de vino en barricas de roble.

Las concentraciones de dimetilamina y amilamina (Figura 2a y 2b) aumentaron durante el primer mes de permanencia del vino en las barricas y posteriormente disminuyeron. Después de 243 días, la concentración de dimetilamina en el vino envejecido fue menor que la que presentaba el vino tras la fermentación maloláctica, mientras que en el caso de la amilamina la concentración final fue similar a la inicial. Dimetilamina presentó en todos los casos concentraciones superiores a 50 µg/l, nivel que puede tener efectos

Figura 2
Evolución de las aminas volátiles durante 243 días de envejecimiento de vino tinto en barricas de roble



negativos sobre el aroma de la cerveza según los resultados de Palamand *et al.* (30). Sin embargo, los umbrales de percepción para dimetilamina en vino serán probablemente mayores que en cerveza, así que no se puede afirmar que las concentraciones encontradas en este estudio tengan algún impacto sobre el aroma del vino. Las concentraciones de pirrolidina y etilamina (Figuras 2c y 2d) no mostraron cambios importantes durante el periodo estudiado. La concentración de etilamina no superó los 2 mg/l en ningún vino, valor descrito por Palamand *et al.* (30) como negativo para el aroma de la cerveza.

Ough y Daudt (31) estudiaron la evolución de las aminas volátiles durante el almacenamiento de vinos Pinot Noir y Riesling. Estos autores encontraron que durante el envejecimiento algunas aminas se consumían mientras que otras se formaban, sin embargo los resultados eran diferentes en función del tipo de vino

y de la temperatura de fermentación. En nuestro estudio la concentración de las aminas volátiles no varió de forma importante durante la permanencia del vino en barrica, aunque se observó una disminución en la concentración de dimetilamina. Esta amina podría haber sido consumida por poblaciones bacterianas residuales presentes en el vino, para la obtención de esqueletos carbonados o grupos amino.

Por tanto, existió gran variabilidad en la evolución de las aminas biógenas durante el envejecimiento. Algunas, como histamina y tiramina, aunque se formaron al principio del envejecimiento no se acumularon en el vino probablemente debido a su degradación. Mientras que putrescina y cadaverina, al no ser degradadas, se acumularon en el vino durante el envejecimiento. Las aminas volátiles mostraron pequeñas variaciones a lo largo del envejecimiento aunque en ningún caso se observaron grandes acumulaciones en el vino.



Bibliografía

1. **Bauza, T.; Blaise, A.; Teissedre, P. L.; Cabanis, J. C.; Kanny, G.; Moneret-Vautrin, D. A.** Les amines biogènes du vin. Métabolisme et toxicité. *Bull. O.I.V.* 1995, 767-768, 42-67.
2. **Lehtonen, P.; Saarinen, M.; Vesanto, M.; Riekko-Ia, M. L.** Determination of wine amines by HPLC using automated precolumn derivatization with o-phthalaldehyde and fluorescence detection. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1992, 194, 434-437.
3. **Mayer, K.; Vetsch, U.** pH and biological degradation in wine. *Schweiz. Z. Obst. Weinbau* 1973, 109, 635-639.
4. **Forsythe, W. I.; Redmond, A.** Two controlled trials of tyramine in children with migraine. *Dev. Med. Child Neurol.* 1974, 16, 794-799.
5. **Glória, M. B. A.; Watson, B. T.; Simon-Sarkadi, L.; Daeschel, M. A.** A survey of biogenic amines in Oregon Pinot Noir and Cabernet Sauvignon wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 1998, 49, 279-282.
6. **ten Brink, B.; Damink, C.; Joosten, H. M. L. J.; Huis in't Veld, J. H. J.** Occurrence and formation of biologically active amines in foods. *Int. J. Food Microbiol.* 1990, 11, 73-84.
7. **Straub, B. W.; Kicherer, M.; Schilcher, S. M.; Hammes, W. P.** The formation of biogenic amines by fermentation organisms. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1995, 201, 79-82.
8. **Lehtonen, P.** Determination of amines and amino acids in wine. A review. *Am. J. Enol. Vitic.* 1996, 47, 127-132.
9. **Halász, A.; Baráth, A.; Simon-Sarkadi, L.; Holzapfel, W.** Biogenic amines and their production by microorganisms in food. *Trends Food Sci. Technol.* 1994, 5, 42-49.
10. **Ough, C. S.; Daudt, C. E.; Crowell, E. A.** Identification of new volatile amines in grapes and wines. *J. Agric. Food Chem.* 1981, 29, 938-941.
11. **Buteau, C.; Duitschaever, C. L.; Ashton, G. C.** High-performance liquid chromatographic detection and quantitation of amines in must and wine. *J. Chromatogr.* 1984, 284, 201-210.
12. **Vidal-Carou, M. C.; Mariné-Font, A.** Histamine in wines. *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.* 1985, 25, 58-74.
13. **Torrea, D.; Ancín, C.** Content of biogenic amines in a Chardonnay wine obtained through spontaneous and inoculated fermentations. *J. Agric. Food Chem.* 2002, 50, 4895-4899.
14. **Aerny, J.** Origin of histamine in wines. *Updated Knowledge. Bull. O.I.V.* 1985, 656-657, 1016-1019.
15. **Gerbaux, V.; Monamy, C.** Biogenic amines in Burgundy wines. Contents and origin in wines. *Rev. Fr. Oenol.* 2000, 183, 25-28.
16. **Lonvaud-Funel, A.** Biogenic amines in wine: role of lactic acid bacteria. *FEMS Microbiol. Lett.* 2001, 199, 9-13.
17. **Torrea, D.; Ancín, C.** Influence of yeast strain on biogenic amines content in wines: relationship with the utilization of amino acids during fermentation. *Am. J. Enol. Vitic.* 2001, 52, 185-190.
18. **Office International de la Vigne et du Vin.** Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins et des Moûts. Paris, France, 1990.
19. **Daeschel, M.** Headache and wine. In Proceedings of the Symposium on Wine and Health; Rantz, J., Ed. American Society for Enology and Viticulture: Davis, CA, 1996; pp 29-34.
20. **Soufleros, E.; Barrios, M.; Bertrand, A.** Correlation between the content of biogenic amines and other wine compounds. *Am. J. Enol. Vitic.* 1998, 49, 266-278.
21. **Bidan, P.; Feuillat, M.; Moulin, J. P.** Sparkling wines. French report. 65th Assemblée Générale de l'O.I.V. (General Confederation of O.I.V.) *Bull. O.I.V.* 1986, 663-664, 563-626.
22. **Monteiro, F.; Bisson, L. F.** Amino acid utilization and urea formation during vinification fermentations. *Am. J. Enol. Vitic.* 1991, 42, 199-208.
23. **Slaughter, J. C.; Flint, P. W. N.; Kular, K. S.** The effect of CO₂ on the absorption of amino acids from a malt extract medium by *Saccharomyces cerevisiae*. *FEMS Microbiol. Lett.* 1987, 40, 239-243.
24. **Kruger, L.; Pickerell, A. T. W.; Axcell, B.** The sensitivity of different brewing yeast strains to carbon dioxide inhibition: Fermentation and production of flavour active volatile compounds. *J. Inst. Brew.* 1992, 98, 133-138.

- 25. Leuschner, R. G.; Heidel, M.; Hammes, W. P.** Histamine and tyramine degradation by food fermenting microorganisms. *Int. J. Food Microbiol.* 1998, 39, 1-10.
- 26. Voigt, M. N.; Eitenmiller, R. R.** Role of histidine and tyrosine decarboxylases and mono- and diamine oxidases in amine build-up in cheese. *J. Food Prot.* 1978, 41, 182-186.
- 27. Enes-Dapkevicius, M. L. N.; Nout, M. J. R.; Rombouts, F. M.; Houben, J. H.; Wymenga, W.** Biogenic amine formation and degradation by potential fish silage starter microorganisms. *Int. J. Food Microbiol.* 2000, 57, 107-114.
- 28. Umezawa, M.; Shibata, A.; Umegaki, M.** Production and oxidation of amines by hiochi bacteria. *J. Ferment. Technol.* 1979, 57, 505-511.
- 29. Vidal-Carou, M. C.; Codony-Salcedo, R.; Mariné-Font, A.** Changes in the concentration of histamine and tyramine during wine spoilage at various temperatures. *Am. J. Enol. Vitic.* 1991, 42, 145-149.
- 30. Palamand, S. R.; Hardwick, W. A.; Markl, K. S.** Volatile amines in beer and their influence on beer flavor. *Proc. Am. Soc. Brew. Chem.* 1969, 54-58.
- 31. Ough, C. S.; Daudt, C. E.** Quantitative determination of volatile amines in grapes and wines. I Effect of fermentation and storage temperature on amine concentrations. *Am. J. Enol. Vitic.* 1981, 32, 185-188.



III.11. Evolución del color de vinos microoxigenados durante su envejecimiento en barrica o botella

- 125** 11.1. Introducción
- 126** 11.2. Materiales y métodos
- 126** 11.3. Resultados y discusión
- 130** Bibliografía

M. CANO LÓPEZ, F. PARDO MINGUEZ⁽¹⁾, J.M. LÓPEZ ROCA, E. GÓMEZ PLAZA

Departamento de Tecnología de Alimentos, Nutrición y Bromatología. Facultad de Veterinaria, Universidad de Murcia

⁽¹⁾ Bodegas B.S.I. Jumilla, Murcia

*Original publicado en
"Tecnología del Vino",
Nº25 julio/agosto 2005*

Se ha estudiado el efecto de la aplicación de la técnica de microoxigenación durante la elaboración y, sobre la evolución y estabilidad de color de vinos de Monastrell, cuando estos vinos son envejecidos. Los vinos microoxigenados fueron divididos en dos lotes, uno de ellos se embotelló y otro se utilizó para llenar barricas nuevas de roble americano. Los vinos microoxigenados presentan mayor intensidad colorante que el testigo en el momento del inicio del estudio. Durante el almacenamiento en botella, la intensidad colorante disminuye en todos los vinos pero menos en los vinos que han sido microoxigenados. Tras el paso por la barrica de roble, la intensidad colorante se incrementa en todos los vinos, tanto en el testigo como en los microoxigenados. Al final de los tratamientos se realizó un análisis organoléptico de los vinos, que junto a los resultados analíticos obtenidos se concluye que la dosis baja de microoxigenación resultó ser la más adecuada para mejorar el color de los vinos tintos de Monastrell.

11.1. Introducción

Los antocianos son los compuestos responsables del color rojo de los vinos. En los vinos jóvenes se encuentran de forma libre, pero de esta manera son muy inestables. Diversos pigmentos poliméricos han sido identificados en vinos microoxigenados (1) y en vinos envejecidos en botella y en barrica (2,3,4,5,6,7). La generación de estos pigmentos sigue los siguientes mecanismos:

- Reacciones de condensación directa entre antocianos (A) y taninos (T), dando estructuras más complejas que los antocianos monómeros, de color similar a los antocianos pero resistentes a la decoloración por SO_4^{2-} .
- Reacciones de condensación mediante puentes de etilo, donde está involucrado el acetaldehído, producto que aparece en el vino producido en pequeñas cantidades por las levaduras durante el metabolismo de azúcares (1) y por la oxidación de etanol; su formación es más rápida que los pigmentos por condensación directa y presentan un color malva.
- Nuevos pigmentos de bajo peso molecular, formados mediante la cicloadición de metabolitos producidos por las levaduras, como el acetaldehído, ácido pirúvico o vinilfenoles, con el antociano, generando pigmentos como la Vitisina A y B y los antocianovinilfenoles; estos pigmentos son ligeramente anaranjados.

La presencia de estos pigmentos produce un incremento de color y son más resistentes a las variaciones de pH, a la decoloración de sulfuroso y a las oxidaciones que los antocianos libres; estabilizando así el color del vino.

El oxígeno juega un papel importante en diversos procesos bioquímicos en los mostos y en los vinos, tanto durante la fermentación alcohólica como en las reacciones de oxidación y/o polimerización de compuestos polifenólicos que se producen durante el envejecimiento del vino.

Dada la importancia de la presencia de pequeñas cantidades de oxígeno y de acetaldehído en la formación de pigmentos poliméricos coloreados, nació en la década de los 90 la técnica de la microoxigenación, basada en el aporte controlado de pequeñas cantidades de oxígeno al vino mediante un microdifusor poroso, de forma continua y lenta, siendo la velocidad de aporte de oxígeno inferior a la velocidad de consumo, evitando la acumulación en vino y generando la máxima cantidad posible de este aldehído.

Un estudio previo (8) ha demostrado que la microoxigenación mejora las características cromáticas y organolépticas de los vinos de Monastrell. En este estudio, se pretende conocer la evolución de estos vinos microoxigenados durante su estancia en barrica y botella, durante 6 meses, respecto a un vino testigo y así determinar la dosis de aporte de oxígeno más adecuada durante su elaboración.

11.2. Materiales y métodos

Un vino tinto de la variedad Monastrell elaborado en la campaña 2003 por Bodegas BSI de Jumilla (Murcia) fue microoxigenado con diferentes dosis de oxígeno: baja, media y alta, en las condiciones que muestra la Tabla 1.

Un mes después de finalizar la microoxigenación, los diferentes vinos (microoxigenados y testigo) se divi-

dieron en dos lotes, una parte se sometió a envejecimiento en barrica nueva de roble americano con tostado medio y el otro fue directamente embotellado.

11.2.1. Determinaciones fisico-químicas y espectrofotométricas

Las medidas de absorbancia se realizan en un espectrofotómetro Helios Alpha (Thermospectronic, EE.UU.). Las muestras son centrifugadas y se ajustó el pH a 3.6. La intensidad de color (IC) se calculó como la suma de absorbancias a 620 nm, 520 nm y 420 nm (9). El tono como el coeficiente entre la absorbancia a 420 nm y 520 nm (10). El análisis de antocianos totales y los índices de PVPP, se efectuó siguiendo los métodos descritos por Ribereau-Gayon et al. (11). La fracción de color debida a los pigmentos poliméricos se calculó de acuerdo con los métodos descritos por Boulton (11).

11.2.2. Análisis sensorial

Se llevaron a cabo dos tipos de pruebas sensoriales, una descriptiva de perfil y otra triangular. En el primer caso, los atributos a valorar son previamente descritos y el panel de cata para este tipo de pruebas estaba formado por cinco catadores experimentados, miembros de la Estación Enológica de Jumilla.

La prueba triangular se aplica para determinar si existen diferencias entre las características de dos vinos. Para determinar los resultados se utilizó la técnica del "juicio forzado" en la que se suman únicamente las respuestas correctas y se comprueba mediante tablas estadísticas si la diferencia es significativa. Los catadores que participaron en esta prueba fueron ocho, sin entrenamiento previo, a los que se les presentó una ficha de cata en la que debían evaluar el grado de diferencia apreciado.

11.3. Resultados y discusión

Los resultados de nuestro estudio previo (8) mostraron que los vinos microoxigenados, y principalmente M1 y M2, presentaban características cromáticas mejores que los vinos testigo. Pero es necesario evaluar el comportamiento de los vinos microoxigenados durante el envejecimiento para comprobar si las mejores características cromáticas obtenidas son estables y para ello se evalúa su comportamiento durante un envejecimiento de seis meses en barrica y en botella.

11.3.1. Evolución de las características cromáticas de los vinos microoxigenados en botella

La intensidad de color baja para todos los vinos durante el almacenamiento en botella (Figura 1). Aun así, la mayor intensidad de color de los vinos microoxigenados se mantiene aunque los vinos M3 sufren el descenso más importante. El tono (Figura 2) se va incrementando

Tabla 1
Condiciones de microoxigenación antes del envejecimiento en barrica y botella. Concentración de O₂ en mL/L/mes

Vino	Final FA e inicio FML (30/10/03 al 21/11/03)	Final de FML (21/01/04-25/02/04)	Final de FML (25/02/04-25/03/04)
Testigo	-----	-----	-----
M1	5	3	1.5
M2	10	5	2.5
M3	15	7	7.5

FA: fermentación alcohólica

FML: fermentación maloláctica

para todos los vinos pero los mayores incrementos se observan en el vino testigo, lo que muestra la mayor estabilidad de los vinos microoxigenados.

El contenido de antocianos totales (Figura 3) descende ligeramente y prácticamente por igual en todos los vinos durante la experiencia. El descenso es más acusado que el experimentado en la intensidad de color. Esto puede ser debido a que, aunque la cantidad de antocianos totales disminuye, la fracción relacionada con los poliméricos aumenta (Figura 4) y estos compuestos contribuyen más al color del vino puesto que resisten la decoloración por SO_2 y la hidratación. Entre estos compuestos se pueden encontrar piranoantocianos y complejos antociano-tanino. La extensión de las uniones antociano-tanino se puede también medir por el índice de PVPP, que representa el porcentaje de antocianos combinados con taninos y nos da una idea del incremento y estabilidad del color. Este índice se incrementa durante el almacenamiento en botella (Figura 5).

Se puede observar que durante el almacenamiento en botella los cuatro tipos de vinos se comportan de forma similar pero siempre se siguen manteniendo las diferencias ya encontradas al inicio de la experiencia entre los vinos microoxigenados y el testigo.

Figura 1
Evolución de la intensidad de color durante el almacenamiento de los vinos microoxigenados en botella

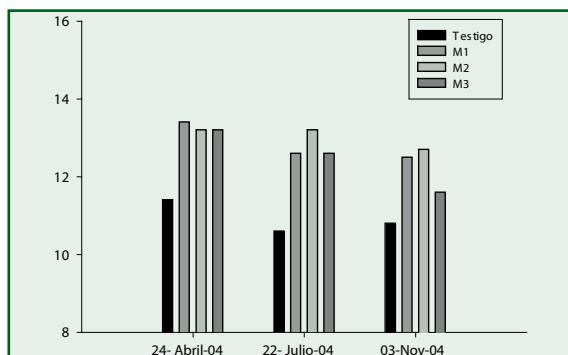


Figura 2
Evolución del tono durante el almacenamiento de los vinos microoxigenados en botella

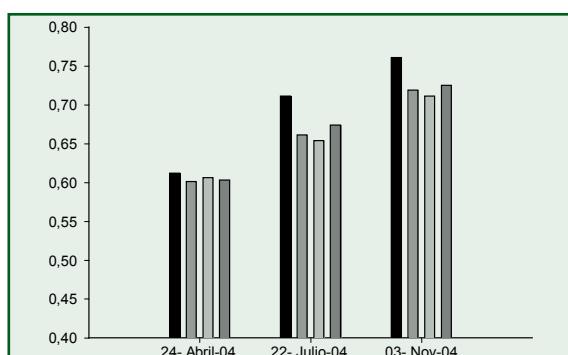


Figura 3
Evolución de los antocianos totales durante el almacenamiento de los vinos microoxigenados en botella

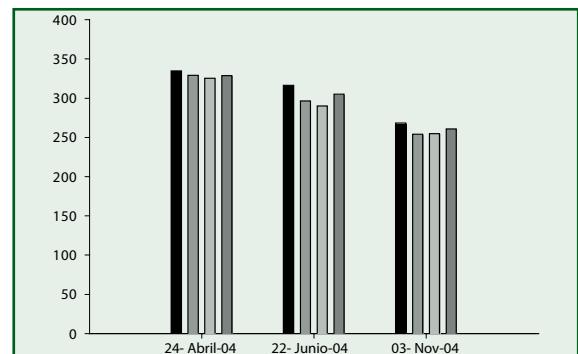


Figura 4
Evolución de la fracción de antocianos polímeros durante el almacenamiento de los vinos microoxigenados en botella

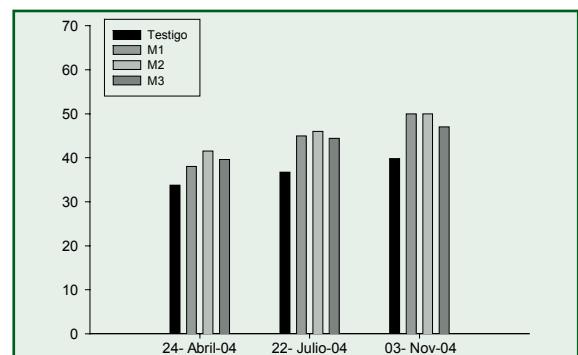


Figura 5
Evolución del índice de PVPP durante el almacenamiento de los vinos microoxigenados en botella

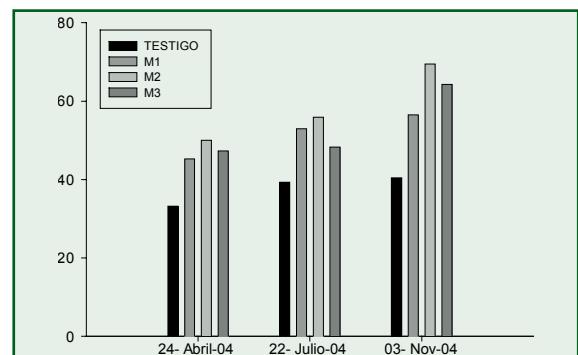
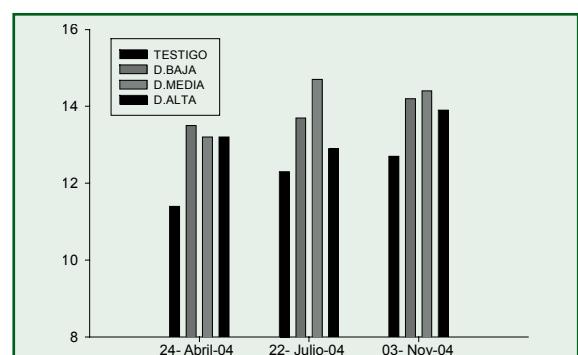


Figura 6
Evolución de la intensidad de color durante el almacenamiento de los vinos microoxigenados en barrica de roble americano



11.3.2. Evolución de las características cromáticas durante el envejecimiento en barrica

De igual forma que lo encontrado durante el envejecimiento en botella, tanto los vinos microoxigenados como el testigo se comportan de igual forma durante el periodo de crianza, y las mejores características alcanzadas durante la microoxigenación se siguen manteniendo después de 6 meses en barrica nueva de roble. Si que se han observado diferencias cromáticas en los vinos debido al sistema de envejecimiento: reductor (botella) u oxidativo (barrera). La intensidad de color decrece en los vinos almacenados en botella y aumenta en los vinos en barrica (Figura 6), sugiriendo que las reacciones oxidativas generan mas pigmentos coloreados que las reacciones no oxidativas, debido probablemente a la microoxigenación natural que experimenta el vino en barrica y que favorece la formación de compuestos coloreados, siendo estos pigmentos, tal y como hemos comentado antes, más estables respecto a la hidratación y a la decoloración por sulfuroso (13), asegurando el color de los vinos envejecidos (14). Además, la microoxigenación natural de las barricas puede favorecer la formación de piroantocianos y flavanil-piroantocianos a través de cicloadiciones antociano-acetaldehido (15).

El tono sube en todos los vinos, probablemente por polimerización de taninos, pero menos en los microoxigenados (Figura 7). Las Figuras 8 y 9 muestran un menor descenso de antocianos totales que los detectados en el almacenamiento en botella y la proporción de antocianos que están polimerizados es mayor que en botella. Aunque esta fracción es mayor, el índice de PVPP es similar al encontrado durante el periodo de botella, porque quizás, en el ambiente oxidativo, se favorece mas la formación de piranoantocianos (resistentes al SO_2) que de complejos antociano-tanino, que es lo que mide el índice de PVPP.

Figura 7
Evolución del tono durante el almacenamiento de los vinos microoxigenados en barrica de roble americano

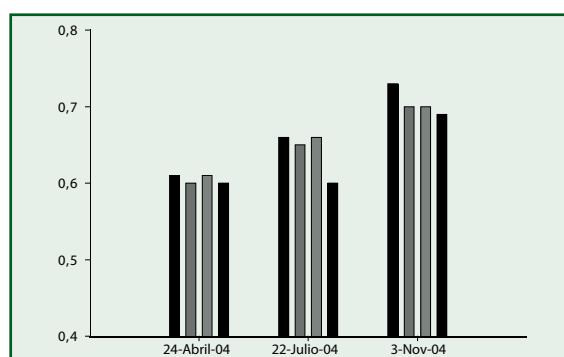


Figura 8
Evolución de los antocianos totales durante el almacenamiento de los vinos microoxigenados en barrica de roble americano

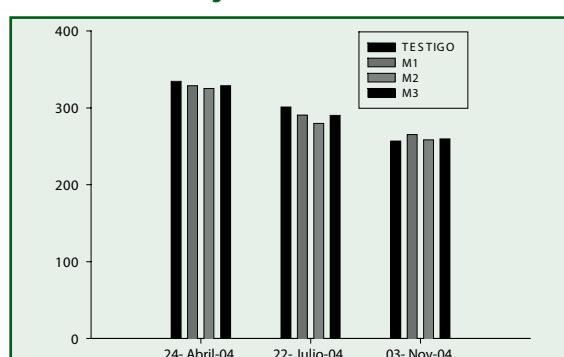


Figura 9
Evolución de la fracción de antocianos poliméricos durante el almacenamiento de los vinos microoxigenados en barrica de roble americano

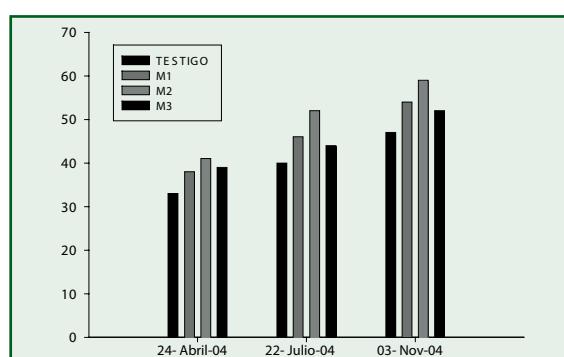
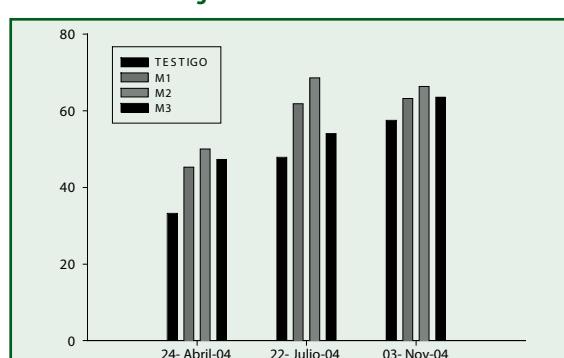


Figura 10
Evolución del índice de PVPP durante el almacenamiento de los vinos microoxigenados en barrica de roble americano



Tras el almacenamiento en botella y la crianza en barrica se realizó un análisis organoléptico de los vinos, concluyendo que después de seis meses en botella los vinos microoxigenados muestran más intensidad de color, más calidad del aroma y similar cuerpo y persistencia, aunque se detectan notas de amargor y astringencia (Figura 11), las mejores características se encuentran en M1 y M2. En la Tabla 2 se observa el resultado de la cata triangular, que muestra que M1 es el vino preferido. Los vinos microoxigenados que han pasado seis meses en barrica (Figura 12) muestran más intensidad de aroma y más calidad de aroma, excepto M3 y su valoración de color es más alta. Los vinos microoxigenados muestran más sequedad y los vinos M3 más astringencia y amargor. En la cata triangular, M1 es de nuevo el vino preferido.

Los resultados demuestran que las mejoras obtenidas durante la microoxigenación de vinos de Monastrell se mantienen durante el almacenamiento, ya sea en ambiente reductor u oxidativo, siendo sensorialmente los vinos preferidos, principalmente los vinos microoxigenados con la dosis más baja (M1).

Figura 11
Resultados del análisis sensorial de los vinos microoxigenados y el vino testigo después de seis meses de almacenamiento en botella



Figura 12
Resultados del análisis sensorial de los vinos microoxigenados y el vino testigo después de seis meses de almacenamiento en barrica de roble americano

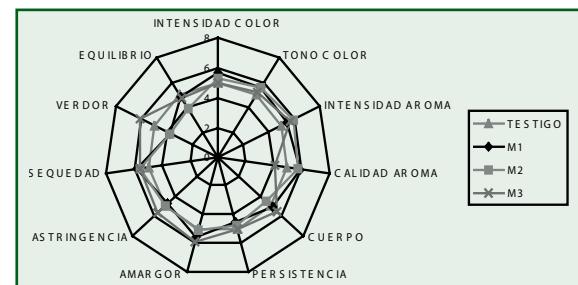


Tabla 2
Resultados de la cata triangular de los vinos microoxigenados y el testigo (número de catadores: 8)

Enfrentamiento	Botella		Barrica	
	Número de aciertos	Muestra preferida	Número de aciertos	Muestra preferida
T-M1	6	2(T)-4(M1)	6	1(T)-5(M1)
T-M2	5	2(T)-3(M2)	5	3(T)-2(M2)
T-M3	5	4(T)-1(M3)	3	3(T)-0(M3)
M1-M2	4	4(M1)-0(M2)	5	4(M1)-1(M2)

Bibliografía

- (1) **Atanasova V., Fulcrand H., Cheynier V., Moutonet M. (2002)** Effect of the oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making. *Anal. Chim. Acta* 458, 15-27.
- (2) **Wang H., Edward J.R., Shrikhande J. (2003)**. Anthocyanin transformation in Cabernet Sauvignon wine during aging. *J. Agric. Food Chem.* 51, 7989-7994.
- (3) **Bakker J. and Timberlake C.F. (1997)**. Isolation, identification and characterization of new color-stable anthocyanins occurring in some red wine. *J. Agric. Food Chem.* 45, 35-47.
- (4) **Mateus N, Silva A.M.S., Vercauteren J., Freitas V.(2001)**. Occurrence of anthocyanin-derived pigments in red wines. *J. Agric. Food Chem.* 49, 4936-4840.
- (5) **Mateus N., Pascual-Teresa S., Rivas-Gonzalo J.C., Santos Buelga C. (2002)**. Structural diversity of anthocyanin-derived pigments in port wines. *Food Chem.* 76, 335-342.
- (6) **Revilla I., Pérez-Magariño S., González-SanJosé M.L., Beltran S. (1999)** Identification of anthocyanin derivatives in grape skin extracts and red wine by liquid chromatography with diode array and mass spectrometric detection. *J. Chromatogr. A* 847, 83-90.
- (7) **Morata A., Gómez-Cordovés M.C., Colomo B., Suárez J.A. (2003)**. Pyruvic acid and acetaldehyde by different strains of *Saccharomyces cerevisiae*: relationship with vitisin A and B formation in red wines. *J. Sci. Food Agric.* 51, 7402-7409.
- (8) **Cano-López, M.; Pardo Minguez, F.; López-Roca, J.M.; Gómez-Plaza, E. (2005)** Efectos de la microoxigenación en vino tinto. *Enólogos* 34, 46-50.
- (9) **Glories Y. (1978)**. Recherches sur la matière colorant des vins rouges. *Thesis de la Université de Bordeaux, Université de Bourdeau*.
- (10) **Sudraud P.(1958)**. Interpretation des courbes d'absorption des vins rouges. *An Technol Agric.* 7,203-208.
- (11) **Ribéreau-Gayon P., Gories Y., Maujean A., Durbourdieu D.(1998)**. *Traité d'Oenologie.2. Chimie du Vin. Stabilisation et traitements.* Editorial Dunod.
- (12) **Boulton R.B. (2001)**. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color in red wine: a critical review. *Am. J. Enol. Vitic.* 52, 67-87.
- (13) **Cheynier, V.; Remy, S.; Fulcrand, H. (2000)**. Mechanism of anthocyanin and tannin changes during winemaking and aging. *Proceedings of the ASEV 50th Anniversary Annual Meeting, Seattle, Washington*, pp. 337-344.
- (14) **Remy, S.; Fulcrand, H.; Cheynier, V.; Moutoulet, M. (2000)**. First confirmation in red wine products resulting from direct anthocyanin-tannin reactions. *J. Sci. Food Agric.* 80, 745-751.
- (15) **Fulcrand, H.; Atanasova, V.; Salas, E.; Cheynier, V.** The fate of anthocyanins in wine. Are they determining factors?. *En: Red wine color. Revealing the mysteries. American Chemical Society, Washington*, pp. 68-88.

III.12. La crianza en barricas sobre lías de los vinos tintos. Interés de las oxidaciones en condiciones de reducción

- 133** 12.1. Introducción
- 134** 12.2. Definición de la oxidación controlada, de la oxidación acoplada y de las oxidaciones en condiciones de reducción
- 138** 12.3. Intereses y aportaciones de la crianza sobre lías de los vinos tintos
- 140** 12.4. Interpretación del modo de acción de los coloides solubles que resultan de la autolisis de las levaduras
- 142** 12.5. Conclusiones
- 143** Bibliografía

Artículo cedido
por la revista
www.infowine.com
(2005, Nº 61)

12.1. Introducción

Los mecanismos de óxido-reducción durante la crianza de los vinos están determinados principalmente por el ritmo de las aportaciones de oxígeno. Las oxidaciones son causadas bien por el oxígeno del aire aprovechando trasiegos, rellenos u otras operaciones, o bien durante las microoxigenaciones en que se utiliza oxígeno puro difundiéndolo lentamente en el vino con dosis preestablecidas.

Hoy en día se conocen mejor los diferentes efectos del oxígeno. Se sabe por ejemplo, que en tintos, las transformaciones provocadas son indispensables para estabilizar el color de los vinos y para suavizar los taninos. Pero junto a la acción positiva de las oxidaciones no podemos descuidar los efectos nocivos. En el contexto internacional, el mercado está interesado en vinos afrutados, de colores vivos y profundos y de taninos redondos, que permitan un consumo precoz. Sin embargo las oxidaciones provocan a menudo una disminución inevitable de los aromas afrutados y al mismo tiempo, en función de la frecuencia y la intensidad de las aportaciones de oxígeno, la estructura fenólica del vino así como su color pueden sufrir una evolución prematura: vinos aplanados y fatigados por la precipitación de los taninos más polimerizados y evolución del color hacia matices teja por degradación de la materia colorante. De hecho, y en lo referente a la crianza oxidativa, hay que tener en cuenta la dosis de oxígeno que mejor se adapta al perfil fenólico del vino en cuestión, así como el aprovechamiento de las sustancias reductoras que permiten limitar los efectos negativos del oxígeno, como la destrucción del color y la pérdida de los aromas afrutados. Si tuviéramos que definir con pocas palabras la crianza de los vinos modernos elegiríamos « oxidaciones en condiciones de reducción ». Sin embargo tenemos que reconocer que este concepto presentado como innovador no es más que la vuelta a antiguas prácticas que recomendaban crieras precoz asciadas a conservaciones prolongadas sobre lías de levaduras, prácticas que en la Borgoña se han mantenido.

Las lías de levaduras llamadas también lías finas, parecen jugar un papel central en la crianza de los vinos. En trabajos precedentes, subrayamos el interés de esta práctica, principalmente por las aportaciones de polisacáridos que intervienen en la redondez y untuosidad de los vinos (Vivas y otros, 2001 a y b). Como ya se sospechaba hace algunos años, el papel de los compuestos nitrogenados en la regulación de los

procesos oxidativos tiene una gran importancia (Vivas y otros, 2003; Vivas y otros, 2004). Esta afirmación fue consolidada por los trabajos de Lavigne-Cruège y otros (2003) que demostraron el papel del glutatión en la estabilidad de las moléculas responsables de los aromas afrutados de los vinos blancos. Por otra parte, en el sector agroalimentario, se conoce bien la capacidad reductora de los aminoácidos sulfurados y de los péptidos y su empleo en el control de las oxidaciones. Parece por tanto interesante el poder estudiar las posibilidades de control de las oxidaciones ya no actuando a través de los reductores tradicionales (SO_2 , ácido ascórbico) sino a través de los compuestos nitrogenados que provienen de las reacciones autolíticas de las levaduras presentes en las lías frescas.

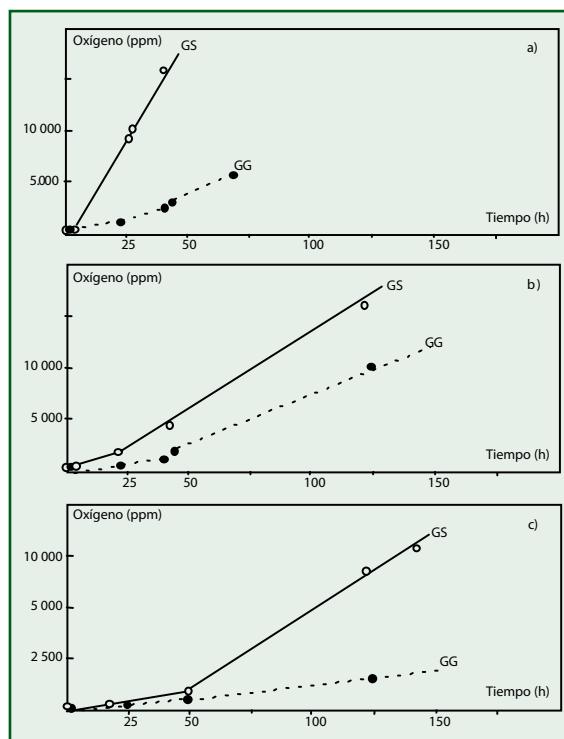
12.2. Definición de la oxidación controlada, de la oxidación acoplada y de las oxidaciones en condiciones de reducción

12.2.1. Oxidación controlada

La oxidación controlada es una característica propia de la crianza en barricas. Ocurre simultáneamente una contribución lenta y continua de oxígeno, debida a la porosidad de la madera de la barrica y a los elagitaninos, moléculas muy reactivas que participan en ausencia de oxígeno en el aumento del potencial de óxido-reducción.

Las características de porosidad de las barricas han sido muy discutidas en el pasado. Actualmente, gracias a la puesta a punto de un equipo específico, es posible eliminar cualquier duda sobre este tema. Hemos diseñado un equipo que comprende una doble cámara. La primera en contacto con el exterior; la segunda en un circuito cerrado que contiene nitrógeno puro. Entre las dos, un trozo de madera colocado en la misma dirección que las duelas en la barrica, fijado sobre un soporte con una cola no porosa. La estanqueidad del conjunto está asegurada por un sistema de juntas y está controlada por la colocación en lugar de la pieza de madera de una pieza de acero. Según este dispositivo, el oxígeno, determinado mediante un electrodo específico, aparece con el tiempo en la cámara que contiene nitrógeno y viene transferido directamente desde el aire de la atmósfera de la primera cámara a través de las fibras de la madera. Todo el dispositivo funciona a presión atmosférica. Se observa efectivamente, en la figura 1, que con el tiempo el oxígeno se acumula, lo que representa la demostración de la porosidad de la madera; pero también que los granos gruesos son menos porosos que los granos finos. Por último el espesor de la madera influye sobre la velocidad de transferencia.

Figura 1
Incidencia del grano de la madera y de su espesor sobre la cinética de transferencia del oxígeno (GS, grano fino; GG grano grueso) ; 2 mm; b) 4 mm; c) 8 mm



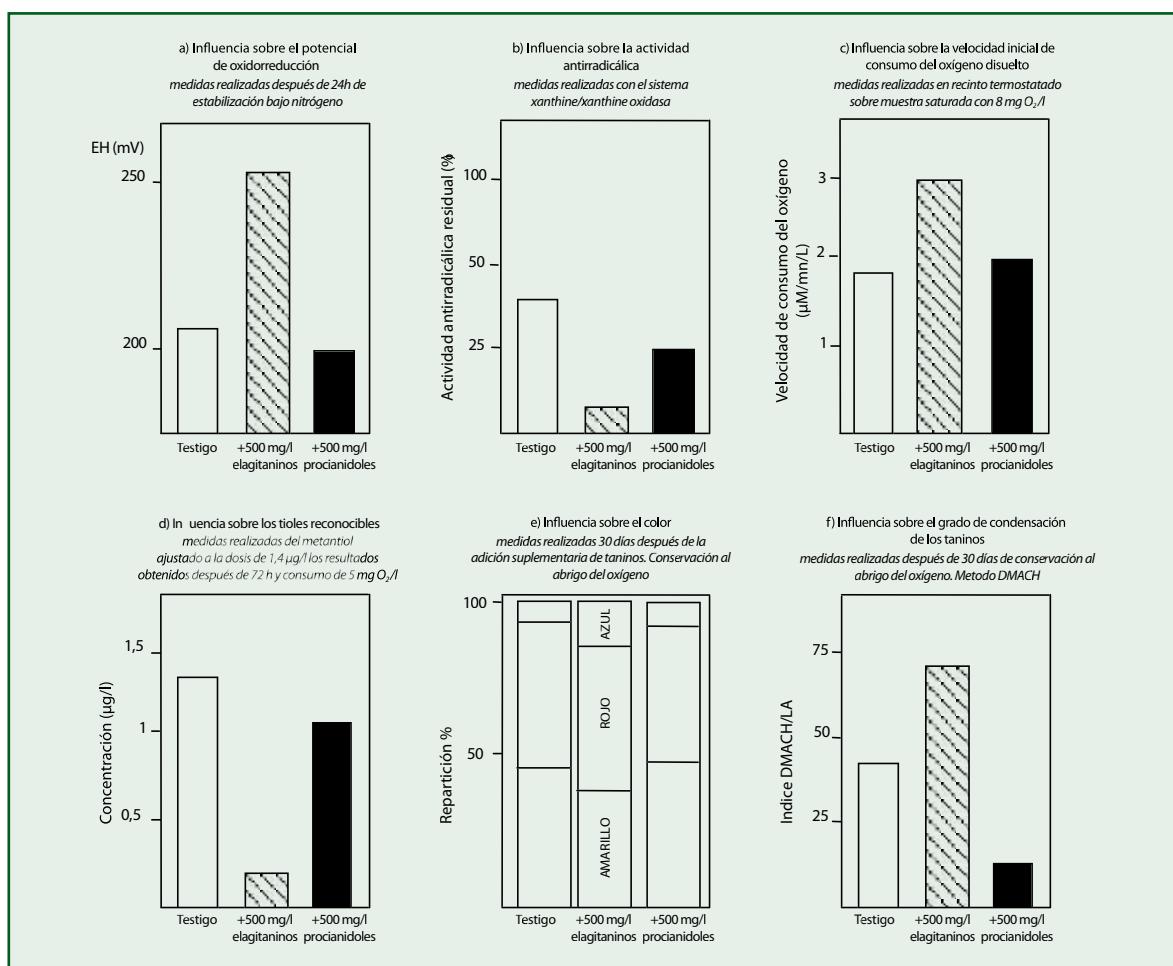
Los elagitaninos son unas moléculas muy hidrosolubles que se disuelven fácilmente en el vino durante la crianza en barricas nuevas. El tostado no provoca una reducción significativa de su concentración en el vino ya que la zona de absorción del vino (8-12 mm) es superior a la zona de influencia del tostado (<5 mm). Estos taninos de la madera son, y con mucho, más oxidables y unos anti-radicales más efectivos que los taninos de la uva. Estas características les confiere un valor muy especial. (fig. 2):

- Los elagitaninos aumentan por sí solos el potencial de óxido-reducción sin requerir la presencia de oxígeno disuelto (Fig. 2a). De esta forma vuelven el medio más oxidable y favorecen el conjunto de las reacciones de oxidación
- Los elagitaninos capturan masivamente los radicales libres protegiendo de esta forma los constituyentes del vino de los efectos violentos de una oxidación radicálica. (fig. 2b)
- Los elagitaninos tienen la capacidad de capturar el oxígeno para utilizarlo en numerosas reacciones. Poseen una velocidad de consumo de oxígeno muy rápida, superior a la de los taninos de la uva (fig. 2c).

De esta forma todas estas propiedades fundamentales permiten una degradación de tioles reconocibles y disminuyen en parte el carácter reducido de los vinos (fig. 2d). Por otra parte, aseguran una buena evolución del color al favorecer un porcentaje importante de matices rojos y malva-azulados, que

dan al vino una coloración más intensa, más oscura y más profunda (fig. 2e). Por último, aseguran gracias a la formación de etanal, consecutiva al consumo de oxígeno, un aumento del grado de condensación de los taninos de la uva disminuyendo su astringencia. (fig. 2f).

Figura 2
Algunas propiedades importantes de los elagitaninos. Comparación con los proantocianoides de las uvas. Experimentaciones realizadas con un vino tinto del año (Merlot)

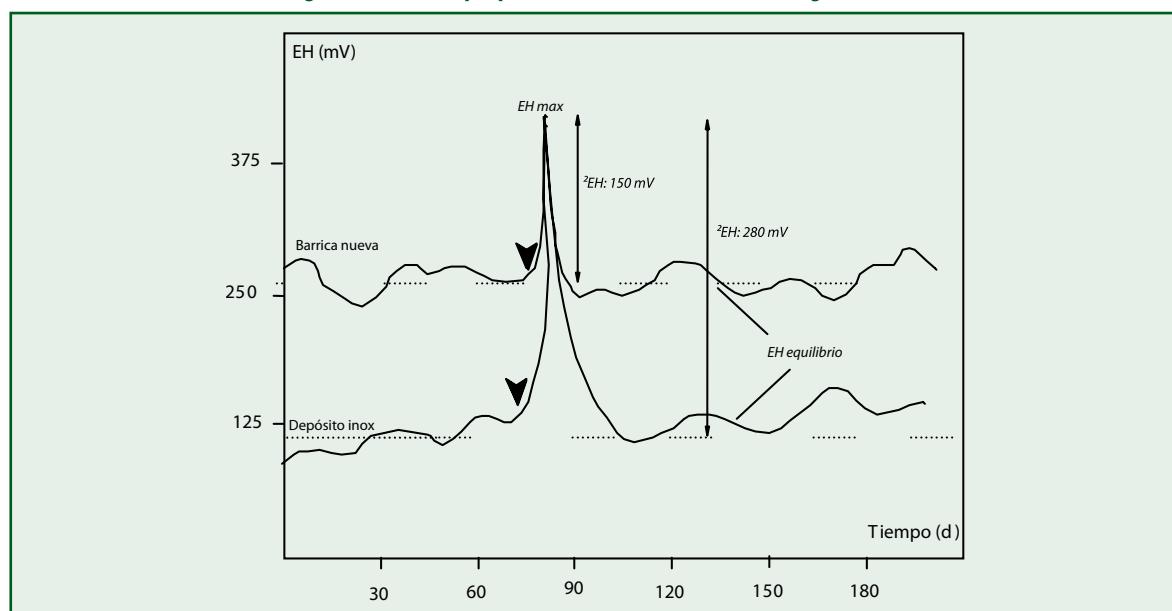


En el campo de los equilibrios redox, es claro el interés de una oxidación definida controlada. En particular, esta permite alcanzar potenciales de óxido-reducción en equilibrio más altos que en depósitos de acero inoxidable o de cemento de grandes dimensiones (figura 3), gracias a esto el medio se encuentra siempre en un estado físico-químico más bien oxidativo; el vino evoluciona de esta forma sensiblemente. Pero el aspecto más significativo es un mecanismo amortiguador de los efectos de las oxidaciones violentas. Es fácil notar que en el caso de una oxidación controlada, comparada con una crianza reductora estricta, el aumento del potencial de óxido-reducción a continuación de un trasiego o de cualquier otra contribución de oxígeno es mucho más limitado de modo que la variación de EH entre el estado inicial (estado

de equilibrio) y el estado final (sobreoxidado) es más pequeña y siempre favorable a la crianza en barrica (fig. 3). La riqueza fenólica de los vinos actúa limitando el aumento de EH y disminuye sensiblemente el valor de Δ EH del 20 al 30 %. En la práctica, cuando ocurre una fuerte variación del EH de forma repetida, generalmente hemos constatado disminuciones importantes del aroma varietal de los vinos, una evolución prematura del color hacia los matices amarillos y un aplanamiento de los taninos. Es por lo tanto en la regularidad de los fenómenos oxidativos donde reside la calidad de la crianza. Es en este caso que se privilegian los efectos favorables de las oxidaciones que son un aumento de la estructura y de la estabilidad y se minimizan los impactos negativos de las degradaciones oxidativas.

Figura 3

Incidencia del modo de almacenamiento de los vinos durante la crianza sobre la variación del potencial (EH). Incidencia de un trasiego con aireación que provoca una casi saturación de oxígeno (flechas)



12.2.2. La oxidación acoplada

En la práctica, no es exactamente el oxígeno el que hace evolucionar el vino, si no que son las formas activas que actúan en cascada. Inicialmente tiene lugar la penetración del oxígeno en el vino que, al provocar un aumento del potencial de óxido-reducción, activa los sistemas redox y las reacciones de oxidación. Llegados a este punto los compuestos fenólicos (par redox) se auto-oxidan y pasan de su forma reducida a su forma oxidada; Estas formas oxidadas son quinonas que se polimerizan, aumentando, por lo menos inicialmente, el color amarillo de los vinos antes de

precipitar. El resultado es la formación de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), que puede oxidar el etanol a etanal y si está en exceso forma, a través de la reacción de Fenton, un anión superóxido (OH^-) que puede oxidar las sustancias frágiles como las del aroma afrutado o los antocianos libres. Todos estos procesos están resumidos en la figura 4. Es necesario precisar que en este esquema general cualquier oxidación violenta, cualquier fuerte activación de las parejas redox del vino por aumento del EH o cualquier producción excesiva de peróxido de hidrógeno en relación a las necesidades de oxígeno del vino, conducen irremediablemente a fenómenos de degradación.

Figura 4

Esquema simplificado de las oxidaciones acopladas en los vinos en presencia de oxígeno y de cationes metálicos catalizadores

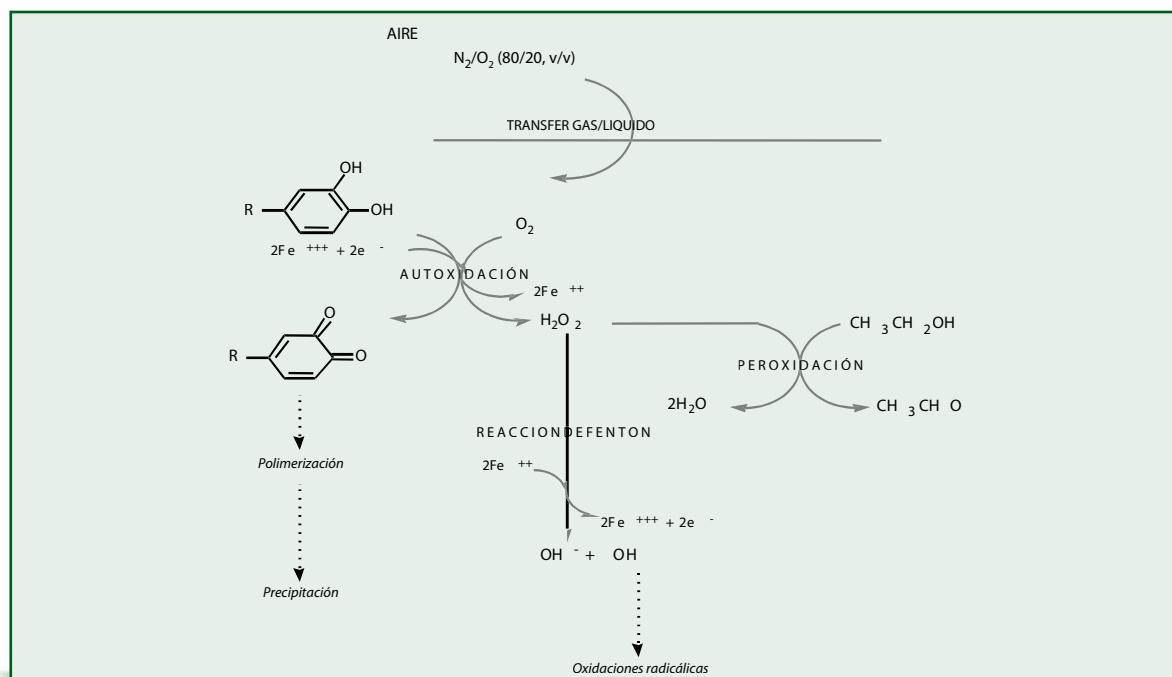
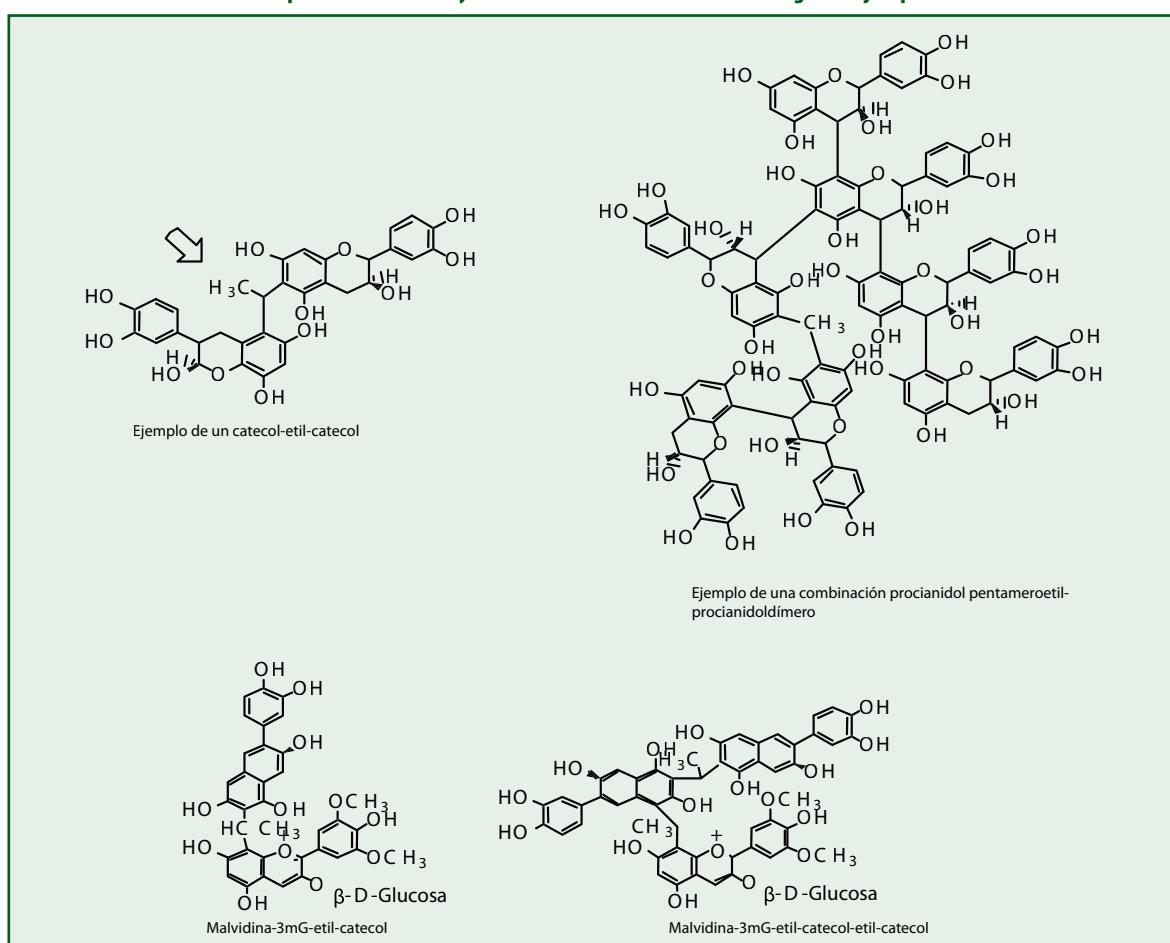


Figura 5
Estructura de combinaciones de polifenoles característicos sometidos a una crianza oxidativa: etil-flavanoles, etil-proantocianoides y etil-antocianos. Presentación de algunos ejemplos



El etanal producido juega a continuación un papel de primer orden en la polimerización de los taninos y en la estabilización de la materia colorante. En un nivel puramente molecular, las modificaciones aportadas por una crianza oxidativa llevan a la aparición de formas polimerizadas de los taninos y de los antocianos usando el etanal como pivote de la condensación. El término usado en química para designar estos elementos es nucleófilo. Estas formas no se encuentran presentes en la uva o en los extractos frescos de pieles y pepitas; Las encontramos solamente cuando se forma etanal. Principalmente durante la fermentación alcohólica y la crianza oxidativa de los vinos. Damos algunos ejemplos de estas estructuras en la figura 5.

En el laboratorio, es fácil imitar las principales reacciones que tienen lugar durante una crianza oxidativa añadiendo etanal en cantidades variables. Al fin de definir el papel del etanal en los cambios de composición y estructura de los compuestos fenólicos de los vinos tintos, se analizaron una serie de muestras provenientes del mismo lote de vino y adicionadas de etanal. Se crearon 4 muestras con diferentes contenidos en etanal: 0, 50, 100, 150 mg/l. Los análisis se realizaron después de 3 meses de conservación bajo nitrógeno, a 20°C y en la oscuridad. Los resultados están reagrupados en la tabla 1.

Tabla 1
Influencia de la adición de etanal sobre los compuestos fenólicos de los vinos tintos.
(Análisis realizados después de 3 meses)

Etanal adicionado (mg/l)	0	50	100	150
Etanal consumido (mg/l)	0	32	87	128
d*	45	43	36	32
IC#	0,52	0,71	0,47	0,38
Tonalidad†	0,66	0,7	0,88	0,87
Antocianos totales (mg/l)	248	94	26	28
Taninos totales (LA) (g/l)	3,1	2,8	1,9	2
Indices (%) :				
Combinación TA	37	78	92	95
% de polifenoles no dializables	14	26	36	34

* polifenoles totales (D.O. 280 nm)

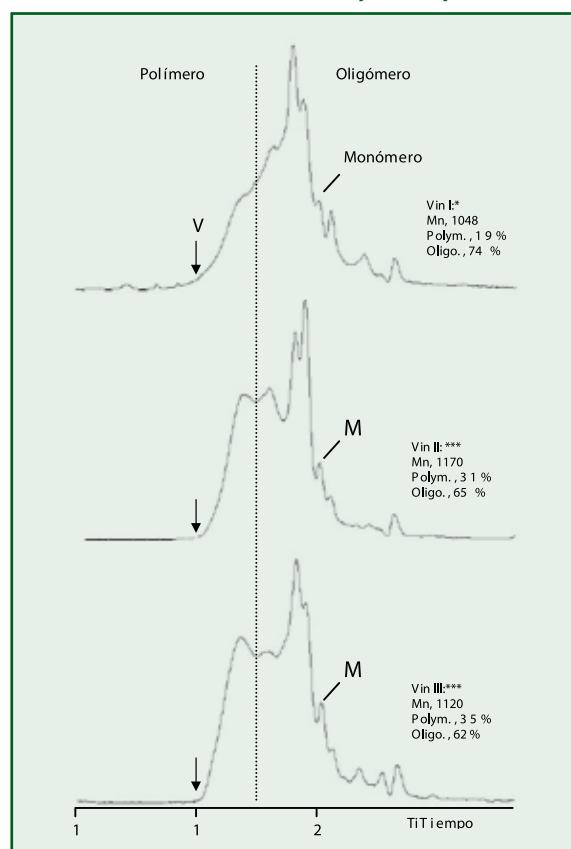
Intensidad colorante ($\Sigma 420, 520, 620$ nm)

† 420/520

El contenido en antocianos totales, determinados por decoloración con el SO_2 , disminuye proporcionalmente a la cantidad de etanal adicionado. Por encima de 100mg/l de etanal, el contenido de antocianos alcanza un valor límite del orden de 30 mg/l. Paralelamente a este fenómeno, se observa un aumento del nivel de combinación taninos-antocianos, estimado con el índice ppp; el vino pasa de un color rojo claro a un color azul/malva oscuro. A partir de 100 mg/l de etanal, todos los antocianos están englobados dentro de estructuras complejas, más estables. Las adiciones de etanal provocan igualmente una disminución importante del resultado del análisis de los taninos, relacionado de algún modo con la precipitación de una parte de los compuestos fenólicos. La disminución del contenido en fenoles totales lo ratifica. La precipitación de los taninos está provocada por un aumento de su grado de condensación. Cuando el índice de polifenoles no dializables alcanza un valor cercano a 35 una parte consecuente de taninos se vuelve insoluble en un medio hidroalcohólico al 12% vol. de etanol. El aumento del grado de polimerización de los taninos del vino y la disminución de su astringencia son los fenómenos normales de una crianza oxidativa. Después de la crianza se observa además, en vinos con contenidos comparables en polisacáridos, que aquellos con un nivel de taninos polimerizados alto son también los mejor considerados en cata (Fig. 6).

Figura 6

Cromatograma de exclusión estérica de los procianidoles totales de diferentes vinos tintos bajo forma peracetilada



(Mn masa molecular media).

Los asteriscos indican la calidad del vino degustado

(* débil, ** medio, *** excelente)

12.2.3. Las oxidaciones en condiciones de reducción

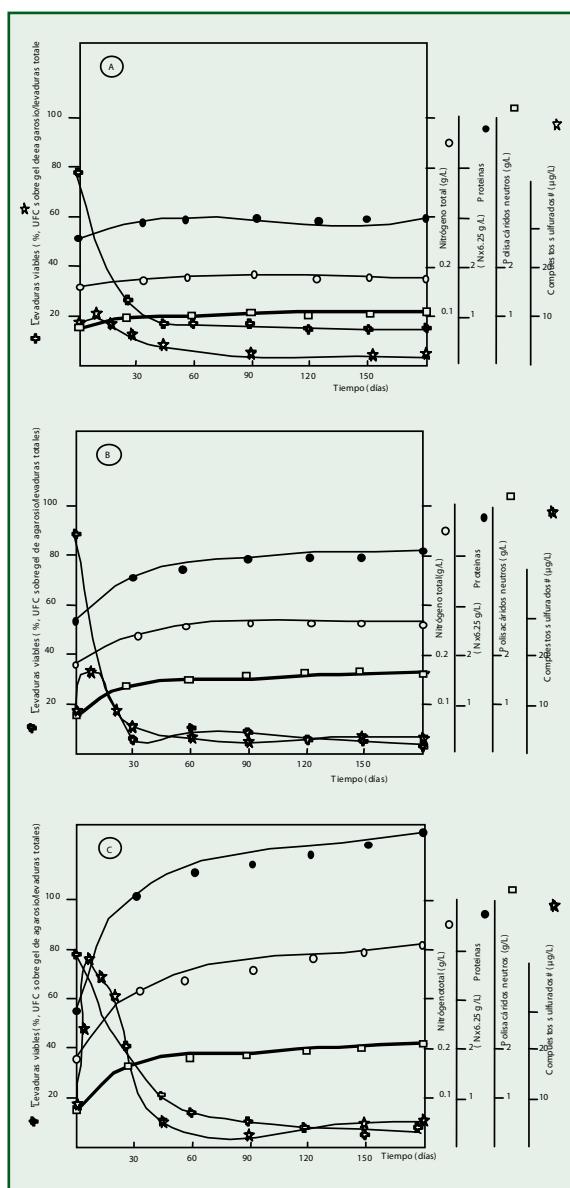
Se habrá observado con la lectura de los datos ya presentados, que la calidad de una oxidación se concibe favoreciendo los mecanismos de estabilización, permitidos por la formación de etanal y limitando los fenómenos de degradación tanto como sea posible. Estos últimos tienen lugar en dos casos: El primero corresponde a unas oxigenaciones violentas que contribuyen al aumento del potencial de óxido-reducción (ΔEH significativo) y a la activación de sistemas redox, la oxidación es en este caso rápida y produce efectos nefastos; el segundo corresponde a un aporte de oxígeno excesivo en relación a la riqueza fenólica del vino y su sensibilidad hacia el oxígeno, el exceso de peróxido de hidrógeno es entonces transformado en radicales libres y actúa sobre las sustancias más frágiles del vino. Así en el marco de la salvaguardia del afrutado de los vinos y de la vivacidad de su color, es recomendable favorecer, tanto como sea posible, oxidaciones suaves cuando los efectos sean compensados por un estado de reducción proporcional. La definición y el control tecnológico de este estado son el objetivo de los capítulos siguientes.

12.3. Intereses y aportaciones de la crianza sobre lías de los vinos tintos

Se ha llevado a cabo un experimento que permitió el seguimiento, en el caso de una crianza sobre lías, de la evolución con el tiempo de un cierto número de compuestos. Se trata de polisacáridos neutros y de proteínas resultado de reacciones de autolisis de levaduras presentes en las lías; de compuestos sulfurados resultado de las actividades reductoras de las levaduras y responsables de los olores a reducción. Se comparó la influencia de diferentes proporciones de lías: un testigo sin lías contiene de hecho 0.5 g/L de lías secas, un vino sobre lías finas contiene 2 g/L de lías secas y por último un vino llamado de lías elevadas sobre una fuerte proporción de lías (7 g/L). Los distintos lotes fueron introducidos al mismo tiempo en barricas nuevas. Los resultados se han recopilado en la figura 7.

Globalmente, la fase principal del proceso de autolisis ocurre durante los tres primeros meses, a continuación el fenómeno ralentiza. Más alta es la proporción de lías y coloides provenientes de las levaduras que encontramos en el vino (polisacáridos neutros y proteínas). Un fenómeno interesante que hay que destacar es el relacionado con la evolución de los compuestos sulfurados que se forman al principio de la crianza cuando las lías contienen todavía levaduras viables. La barrica nueva y la solubilización de los elagitaninos permiten la desaparición de estas moléculas y de los efectos de reducción causados por ellas, lo que explica la disminución exagerada de su contenido; confirmando los resultados que hemos obtenido en el laboratorio.

Figura 7
Seguimiento de levaduras viables y de su composición en nitrógeno total, proteínas y polisacáridos neutros durante la crianza en barricas nuevas de un mismo lote de vino Merlot dividido en:
A- Vino testigo sin lías (0.5 g/L de lías secas),
B- Vino sobre lías finas (2 g/L de lías secas),
C- Vino de lías(7 g/L de lías secas).



Los vinos han sido trasegados a los 30 días durante los 3 primeros meses luego una vez después de 6 meses.

#compuestos sulfúridos : H2S+Metantiol.

El tiempo se ha contado a partir del final de la fermentación maloláctica

Las lías finas están constituidas esencialmente por levaduras muertas que aportan a los vinos compuestos nitrogenados que presentan, al menos en el laboratorio, un fuerte poder reductor. Actúan de esta forma como protectores "antioxidantes" respecto a los efectos negativos de las oxidaciones, de los compuestos frágiles como por ejemplo los aromas afrutados de los vinos y del color representado por los antocianos libres. La aportación de compuestos nitrogenados se

realiza principalmente a partir de lías jóvenes, al inicio de la fase de autolisis. La reacción puede ser favorecida por una mezcla realizada con regularidad o por adición en cantidades importantes de encimas específicos. En efecto, la mayor parte de los preparados comerciales utilizados son inhibidos por los proantocianoides de los vinos; mientras que dosis de entre 5 y 7 g/hl permiten compensar estos y asegurar transformaciones perceptibles y medibles. Los primeros resultados obtenidos permiten observar una desaceleración sensible de la evolución del color en condiciones oxidativas, que queda más rojo con una tonalidad más débil que el testigo sin autolisis (Tabla 2). Hemos notado una caída del potencial de óxido-reducción y de la velocidad instantánea de consumo de oxígeno disuelto (Tabla 3). A través de pruebas comparativas se ha confirmado que los vinos conservan cada vez más el carácter afrutado. Una de las explicaciones propuestas se refiere al efecto de las lías que entran en competición con las sustancias oxidables de los vinos por el consumo de oxígeno (Fornairon y otros, 1999). Sin embargo los experimentos llevados a cabo con fracciones proteicas que resultaban de autolisis dan resultados comparables con el mantenimiento prolongado sobre lías finas de levaduras (Vivas y otros, 2004). Es probable por tanto que, en los resultantes de autolisis, se encuentren sustancias fuertemente reductoras. Actualmente nuestro equipo está trabajando sobre estas consideraciones. Se trata de precisar el papel exacto de estas sustancias en las reacciones de oxidación de los polifenoles y de determinar la naturaleza de las formas más activas.

	Tabla 2				
	Incidencia de la adición suplementaria de autolisis de levadura en la composición y la calidad de un vino tinto conservado en condiciones oxidativas (O_2) o bajo gas inerte (N_2). (Salvo indicación contraria los resultados están g/l)				
	Vino testigo		Vino + 10% autolisis		
	t0	t2mes	O_2	N_2	O_2
Proantocianoides	3.4	3.2	3.5	2.8	3.1
Antocianinas	0.58	0.34	0.56	0.49	0.57
Intensidad colorante ¹	0.69	0.72	0.71	0.89	0.73
Tonalidad ²	0.65	0.84	0.67	0.64	0.62
Proteínas	1.8	1.6	1.9	2.5	2.7
Polisacáridos neutros	0.75	0.72	0.77	0.82	0.84
Índice DMACH ³	65	73	68	47	60
Poder tannant (NTU/ml) ⁴	129	156	114	58	62

¹ $d420+d520+d620$

² $d420/d520$

³ Índice de polimerización de los taninos

⁴ Índice de astringencia de los taninos

Tabla 3

Incidencia de la conservación previa de un vino sobre lías frescas de levadura sobre su contenido en proteínas solubles, su velocidad inicial de consumo de oxígeno disuelto (Vi) y el potencial de oxido-reducción. (EH)

	Proteínas solubles (g/l)	Vi ($\mu\text{mol O}_2/\text{l}/\text{mn}$)	EH (mV)		
			Antes de la aireación	Después de la aireación	Después de 10 días
Testigo	2.4 \pm 0.2	32 \pm 7.4	125 \pm 20	360 \pm 27	185 \pm 38
Después de la conservación sobre lías	13.6 \pm 2.3	36 \pm 6.8	48 \pm 16	174 \pm 32	97 \pm 23

12.4. Interpretación del modo de acción de los coloides solubles que resultan de la autolisis de las levaduras

Las lías de levaduras ceden al vino, durante la crianza, un cierto número de materiales celulares más o menos degradados por vía enzimática. Entre los compuestos que nos interesan se encuentran principalmente polisacáridos neutros solubles, aminoácidos, péptidos y proteínas estables. Los productos comerciales se obtienen según procesos de hidrólisis enzimática o química de levaduras producidas en fermentadores industriales, tienen composiciones variables, pero todos presentan estos componentes.

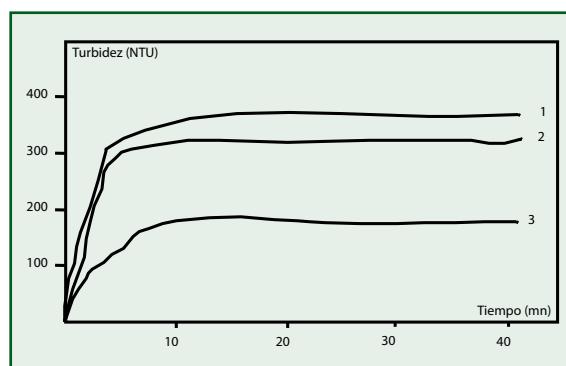
12.4.1. Los coloides glucídicos

Como hemos mostrado claramente en la figura 7 el mantenimiento de los vinos sobre las lías de levaduras permite un enriquecimiento importante en polisacáridos neutros. Estos polímeros gracias a su acción de englobamiento de los taninos disminuyen su sensación de astringencia. En un trabajo precedente ya presentamos los efectos sobre diferentes grupos de taninos de la uva y del vino (Vivas y otros, 2004).

En una proteína estándar la BSA, podemos seguir mediante la nefelometría la formación de asociaciones tanino-proteína con el tiempo gracias a la formación de una turbidez más o menos importante en función de la reactividad del polifenol testado. Siguiendo este principio, se realizó una curva para un extracto de proclanidóles de pepitas y a continuación en las mismas condiciones una curva después de una adición suplementaria de polisacáridos totales de levaduras, producidos en el laboratorio. Los resultados están recopilados en la figura 8. Conclusiones parecidas resultaron de un trabajo realizado en Borgoña con pinots noirs (Feuillat y otros, 2001). Por último, de forma más general, resultados de este mismo tipo los obtuvieron con otros polisacáridos vegetales Mateus y otros (2004).

Figura 8

Incidencia de la adición de polisacáridos de levaduras en la formación de turbidez en una solución hidroalcohólica de proclanidóles de pepitas. Polisacáridos de levaduras que son macromoléculas precipitables con etanol (1/9 v/v) producidas en un medio sintético de fermentación de *Saccharomyces cerevisiae* (EG8C)



1-testigo (proclanidóles de pepitas 0,1 g/L y 0,08 g/L de BSA en solución hidroalcohólica al 12% vol.)

2-solución testigo con 150 mg/L de polisacáridos de levaduras

3-solución testigo con 1 g/L de polisacáridos de levaduras

12.4.2. Los compuestos nitrogenados

En la crianza sobre lías tradicional es posible observar un aumento progresivo del contenido total en compuestos nitrogenados de los vinos (Figura 7). Se encuentran fundamentalmente aminoácidos de los cuales cisteína y homocisteína representan varias decenas de miligramos por litro (Lavigne-Cruège y otros, 2000), el glutatión, tripeptido presente en cantidades importantes en las levaduras, representa más o menos una decena de miligramos por litro (Lavigne-Cruège y otros, 2003), los péptidos pueden representar hasta varios cientos de miligramos por litro (Alexandre y otros, 2003) y las proteínas que pueden alcanzar el gramo por litro. En el caso de un vino con adición suplementaria de autolisis de levaduras preparado en laboratorio

rio, se observó que el enriquecimiento en nitrógeno total ha permitido regular los fenómenos oxidativos. (Tabla 4). En presencia de oxígeno, comparado con el testigo, el vino que contenía un 10% resultante de autolisis perdió menos antocianos, la tonalidad no sufrió variaciones apreciables y por lo tanto el color mantuvo un tono rojo franco, la astringencia disminuyó de forma importante debido seguramente a la cesión de polisacáridos pero también por efecto de los péptidos que conferían al vino sensación de dulzor y redondez. Aunque este último aspecto ha sido abordado sólo recientemente desde un punto de vista enológico. Se sabe además, que en el sector alimentario, ciertos péptidos influyen significativamente en la percepción gustativa del producto. Su papel en el vino no es por lo tanto de excluir.

Tabla 4
Incidencia de la adición suplementaria de autolisis de levaduras en la composición y la calidad de un vino tinto conservado en condiciones oxidativas (O_2) o bajo gas inerte (N_2). (Salvo indicación contraria los resultados están g/l)

	Vino testigo		Vino + 10% autolisis	
	t0	t2mes	t0	t2mes
	O_2	N_2	O_2	N_2
Proantocianoides	3.4	3.2	3.5	2.8
Antocianidinas	0.58	0.34	0.56	0.49
Intensidad colorante¹	0.69	0.72	0.71	0.89
Tonalidad²	0.65	0.84	0.67	0.64
Proteínas	1.8	1.6	1.9	2.5
Polisacáridos neutros	0.75	0.72	0.77	0.82
Índice DMACH³	65	73	68	47
Poder tannant (NTU/ml)⁴	129	156	114	58

¹ $d420+d520+d620$

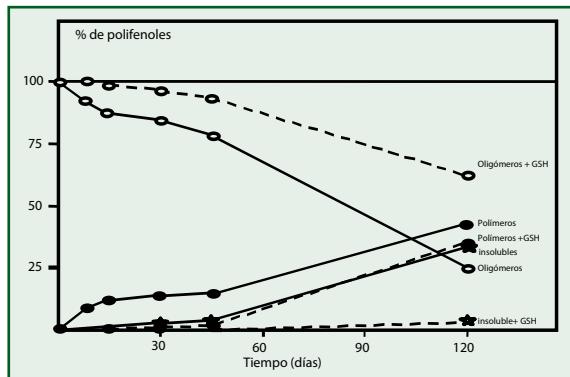
² $d420/d520$

³ Índice de polimerización de los taninos

⁴ Índice de astringencia de los taninos

Los aminoácidos y en particular la cisteína y la homocisteína juegan un papel antioxidante muy competitivo, ya que su efecto no está subordinado al valor del pH y están poco comprometidos en las combinaciones. El glutatión participa también como regulador de los fenómenos oxidativos. En el laboratorio, condujimos una serie de experimentaciones para determinar la influencia del glutatión sobre los compuestos fenólicos de los vinos tintos. En un primer momento se siguió la evolución de las formas oligoméricas y polímeras, durante una oxidación, en una muestra de procianoides de pepitas (Figura 9).

Figura 9
Seguimiento en el tiempo de la evolución de formas oligoméricas, polímeras y de la parte insoluble de un extracto de procianoides de pepitas. Incidencia de la adición de una dosis de glutatión de 150 mg/L. La experiencia se ha conducido en una solución hidroalcohólica modelo, en presencia de rame (1 mg/L) y aireación semanal (+- 5mg/L). Para estimar la proporción de oligoméricos y polímeros se ha utilizado la cromatografía de exclusión molecular.



Se constató que el glutatión a dosis elevadas ralentiza netamente las reacciones de polimerización oxidativas y limita la formación de depósitos de taninos insolubles. A continuación observamos, en un vino tinto ligero, es decir, sensible al oxígeno, después de tres meses de conservación bajo aire, en presencia de glutatión a dosis cercanas a las de los vinos (20 mg/L): por una parte una débil progresión del color amarillo y por otra del color azul comparadas con el testigo. Esto representa una desaceleración de las degradaciones oxidativas, pero también una formación más lenta de las combinaciones taninos/antocianos vía etanal, que absorben el azul a 620 nm (Tabla 5). Al final, en la última experimentación comparamos las curvas de valoración potenciométrica de un vino criado en barricas con y sin lías; a una muestra del método sin lías se le ha adicionado 100 mg/L de glutatión antes de la valoración. Los resultados han sido recopilados en la figura 10; demuestran una disminución de la oxidabilidad del vino el cual requiere, después de la crianza en lías o la adición de glutatión, de más oxidante para obtener una curva de valoración completa. Parece por tanto que el glutatión actúa ralentizando las reacciones de oxidación y preserva los vinos de los riesgos de oxidaciones violentas.

Tabla 5

Influencia de la adición de glutatión (20 mg/L) sobre la evolución del color de un vino tinto ligero (conservación en la oscuridad y en presencia de aire a 20°C, 30 mg/L de SO₂ libre y 150 mg/L de NaF)

	Testigo			Con glutatión		
	0	30	60 días	0	30	60 días
D.O. 420 nm	0.251	0.316	0.388	0.251	0.260	0.274
D.O. 520 nm	0.315	0.367	0.372	0.315	0.328	0.352
D.O. 620 nm	0.093	0.142	0.182	0.093	0.101	0.126
Tonalidad 420/520	0.79	0.86	1.04	0.79	0.79	0.77
Intensidad colorante ^t	0.659	0.825	0.942	0.659	0.689	0.752
% D.O. 620 nm	14.1	17.2	19.0	14.1	14.6	16.7

^t D.O. 420 + D.O. 520 + D.O. 620 nm

12.5. Conclusiones

En enología, el oxígeno está presente en todas las etapas de la vida del vino. Las reacciones oxidativas provocadas por una aireación provocan modificaciones de la estructura de los compuestos fenólicos, del color y de la estabilidad de los vinos. Los elagitaninos que se solubilizan en los vinos tintos, durante la crianza en barrica, participan también en las reacciones de óxido-reducción. Estas moléculas agregadas al vino provocan un aumento del consumo de oxígeno disuelto, de la producción de peróxido de hidrógeno y

de etanal. Las lías debido a la cesión de compuestos nitrogenados, durante los procesos de autolisis, participan en la evolución oxidativa de los vinos desempeñando un papel de reductoras, limitando el impacto del oxígeno. Globalmente, los vinos criados en condiciones oxidativas pero bajo reducción, por la aportación abundante de lías o de productos a base de derivados de levaduras, se consideran más aromáticos, más equilibrados, más redondos y gruesos, pero también más afrutados; Lo que actualmente representa un criterio básico en la evaluación del valor comercial de los vinos en el mercado internacional.

Bibliografía

- Alexandre H., Guilloux-Benatier M., Chassagne D., Charpentier C., Feuillat M. 2003.** Les peptides du vin: Origine et impact. In *Œnologie 2003, Lonvaud-Funel A., de Revel G., Darriet Ph. (Eds.), Editions Tec&Doc, Paris, 512-514.*
- Feuillat M., Escot S., Charpentier C. 2001.** Elevage des vins rouges sur lies fine. *Intérêt des interactions entre polysaccharides de levures et polyphénols du vin. Revue Œnologie, 98, 17-18.*
- Fornairon C., Mazauric J.P., Salmon J.M., Moutounet M. 1999.** Observations sur la consommation de l'oxygène pendant l'élevage des vins sur lies. *J. Int. Sci. Vigne Vin (33)4: 79-86.*
- Lavigne-Cruège V., Cutzanch I., Dubourdieu D. 2000.** Interprétation chimique du vieillissement aromatique défectueux des vins blancs. *Incidence des modalités d'élevage. In Œnologie 99, Lonvaud-Funel A. (Ed.), Editions Tec&Doc, Paris, 433-438.*
- Lavigne-Cruège V., Pons A., Choné X., Dubourdieu D. 2003.** Rôle du glutathion sur l'évolution aromatique des vins blancs secs. In *Œnologie 2003, Lonvaud-Funel A., de Revel G., Darriet Ph. (Eds.), Editions Tec&Doc, Paris, 385-387.*
- Mateus N., Carvalho E., Luis C., Freitas de V. 2004.** Influence of the tannin structure on the disruption effect of carbohydrates on protein-tannin aggregates. *Analytica Chimica Acta, 513, 135-140.*
- Vivas N., Vivas de Gaulejac N., Nonier M.F. Nedjma M. 2001a.** Les phénomènes colloïdaux et l'interêt des lies dans l'élevage des vins rouges : Une nouvelle approche technologique et méthodologique. 1^o partie- *Méthodes traditionnelles d'élevage sur lie destinés aux vins en fûts. Revue Fr. œnologie, 189, 33-38.*
- Vivas N., Vivas de Gaulejac N., Nonier M.F. Nedjma M. 2001b.** Les phénomènes colloïdaux et l'interêt des lies dans l'élevage des vins rouges : Une nouvelle approche technologique et méthodologique. 2^o partie- *Méthodes destinés aux élevages en cuves de grandes capacités. Revue Fr. œnologie, 190, 32-35.*
- Vivas N., Vivas de Gaulejac N., Nonier M.F. 2003.** Intégration des notions de charge macromoléculaire et de structure colloïdale dans la conduite de l'élevage des vins rouges : incidence sur l'aptitude à l'oxydation et les caractères gustatifs des tanins. 1^{ère} partie- *Observations préliminaires, définition et évaluation de l'état colloïdal des vins rouges, Revue Fr. d'œnologie, 203, 16-21.*
- Vivas N., Vivas de Gaulejac N., Nonier M.F. 2004.** Intégration des notions de charge macromoléculaire et de structure colloïdale dans la conduite de l'élevage des vins rouges : incidence sur l'aptitude à l'oxydation et les caractères gustatifs des tanins. 2^{iem} partie- *Interprétation et perspective technologique, Revue Fr. d'œnologie, 207, 29-34.*

III.13. Crianza de vino de garnacha tinta en barricas de roble nuevas: resultado de tres años de experimentación sobre el efecto del continente

145	13.1. Introducción
145	13.2. Contexto y objetivos
146	13.3. Materiales y métodos
147	13.4. Resultados y comentario
149	13.5. Conclusiones y perspectivas
151	Bibliografía

Benoît VERDIER
Caroline BONNEFOND
Didier ROBERT
Institut Coopératif du Vin, Beaumes de Venise, Francia

*Artículo publicado en
junio de 2006 en Rhône
en V.O. (1), Institut
Rhodanien, 53-58
y cedido por la revista
www.infowine.com*

13.1. Introducción

Se han experimentado cuatro modalidades de crianza en barricas nuevas sobre tres añadas, con vinos de Garnacha tinta de gama alta.

El continente testigo (228 litros de grano fino y tueste medio) no parece responder sistemáticamente a los objetivos de crianza de un gran vino de Garnacha.

La crianza en un continente de 450 litros ha permitido obtener vinos con un perfil olfativo más frutal tras el embotellado, pero que presentan sistemáticamente menos volumen en boca.

Las barricas de grano medio parecen interesantes para aprovechar un efecto estructurante de la madera y obtener un perfil olfativo frutal pero también con aromas de madera.

Tal como se practica en este ensayo, la crianza sobre lías mejora la conformidad del perfil sensorial de los vinos testigo.

13.2. Contexto y objetivos

Los elaboradores de grandes vinos de Garnacha tinta practican siempre la crianza en barricas nuevas con muchas precauciones, y por lo general prefieren utilizar cubas o barricas de ocasión.

Hay dos grandes razones que pueden explicar estas prácticas empíricas:

1. Los objetivos de estilo perseguidos, que pretenden subrayar los aromas de fruta madura, de especias y conseguir un gran volumen en boca sin exceso de agresividad gustativa, se pueden ver rápidamente comprometidos por la intensidad excesiva de los aromas de madera y un excesivo aporte tánico por la madera.
2. Particularidades propias de este varietal (sensibilidad a la oxidación, estructura naturalmente tánica pero con un contenido moderado de antocianos y una graduación alcohólica por lo general alta) hacen de la Garnacha tinta una variedad especialmente sensible a cualquier exceso de aporte de madera y de oxígeno.

Resulta fácil pues hacerse idea de los riesgos de obtener un perfil sensorial inadecuado al final de la crianza si se utiliza una alta proporción de madera nueva en la bodega y / o si se trabaja con superficies de contacto vino / madera importantes.

Sin embargo, la crianza en barrica también puede permitir sacar más partido de este varietal: estabiliza el color, aumenta el volumen del ataque en boca y suaviza las sensaciones gustativas al final de boca, mejora de la complejidad aromática con notas de madera menos intensas que las de la fruta madura.

Por ello, el objetivo de este trabajo consiste en concretar cuáles son las modalidades de continentes de madera de tamaño pequeño capaces de conferir esas cualidades pero respetando las características originales de un gran vino de Garnacha.

13.3. Materiales y métodos

13.3.1. Materia prima

Este estudio se basa en la crianza de tres vinos de Garnacha de DOC Châteauneuf du Pape de las añadas 2002, 2003 y 2004.

La vendimia procede de parcelas de vid conducida en vaso, que presentan entre 1,8 y 2,2 m² de SFE/kg de uva (es decir una media de 1 a 1,5 kg/cepa).

Las uvas se cosechan una vez alcanzada la plena madurez, comprobada mediante el análisis sensorial de las bayas de uva (Pozzo di Borgo & Rousseau, 2004).

13.3.2. Proceso de vinificación

Aporte de enzimas a la recepción, vendimia estrujada y despalillada, siembra de levadura a razón de 20g/hl en el fondo de la cuba. Maceración durante 25 a 40 días, dependiendo de la añada.

Un trasiego al aire D+1 después de desencubar, y luego un nuevo trasiego después de la FML en barricas.

No se realiza ningún trasiego en el transcurso de la crianza en barricas.

13.3.3. Elección y definición de las modalidades

Cada modalidad consiste en una mezcla a partes iguales de vinos criados en tres barricas idénticas.

El proveedor de las barricas es la Tonnellerie Seguin-Moreau. Se fabricaron a partir del mismo lote de madera de roble francés, en el mismo taller y las tostó el mismo operario.

La metodología de selección de los continentes propuesta por el ICV (Verdier, 2002) ha permitido proponer 3 modalidades alternativas para alcanzar los objetivos perseguidos por los dueños de la bodega.

Nos parecía juicioso que este estudio se basara en parámetros correspondientes a criterios directamente verificables por los elaboradores.

Por lo tanto, se ha comparado con una modalidad testigo el grano (anchura de los anillos de crecimiento verificable en el chaflán de las barricas), el modelo (verificable en función de las dimensiones) y una modalidad de crianza fácilmente aplicable por el elaborador.

Así pues, se han aplicado 4 modalidades desde el final de la maceración:

Testigo: 3 unidades de 228 litros (barrica "Bourgogne export"), grano fino (dominante de duelas cuyos anillos de crecimiento son < 2mm), tueste medio conforme a lo definido por el tonelero (no verificable por el elaborador).

Se trata del tipo de barricas nuevas de uso más corriente por los elaboradores del Ródano en sus caldos de gama alta.

450: 3 barricas de 450 litros, grano fino, tueste medio realizado por el mismo operario.

Muchos elaboradores eligen los "continentes grandes" para reducir el impacto de la madera en sus vinos (superficie de contacto madera/vino inferior en un 25% aproximadamente). En principio, este tipo de barrica permite limitar asimismo las aportaciones de oxígeno disuelto y por ende los riesgos de oxidación asociados a la crianza en barricas nuevas.

Con ello pretendemos comprobar si la crianza en barricas de mayor capacidad puede permitir limitar la intensidad de las aportaciones de madera y preservar los aromas de fruta madura.

Grano medio (GM): 3 unidades de 228 litros, grano medio (dominante de anillos de crecimiento de 2 a 4 mm), tueste "Especial blancos" realizado por el mismo operario.

El impacto de la anchura de los anillos de crecimiento en la composición de la madera y de los vinos criados en ella sigue siendo discutible según los autores (Chatonnet, 1991; Vivas, 1995; Feuillat *et al*, 1998). Sin embargo, al trabajar con un mismo lote de roble, cabe pensar que las duelas de grano medio son las menos ricas en compuestos aromáticos y las que mayor contenido de taninos extraíbles presentan.

Por ello se ha elegido esa modalidad para limitar el impacto aromático de la madera. Al adaptar el tueste a ese

tipo de grano, la tonelería Seguin-Moreau ofrece una alternativa que pretende limitar el impacto aromático de la madera a la vez que se controla su aporte tánico.

Bazuqueo: se bazuquean 3 unidades idénticas a la unidad testigo desde la finalización de la FML (todas las semanas mientras la temperatura de los vinos es superior a 12°C, y luego cada 15 días hasta el final del ensayo).

Sabemos que el bazuqueo sobre lías es variable en función de la cepa de levadura (Fornairon, 1999 y 2002) y que en principio puede contribuir a suavizar las sensaciones gustativas y a modificar la percepción de los aromas (Chalier *et al*, 2001). Además, el hecho de volver a poner lías en suspensión contribuye a homogeneizar el potencial de reducción-oxidación del vino, y a reducir tanto la aparición de olores azufrados como la sensibilidad a la oxidación.

Por lo tanto, el bazuqueo sobre lías "ligeras" (después de dos trasiegos: uno antes y otro después de la FML) del testigo puede permitir limitar el impacto aromático y gustativo de la madera a la vez que mejora el volumen de ataque en boca y la complejidad aromática.

13.3.4. Seguimiento de los vinos y análisis

Análisis enológicos clásicos una vez al mes, para vigilar la evolución y la cobertura de SO₂ activo.

Análisis sensorial a cargo de un jurado con formación en Análisis sensorial descriptivo cuantificado del ICV (Deltail, 2000). El grupo está formado por los enólogos asesores del centro enológico ICV del Valle del Ródano, el dueño y el director técnico del Domaine de La Solitude, y un enólogo de la Tonnellerie Seguin-Moreau.

Todos ellos han recibido una formación en el método de Análisis Sensorial Descriptivo Cuantificado (ASDQ) y de reconocimiento de los estándares aromáticos y gustativos, y se entrena regularmente en la cata de vinos elaborados y criados con madera.

13.3.5. Tratamiento de los datos:

Las calificaciones de cata se tratan mediante un análisis de datos centrados reducidos. Este tratamiento estadístico permite poner de manifiesto los descrip-

tores que diferencian una modalidad con respecto a las demás. Todas las calificaciones centradas reducidas superiores a +1 o inferiores a -1 indican que la modalidad se diferencia en función del parámetro en cuestión.

Para verificar la conformidad del vino con los objetivos comerciales, también se determina un perfil sensorial ASDQ para cada modalidad, basándose en la media de las calificaciones del jurado.

13.4. Resultados y comentario

Resultados de los análisis enológicos

Estos análisis no han permitido poner de manifiesto diferencias significativas entre las distintas modalidades.

Este estudio ha versado sobre vinos de gran madurez, aunque hay que señalar diferencias de perfil analítico entre añadas (principalmente en lo tocante a TAV, IC, DO280). Por lo tanto, nos permite abarcar una gama de vinos de Garnacha con potenciales cualitativos sensiblemente diferentes (figura 1).

Resultados de los análisis sensoriales:

Sólo presentamos aquí la síntesis de resultados por tipos de continentes. Estas conclusiones se extraen a partir de las tendencias generales observadas durante la crianza, pero también en los vinos embotellados, degustados al cabo de un mínimo de 6 meses de crianza en botella.

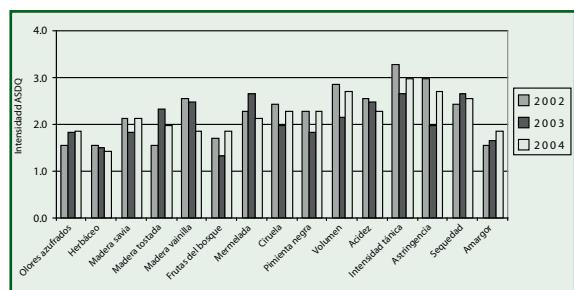
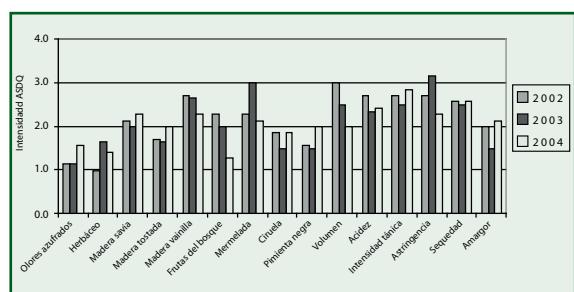
Testigo:

Los vinos no son perfectamente conformes con los objetivos de la bodega. A menudo presentan intensos aromas de madera (para los tres descriptores de madera) que se imponen a los aromas frutales (frutas del bosque + mermelada). El perfil gustativo presenta una buena intensidad tánica, pero un final en boca bastante agresivo (astringencia y sequedad) que, aunque tiende a suavizarse con la duración de la crianza (generalmente menos intensa al final de la crianza), no permite mejorar las sensaciones gustativas porque el volumen de ataque en boca es medianamente alto (figura 2).

Figura 1
Análisis de los vinos TESTIGO al final de la crianza

Añada	AR	TAV	AT	AV	SO ₂ libre	SO ₂ total	pH	IC	Un	DO 420	DO 520	DO 620	DO280
2002	1,7	14,12	3,12	0,74	<5	80	3,56	5,68	0,78	2,20	2,82	0,67	43,28
2003	3,1	15,53	3,07	0,56	<5	67	3,80	6,06	0,82	2,41	2,93	0,72	66,9
2004	3,0	16,00	2,96	0,70	16	67	3,75	8,76	0,70	3,11	4,42	1,23	63,2

Unidades: Azúcares reductores: g/l; TAV: % vol.; Acidez total: g H₂SO₄/l; Acidez volátil: g H₂SO₄/l; SO₂ libre y SO₂ total: mg/l; Intensidad Colorante (IC) = DO 520+DO 620+DO 420; Color = DO420/D0520

Figura 2**Perfil sensorial de la modalidad TESTIGO al final de la crianza****Figura 3****Perfil sensorial de la modalidad 450 al final de la crianza****450:**

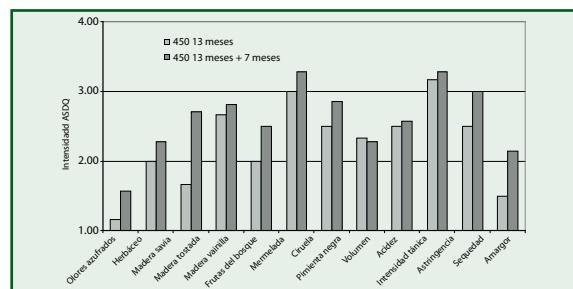
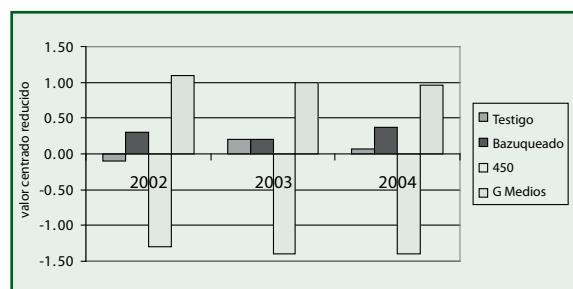
A veces los olores azufrados son más intensos que en los demás vinos a los 6 meses de crianza. El equilibrio de los aromas de madera parece haberse modificado con respecto al testigo, pues parece favorecer la percepción de notas de "Madera savia-serrín" y "Vainilla" (Figura 3).

En el transcurso de la crianza, los aromas de madera no se perciben sistemáticamente como menos intensos, pero en cambio sí suele ocurrir en el caso de los vinos embotellados.

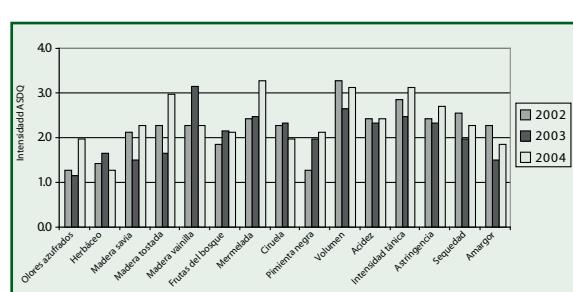
Los aromas frutales no siempre son más intensos en el transcurso de la crianza, pero sí lo son sistemáticamente tras un periodo de crianza en bodega; en ese momento es cuando la modalidad 450 presenta el perfil olfativo más caracterizado por las notas de frutas del bosque y mermelada (Figura 4).

En boca, esta modalidad presenta sistemáticamente menos volumen (figura 5). A menudo se percibe como más astringente en el transcurso de la crianza pero luego no se desmarca significativamente de las modalidades restantes en los vinos embotellados.

Aunque aquí confirmemos el menor aroma de madera y el carácter más frutal de la crianza en barricas de 450 litros, desafortunadamente parece difícilmente verificable en condiciones de producción clásica (cata a la salida de barricas) y es necesario verificarlo en los vinos embotellados.

Figura 4**Efecto del embotellado en el perfil de la modalidad 450 (añada 2003)****Figura 5****Percepción del descriptor "Volumen" a los 12 meses de crianza****Grano medio (GM)**

La crianza en unidades de "Grano medio" con frecuencia se considera conforme con los objetivos de la bodega. Esta modalidad se distingue por un perfil olfativo marcado por las notas de "mermelada" y de madera suaves ("Madera Vainilla"). El tueste específico de estas barricas se percibe en las añadas 2002 y 2004 por notas "tostado-torrefacto" más intensas. También hay que señalar un poco más de intensidad tónica, de astringencia y de sequedad (2 añadas de 3) (figura 6).

Figura 6**Perfil sensorial de la modalidad GRANO MEDIO al final de la crianza**

Aunque en 2002 hemos podido observar un poco más de amargor, no ha sido así en el caso de las añadas restantes.

La figura 5 demuestra que GM se diferencia sistemáticamente de las modalidades restantes por su mayor volumen de ataque en boca. GM es cada año la modalidad preferida por la mayoría de los miembros del jurado de cata.

Bazuqueo:

En los vinos de esta prueba, el bazuqueo sobre lías no reduce la intensidad de los descriptores de madera, pero sí que modifica claramente el estilo aromático favoreciendo la expresión de la nota de "mermelada" y de "madera vainilla" o "tostado-torrefacto" en detrimento de los descriptores "herbáceo" y/o "madera savia-serrín" (Figuras 7 y 8).

Figura 7
Perfil sensorial de la modalidad BAZUQUEADO al final de la crianza

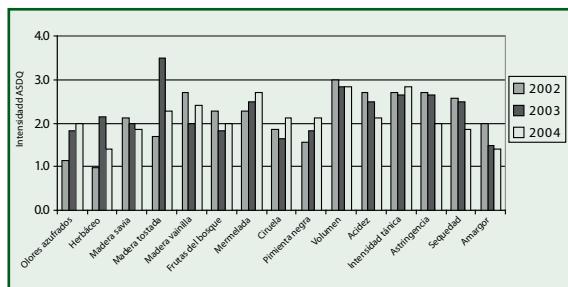
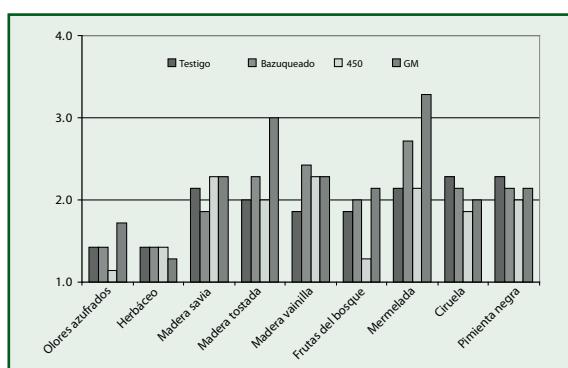
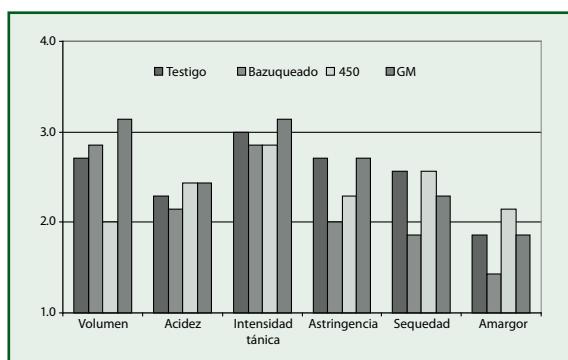


Figura 8
Perfiles olfativos al final de la crianza (13 meses - añada 2004)



Desde el punto de vista gustativo, por lo general el bazuqueo ha permitido suavizar las sensaciones gustativas agresivas de final de boca percibidas en el vino testigo: sequedad y astringencia (Figura 9).

Figura 9
Perfiles gustativos al final de la crianza (13 meses - añada 2004)



Estos resultados parecen coherentes con los obtenidos en syrah por Blateyron *et al* 2003.

Se observan no obstante efectos variables del bazuqueo dependiendo de la añada:

En 2002, el bazuqueo atenúa la agresividad gustativa natural de la uva (menos herbáceo que el testigo) modificación que se puede reforzar mediante una crianza en madera. Su impacto aromático se traduce por una percepción más intensa de los aromas de frutas del bosque.

En 2003 el impacto es menos espectacular (más notas "herbáceo", "pimienta" y sensaciones gustativas finales más agresivas que en el testigo). Sin embargo, el aumento del volumen y la percepción de aromas "tostado-torrefacto" y de "mermelada" mejoran de todas formas la conformidad del perfil de este vino comparado con el testigo.

En la añada 2004 el perfil aromático también se caracteriza por las notas "tostado-torrefacto". En boca, el vino presenta más "volumen" que el testigo y menos agresividad gustativa (astringencia y sequedad). Algunos catadores lo juzgan "un poco blando".

Observaciones: la utilización de cepas de levaduras diferentes, así como una población variable de levaduras al final de la crianza (fenómeno clásicamente observado pero no controlado en este ensayo) son pistas para una posible interpretación de los impactos variables del bazuqueo sobre lías. En efecto, en el transcurso de la fermentación y de la crianza, todas las cepas de levadura no liberan la misma cantidad y calidad de manoproteínas en el medio. Además, la calidad de las manoproteínas liberadas induce impactos variables en la percepción de los compuestos aromáticos (Chalier *et al* 2003) y en el consumo de oxígeno por el vino (Fornairon *et al*, 1999 y 2003).

Por lo tanto, todo elaborador que desee realizar una crianza sobre lías eficaz deberá plantearse no sólo la calidad de las lías que intervienen (y desde la fase de elección de la cepa de levadura) sino también el seguimiento de las aportaciones de oxígeno y de los movimientos del vino.

13.5. Conclusiones y perspectivas

Este estudio experimental permite cuestionar numerosas ideas técnicas previas en materia de crianza en barricas.

El testigo (228 litros grano fino y tueste medio) no parece responder sistemáticamente a los objetivos de crianza de un gran vino de Garnacha.

Las barricas fabricadas con madera de grano medio son herramientas que el elaborador del Ródano no debe desdeñar si desea aprovechar un efecto estructurante de la madera y obtener un perfil olfativo frutal pero también con aromas de madera. No cabe duda

de que la pericia del tonelero también será un factor de éxito en la utilización de este tipo de roble.

En este ensayo, la elección del grano medio combinado con un tueste más intenso no permite comprobar las propiedades “menos aromatizantes” de las barricas de grano medio.

Los continentes grandes (muy en boga en la actualidad) pueden poner de relieve el componente frutal de la Garnacha, pero también presentan riesgos de aparición de olores azufrados. A veces favorecen la percepción de las notas “madera savia-serrín” y confieren un menor volumen de ataque en boca que las modalidades restantes. Por lo tanto, no constituyen necesariamente la solución para la elaboración de vinos con un perfil con notas de madera poco intensas y para la preservación de las notas de fruta madura.

La crianza sobre lías, tal como se practica en este ensayo, parece mejorar la conformidad del perfil sensorial de los vinos testigo, pero es necesario tener en cuenta la reflexión sobre la calidad de las lías desde el comienzo del proceso de vinificación (elección de la

cepa de levadura, técnicas de limpieza, gestión de los aportes de oxígeno y movimiento de los vinos).

Las conclusiones de este experimento confirman la percepción de los enólogos asesores del ICV de que conviene cuestionar los esquemas de crianza clásicos para valorar la expresión de los grandes vinos de Garnacha tinta.

Hemos observado que el proceso de crianza podía ser un parámetro tan importante como la elección del propio continente. Por ello se han iniciado nuevos trabajos para concretar los itinerarios técnicos más adecuados para la crianza de este varietal. Esperamos ofrecer con ello a los elaboradores nuevas orientaciones sobre la aplicación de técnicas adecuadas para sus objetivos de producción.

Este trabajo subraya el rigor del que debe hacer gala tanto el elaborador como el enólogo para conseguir dominar perfectamente esta técnica: cata ciega, no sacar conclusiones apresuradas sobre una añada, un tipo de vino o sobre una simple cata a la “salida de barrica”.

Bibliografía

- Blateyron L., Delteil D., Granes D., 2003**, Elevage en barriques des vins rouges méditerranéens : quelques points clés de maîtrise, *Revue française d'oenologie*, 201.
- Chalier et al.**, Interactions entre macromolécules et composés d'arôme : Comportement de mannoprotéines isolées à partir de deux levures oenologiques (*Saccharomyces cerevisiae*) envers des composés volatils du vin. *In, Symposium International de Bordeaux, juin 2003.*
- Chatonnet P., 1991**, Incidences du bois de chêne sur la composition chimique et les qualités organoleptiques du vin. Applications technologiques. *Thèse D.E.R. Université de Bordeaux II*, 224 p.
- Delteil D., 2000**. Evaluation sensorielle du profil gustatif des vins, *Revue des œnologues*. 94.
- Feuillat F., Keller R., Huber F., 1998**, "Grain" et qualité du chêne de tonnellerie (*Quercus robur L*, *Quercus petraea Liebl.*) : mythe ou réalité ?. *Revue des Œnologues* 87 et 88.
- Fornairon-Bonnefond C., Mazauric J.P., Salmon J.M. et Moutounet M., 1999**. Observations sur la consommation d'oxygène pendant l'élevage des vins sur lies. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin*, 2, 79-86.
- Fornairon-Bonnefond C., 2002**, Réactivité post fermentaire de *Saccharomyces cerevisiae* vis-à-vis de l'oxygène en conditions œnologiques. Application à l'élevage des vins sur lies. *Thèse de doctorat, 260p, Université de Montpellier II.*
- Fornairon-Bonnefond C., Aguera E., Deytieux C., Sablayrolles JM, and Salmon JM, 2003**, Impact of oxygen addition during enological fermentation on sterol contents in yeast lees and their reactivity towards oxygen, *Journal of bioscience and bioengineering*, vol. 95, n°5, 496-503.
- Moutounet M., Mazauric J.P., Saint Pierre B., Hanocq J.F., 1998** . Gaseous exchange in wines stored in barrels. *Journal des Sciences et technique de tonnellerie*, 4, 131-145.
- Pozzo Di Borgo C. & Rousseau J., 2004**. Définir le potentiel du raisin grâce à la dégustation. *Guide de la vinification rhodanienne*. 8, 25-27.
- Verdier B., 2003**, Proposition d'une méthodologie de choix des contenants en bois pour l'élevage des grands vins rouges Rhodaniens et Méditerranéens ; *Revue des Œnologues*, 109.
- Vivas N., 1995**. Sur la notion de grain en tonnellerie. *Actes du Colloque « Sciences et Techniques de la Tonnellerie »*, 1, p 17-32.

Capítulo IV

La higiene en

el parque de

barricas



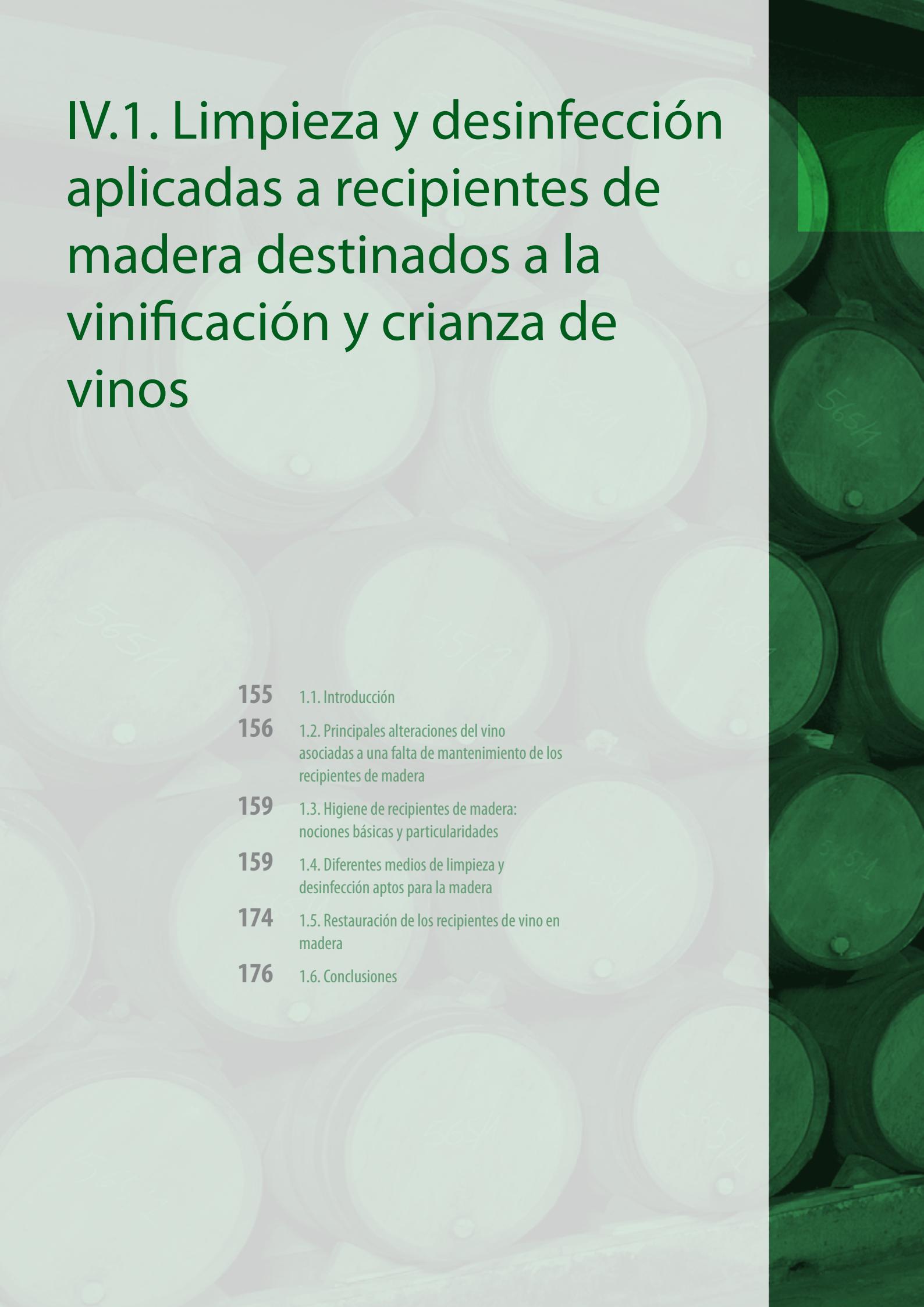


155

1. Limpieza y desinfección aplicadas a recipientes de madera destinados a la vinificación y crianza de vinos

Pascal CHATONNET

IV.1. Limpieza y desinfección aplicadas a recipientes de madera destinados a la vinificación y crianza de vinos

- 
- 155** 1.1. Introducción
 - 156** 1.2. Principales alteraciones del vino asociadas a una falta de mantenimiento de los recipientes de madera
 - 159** 1.3. Higiene de recipientes de madera: nociones básicas y particularidades
 - 159** 1.4. Diferentes medios de limpieza y desinfección aptos para la madera
 - 174** 1.5. Restauración de los recipientes de vino en madera
 - 176** 1.6. Conclusiones



Pascal CHATONNET

Laboratoire Excell. Merignac (Francia)

1.1. Introducción

La crianza y vinificación de vinos finos en recipientes de madera de roble es un proceso tradicional reservado a productos de gama alta. Las numerosas interacciones entre el vino y la madera dan pie a una estabilización natural y a una mejora de la calidad si el proceso de maduración del vino en contacto con la madera está perfectamente controlado. En caso contrario, el riesgo de alteración del vino en contacto con este tipo de material es mucho más grande que si se conserva en cubas fabricadas con materiales normalmente inertes (acero inoxidable, hormigón, hormigón revestido, cerámica...). En efecto, la particular estructura de la madera, y especialmente su microporosidad natural, dificulta la limpieza y la desinfección de los recipientes de pequeña o gran capacidad (barricas, cubas de madera) (Figura 2). Ello facilita la conservación de los microorganismos, e incluso un gran desarrollo de los mismos en las paredes de los recipientes, lo que aumenta proporcionalmente el riesgo de alteración microbiológica del vino. La utilización de recipientes de madera usados puede facilitar considerablemente la contaminación microbiana si las condiciones de higiene de la bodega no están bien adaptadas a este tipo de maduración. La multiplicación de unidades en caso de crianza en barricas y los prolongados tiempos de estancia, que pueden sobrepasar varios años, son factores que complican significativamente los procesos de mantenimiento aumentando considerablemente la probabilidad de desviaciones no deseadas.

En consecuencia, la perfecta higiene de los recipientes de madera constituye un punto clave del control de la calidad de los vinos. En el presente trabajo, empezamos recordando las principales alteraciones microbianas susceptibles de encontrar en los vinos madurados en barrica. A continuación, detallamos las diferentes etapas y medios que permiten conseguir una limpieza y una desinfección satisfactoria de las barricas o cubas de madera, precisando aquellos que se adaptan bien o mal a este tipo de material y que garantizan o no una buena interacción a lo largo del tiempo con el vino que éstas contienen. Por último, se analizan distintas opciones de restauración de las barricas usadas.

IV

1.2. Principales alteraciones del vino asociadas a una falta de mantenimiento de los recipientes de madera

1.2.1. Alteraciones y contaminaciones químicas

La utilización prolongada de barricas o cubas de madera tratadas para su mantenimiento con dióxido de azufre provoca una acumulación de sulfatos debido a la micro-porosidad de las duelas. Estos sulfatos, sales de ácido fuerte, pueden a continuación pasar al vino rebajando su pH. En caso de acidez ya elevada o de una larga crianza, esta disminución provoca una sensación de sequedad en el momento de la cata, al modificar la interacción de los taninos procianidínicos del vino con las proteínas salivares de la cavidad bucal.

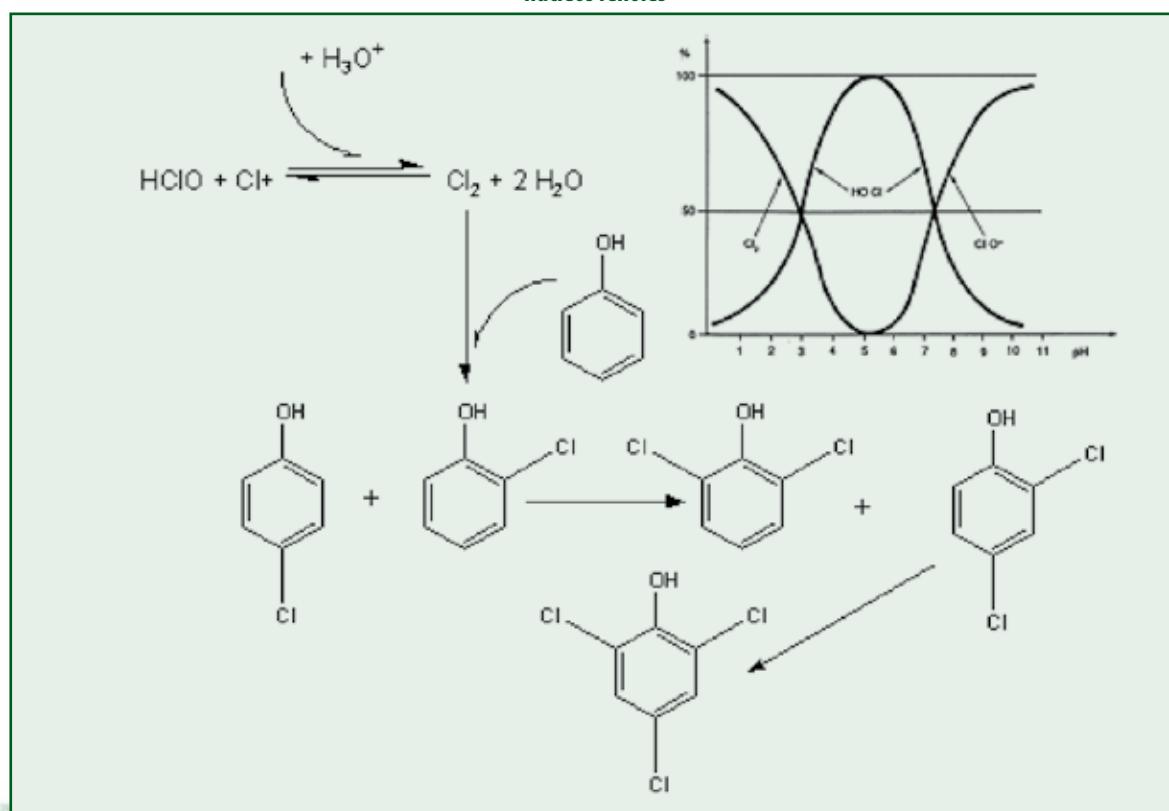
Durante la crianza en barrica se produce de manera natural un aumento de la acidez volátil del vino. En las barricas nuevas, gran parte de dicho aumento se debe a la liberación de ácido acético procedente de los grupos acetilo de las hemicelulosas de la madera, que se hidrolizan lentamente (100 a 200 mg/l/año); más adelante, con la madera usada, el aumento es menor. Sin embargo, algunas maderas secadas de manera rápida o artificial pueden liberar cantidades más importantes de ácido acético y ácido fórmico, lo que a su vez da pie a variaciones excesivas en la acidez volátil del vino.

Finalmente, la utilización de sales de hipoclorito disueltas en el agua de limpieza o de desinfección de los recipientes de madera puede provocar la formación de clorofenoles precursores de cloroanisoles y, en particular, de 2,4,6-tricloroanisol (TCA). Esta molécula desprende un olor "a moho" muy desagradable y tiene un umbral de percepción extremadamente bajo, pudiendo causar defectos organolépticos graves y de difícil eliminación. Numerosos productos de limpieza y desinfección contienen sales de hipoclorito debido al elevado poder decolorante del rojo del cloro activo que generan. En medio ácido y en contacto con materias orgánicas que contienen trazas de núcleos fenoles, la reacción del cloro produce de manera sistemática mono, di y tri-clorofenoles (Figura 1). Estas sustancias no son susceptibles de ser causa directa de defectos detectables organolépticamente, pero muchos mohos pueden degradarlas en los correspondientes cloroanisoles. La conservación en vacío de los recipientes de madera puede ir acompañada de un desarrollo invisible de estos microorganismos, con formación de moléculas organolépticamente indeseables.

Contrariamente a una idea muy extendida, la simple utilización de agua desinfectada con hipocloritos no da lugar a una cantidad de cloro activo capaz de generar cantidades dañinas de clorofenoles. Sin embargo, si el agua utilizada para el lavado interno de las ba-

Figura 1

Formación de 2,4,6-triclorofenol por cloración química a partir de una solución clorada en medio ácido y en contacto con núcleos fenoles



rricas está muy clorada, es recomendable eliminar el exceso de productos clorados residuales mediante un tratamiento adsorbente con carbón activo, por ejemplo, en el punto de utilización. El uso de dióxido de cloro en lugar de hipocloritos para potabilizar el agua permite reducir significativamente la presencia en el agua de red de residuos no deseados. La utilización de sales de bromo no es aconsejable, pues pueden dar pie a la formación de bromofenoles y bromoanisoles tan indeseables como los cloroanisoles. En conclusión, es aconsejable reemplazar el cloro y el bromo por tratamientos carentes de riesgos potencialmente dañinos para el vino (tratamiento UV 254 nm, ozonación, osmosis inversa, micro filtración, ...).

La utilización de productos clorados para la limpieza y la desinfección de los suelos y las paredes de la bodega sigue siendo muy habitual. Esta práctica puede ser aun más peligrosa que la eventual presencia de residuos de cloro activo en el agua de red. Si se pregunta a los responsables de bodegas sobre los productos que utilizan, todos responderán que no emplean cloro. Pero la lectura de las etiquetas o de las fichas técnicas no siempre es muy informativa. Sin embargo, la consulta de las fichas de datos de seguridad obligatorios precisa exactamente la composición de los productos vendidos; esas fichas deben reclamarse siempre. En caso de uso masivo como decolorante del rojo, el cloro desprendido en fase gaseosa puede desplazarse y contaminar a distancia productos sensibles como la madera de las barricas, ¡sin haber entrado en contacto directo con ella! Una utilización episódica no puede producir problemas en ningún caso, pero un empleo repetido y un parque de barricas envejecido pueden dar pie, por acumulación, a una contaminación no deseada de los continentes, la atmósfera de la bodega y el propio vino.

1.2.2. Alteraciones microbiológicas relacionadas con los recipientes de madera

a) Contaminaciones por levaduras

Las levaduras del género *Pichia* y *Hansenula* son levaduras oxidativas comunes en la crianza en barricas; producen etanal, que puede formar velos en recipientes vacíos. Sin embargo, estos microorganismos no son extremadamente peligrosos si el relleno de los continentes se efectúa con regularidad.

La presencia de levaduras con un fuerte poder de fermentación pertenecientes a los géneros *Saccharomyces* (especie *bayanus*), *Saccharomyces* (especie *ludwigi*) o *Zigosaccharomyces* (especie *baillii*) puede causar graves problemas de re-fermentación de los vinos azucarados debido sobre todo a su resistencia al dióxido de azufre.

Pero en enología, la fuente de alteración por levaduras más extendida es sin duda alguna la contamina-

ción por levaduras del género *Brettanomyces* (especie *intermedius* o *bruxellensis*), o *Dekkera* (forma esporulante). Efectivamente, estos microorganismos son capaces de degradar los ácidos fenoles cinámicos del vino en los correspondientes etilfenoles. Rápidamente, estas sustancias volátiles y odorantes, en particular el etil-4-fenol y el etil-4-guayacol, comunican al vino un carácter "fenolado" y "animal" que en el mejor de los casos enmascara toda tipicidad varietal, y en el peor desnaturaliza profundamente la pureza aromática del producto. Por encima de unos 600 µg/l, se habla entonces de un carácter "Brett". Estas levaduras contaminantes están presentes en todas las bodegas, pero afectan particularmente a los continentes de vino, y sobre todo a la madera, que les ofrece un refugio ideal. Capaces de desarrollarse en anaerobiosis estricta y resistentes al dióxido de azufre, estos microorganismos explotan fácilmente las trazas de azúcares residuales del vino y pueden producir un pH elevado, y aún en caso de poblaciones reducidas, alteraciones fáciles de detectar organolépticamente. Por último, bajo unas determinadas condiciones, por metabolismo de la lisina *Brettanomyces/Dekkera* pueden formarse en el vino acetil-tetrahidro-piridinas, unos compuestos fuertemente odorantes que también contribuyen a la disminución de la calidad del producto.

b) Contaminaciones bacterianas

Las particulares condiciones de oxidación de la crianza en madera permiten siempre el mantenimiento de poblaciones bacterianas aerobias significativas (*Acetobacter sp.*). La actividad metabólica de estas bacterias es limitada mientras la presión parcial de oxígeno en el vino es débil. A la inversa, si se producen trasiegos o por evaporación natural (consumo) del vino entra aire, la reactivación de la cadena respiratoria de las bacterias es rápida y produce fácilmente ácido acético por oxidación del alcohol etílico. La crianza prolongada de vinos en madera en presencia de *Acetobacter* más o menos quiescente puede no traducirse en una formación importante de acidez volátil, pero a menudo se acompaña de una acumulación de acetato de etilo. Más allá de 180 a 200 mg/l, la nitidez aromática del vino se ve afectada con la aparición de un carácter acescente desagradable. Tan sólo una aerobiosis tan estricta como sea posible permite contener la actividad de las bacterias acéticas; en presencia de oxígeno en el 'cielo gaseoso' del recipiente, hasta el sulfitado más masivo no tendrá más que poca eficacia contra estos microorganismos. La conservación en vacío de los recipientes de madera constituye una ocasión clave para el desarrollo de bacterias acéticas. Sin protección, bastan 48 horas (o menos cuando la temperatura aumenta) para que se formen unas cantidades de ácido acético suficientes para crear defectos en el vino a partir de la madera.

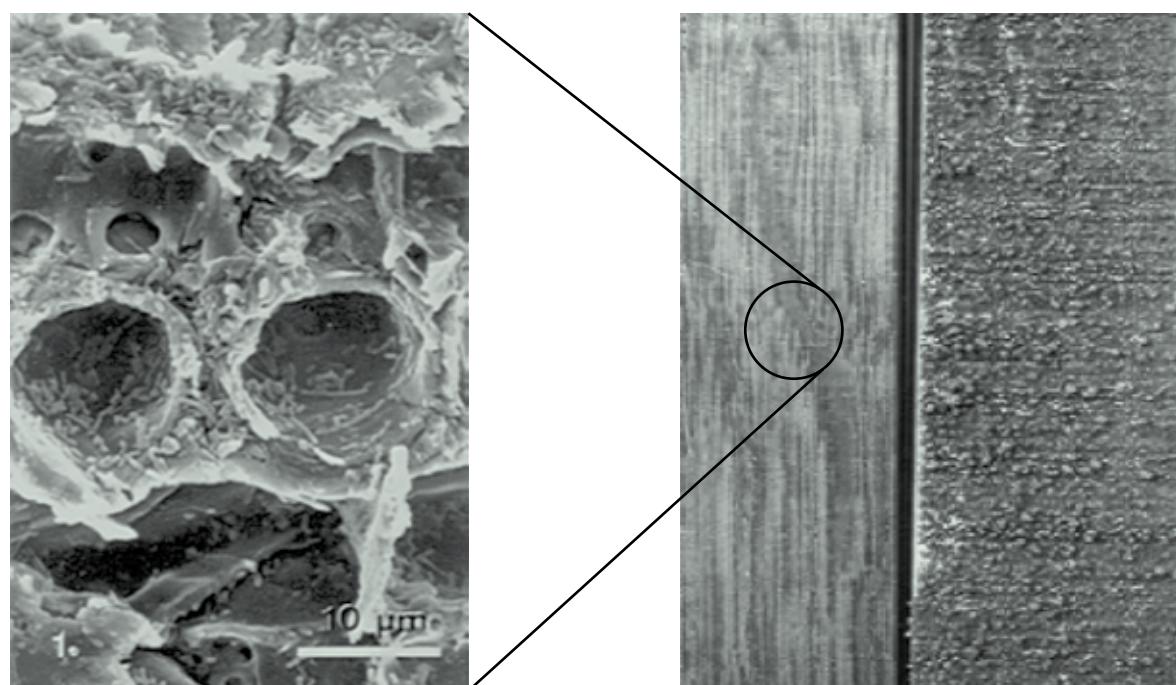
El rol que juegan las bacterias lácticas se descuida a menudo en la crianza de los vinos en madera. Las

bacterias del género *Lactobacillus* y *Pediococcus* pueden refugiarse en las microporosidades de la madera escapando a las mínimas dosis de dióxido de azufre presentes en el vino, que normalmente son suficientes para inhibir su desarrollo. Pero en vinos tintos de pH elevado (pH > 3,8), el dióxido de azufre activo (molecular) puede no presentar dosis suficientes. En estas condiciones, los gérmenes lácticos anaerobios pueden atacar los residuos de azúcares en C6 o C5 para formar ácido acético, aldehídos (glioal, pirovaldehído) y productos acetoinicos (acetoína, diacetilo, butanodiona) no deseables. El ataque al ácido cítrico por parte de las bacterias lácticas, incluida *Enococcus*, puede por sí sólo generar entre 200 y 300 mg/l de ácido acético fácilmente. La degradación del glicerol del vino por estos mismos gérmenes puede causar la "enfermedad del amargor" asociada a la síntesis de propenal (acroleína), pero esta alteración es poco habitual. En

cambio, mucho más habitualmente, ciertas cepas de estas mismas bacterias pueden producir a partir de este mismo sustrato cantidades bastante grandes de ácido láctico. En estas condiciones, la acidez total aumenta rápidamente sin que varíe la acidez volátil, de modo que a partir de 2 a 2,5 g/l se produce un importante endurecimiento del vino en el momento de la cata. Finalmente, incluso cuando la fermentación maloláctica no produce ninguna desviación y muy habitualmente en vinos de pH elevado (pH > 3,9), se registran aumentos, a veces impresionantes, de las concentraciones de aminas biogénas en el transcurso de la maduración. Estas sustancias, producidas por la degradación de ciertos ácidos aminados, no suelen producir desviaciones detectables en la cata. En cambio, algunos países, como Suiza o los Países Bajos, discuten la importación de vino con un contenido en histamina superior a 10 y 3,5 mg/l, respectivamente.

Figura 2

Detalle de la estructura macroscópica de la cara interna de una duela de barrica tras su aclarado con agua fría a baja presión
– **Detalle de la microporosidad abierta de la madera de roble, observada mediante microscopio electrónico de barrido**



c) Desarrollo de mohos

El desarrollo de mohos se limita normalmente a situaciones de conservación prolongada de los recipientes de madera vacíos y en ambientes húmedos. En estas condiciones, los mohos del género *Mucor* y *Pennicillium*, muy frecuentes en bodegas, pueden originar olores muy característicos. Como origen de estas desviaciones pueden identificarse diferentes compuestos. El metil-isoborneol, el fenchol, la fenchona

y a veces la geosmina son moléculas terpénicas que suelen ser responsables de los defectos "alcanforado" y "terroso". El octenol-3 y la octenona-3 pueden comunicar olores "achampiñonados". En presencia de fuentes de los precursores adecuados, también es posible la formación de cloro (TCA) y de bromoanisoles (TBA) con la aparición de olores "a moho, a corcho".

1.3. Higiene de recipientes de madera: nociones básicas y particularidades

La legislación europea ha fijado las reglas que rigen la producción y puesta en el mercado de productos alimentarios. En la industria agroalimentaria, el término "higiene" designa al conjunto de medidas y operaciones de limpieza y desinfección que permite garantizar la calidad sanitaria del producto fabricado. En enología, y teniendo en cuenta la particular composición de los vinos, la noción de higiene no tiene realmente que ver con la conservación de la salud del consumidor, pues el riesgo es inexistente. En este campo, la higiene tiene que ver sobre todo con la calidad y la estabilidad microbiológica del producto. Es pues un acto preventivo que pretende limitar los riesgos de desviaciones microbianas que puedan generar falsos gustos, así como optimizar la longevidad del material.

El control higiénico se basa sobre todo en el perfecto conocimiento de los riesgos y puntos críticos del proceso de vinificación y crianza (principio del sistema HACCP). En la práctica, la higiene depende de que se respeten la sucesión de las diversas etapas y la calidad del proceso de limpieza y desinfección.

La **limpieza** es la operación por la que se eliminan las manchas visibles o microscópicas adheridas a una superficie para dejarla limpia. Esta operación se realiza combinando procedimientos físicos y químicos adecuados a la eliminación de las manchas. Para ello, se utiliza agua, cuyo poder de limpieza se activa mediante la presión, la temperatura y, en su caso, la presencia de detergentes.

La **desinfección** no puede realizarse más que tras la limpieza, sobre una superficie limpia. Esta operación tiene por objetivo reducir provisionalmente el número de gérmenes vivos presentes. Durante la vinificación y maduración, y más aun en caso de utilización de continentes de madera, no es posible recurrir a la esterilización (es decir, la obtención de un medio definitivamente exento de gérmenes). Para desinfectar se puede recurrir a procedimientos físicos o químicos.

Diversas dificultades limitan el perfecto control higiénico de los recipientes de madera. Para empezar, la madera no es un material inerte; de hecho, se utiliza por sus aportaciones al vino. El procedimiento de higiene en su conjunto, pues, debe ser muy respetuoso con la estructura y composición de la madera. Además, la particular estructura de la madera, en particular su microporosidad y su inercia térmica, limitan considerablemente la eficacia de los procedimientos de limpieza y desinfección. Si 1m² de superficie de acero inoxidable pulido representa alrededor de 1,1m² de superficie desarrollada, 1m² de roble representa de 5 a 8. Si el vidrio tiene una capacidad de limpieza de 100, el acero inoxidable de 80 y el plástico de 20, la de la madera es de 5 o menos.

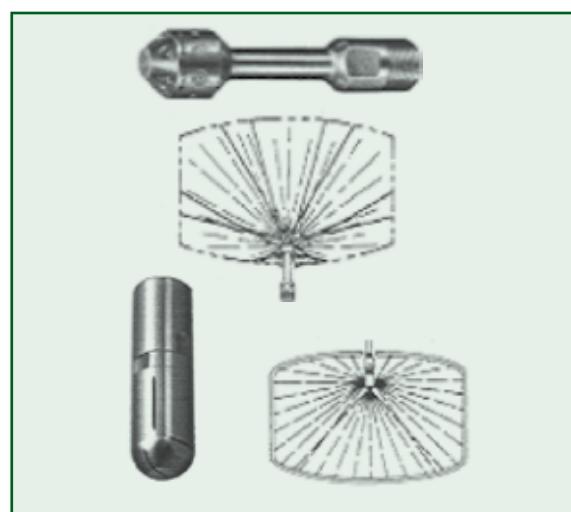
Así pues, no es posible utilizar cualquier procedimiento, agente detergente o desinfectante para garantizar el mantenimiento de la calidad de las interacciones entre la madera y el vino, así como la ausencia de residuos dañinos.

1.4. Diferentes medios de limpieza y desinfección aptos para la madera

1.4.1. Aclarado

El único objetivo del aclarado es acelerar el propio procedimiento de limpieza, eliminando los sedimentos poco o no adheridos a la superficie de las durezas (posos) para someter rápidamente a limpieza la superficie de la madera. Se utiliza agua fría, a baja presión (entre 2 y 15 bares), pues en esta fase, para provocar el arrastre y el escurrido mecánicos de los sedimentos no adheridos, lo más importante es el volumen (de 10 a 50 l/min durante 1 a 2 minutos). El uso de tubos de inyección de diseño adaptado y de un sistema rotativo permite acelerar el procedimiento limitando el volumen de residuos (Figura 3).

Figura 3
Ejemplo de tubo de aclarado a baja o media presión, no rotativo



1.4.2. Limpieza

La velocidad y eficacia de la limpieza depende en primer lugar de la presión y la temperatura del agua de lavado, y eventualmente de la presencia de detergentes que faciliten la eliminación de los sedimentos adheridos a la madera.

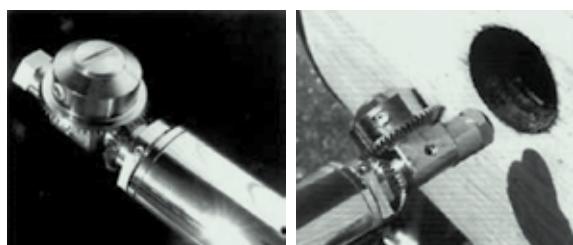
• Limpieza a alta presión

El aumento de la presión y el uso de cabezas de lavado rotativo permiten aumentar la eficacia de la limpieza, acceder a casi la totalidad de la superficie a limpiar, y

reducir el consumo de agua y el volumen de residuos. Las limpiadoras a alta presión disponibles en el mercado permiten trabajar de 110 a 160 bares en la salida de bombeo, lo que produce una presión máxima de 80 a 110 bares en el impacto. Estas presiones no son susceptibles de alterar la estructura de la madera; cuanto más elevada sea la presión, más eficaz será el lavado. La duración de la limpieza depende del diseño de la cabeza rotativa y de la velocidad de rotación, que debería permitir que los chorros cruzaran plenamente toda la superficie al menos tres veces para un grado de suciedad medio. Las cabezas de mayor rendimiento precisan de 2,5 a 3,5 minutos para una barrica bordelesa de 225 l, por ejemplo (Figura 4).

Figura 4

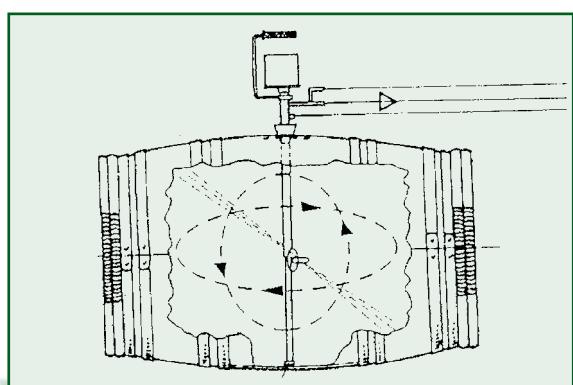
Ejemplo de cabeza rotativa a alta presión y agua caliente



Estas cabezas pueden instalarse sobre equipos fijos a los que se llevan las barricas, o bien pueden montarse sobre equipos de lavado móviles *in situ*, con un sistema de aspiración integrado. En este último caso, la aspiración debe ser más rápida que el aflujo del lavado para evitar la creación de una gruesa película líquida en el fondo de la barrica que limitaría el impacto de la presión y por tanto la calidad de la limpieza; a la salida del lavado y de la aspiración, la cantidad de agua residual debe ser inferior a 0,05 l para no precisar un proceso de escurrido (Figura 5). La temperatura de limpieza eficaz se sitúa entre 60° y 90°C, con un caudal del orden de x l/min. Con los modernos equipos disponibles y un mantenimiento muy regular (al menos dos veces al año), es posible limpiar satisfactoriamente una barrica sin recurrir al empleo de detergentes químicos.

Figura 5

Ejemplo de cabeza M00G para el lavado de barricas *in situ*, con aspiración integrada



En caso de grandes continentes (cubas, fudres), no es tan fácil usar la alta presión debido a la gran dimensión de los recipientes: es necesario que un operario penetre en su interior, pero la elevada presión y el agua caliente producen una niebla que rápidamente deviene insoportable. En este caso resulta más interesante utilizar cabezas rotativas a media presión trabajando a unos caudales del orden de 30 a 50 l/min y operar en circuito cerrado de forma prolongada, durante varias decenas de minutos o incluso varias horas dependiendo del grado de enmugrecimiento de la madera. Pueden usarse distintos tipos de cabezas de lavado que trabajan normalmente a baja o media presión (<5 bares), pero es muy importante elegir la cabeza adaptada a la geometría y a la dimensión del continente a limpiar, así como respetar las reglas de correcta colocación de la cabeza (Figura 6). Pueden utilizarse cabezas de lavado fijas o rotativas, que deberán elegirse precisamente en función de su radio de limpieza eficaz para una presión y una cantidad de agua dadas (Figura 7). Cada solución tiene sus ventajas y sus inconvenientes. Las cabezas fijas son fáciles de montar y desmontar, no tienen piezas en movimiento y son utilizables a altas temperaturas (hasta con un vapor calentado a 160-180°C). Con las cabezas rotativas, en caso de paro de la rotación se corre el riesgo de que parte de la cuba no se limpie suficientemente. Las cabezas estáticas no presentan este tipo de inconveniente; por contra, pueden desarrollar vías preferentes si se aspiran restos que bloquean ciertos orificios de la cabeza, cosa que no es infrecuente. Por último, las cabezas estáticas necesitan de dos a tres veces el volumen de agua que precisan las cabezas rotativas para obtener el mismo resultado.

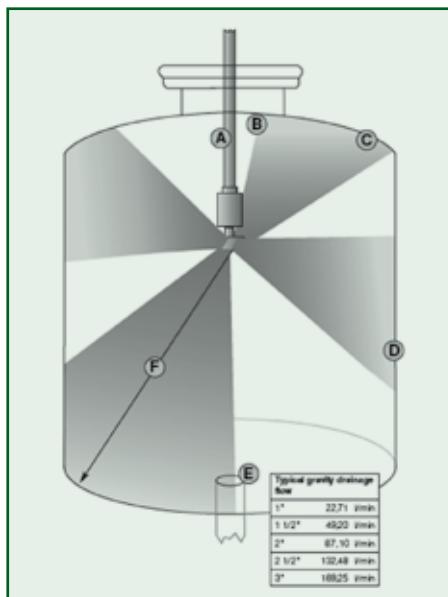
Teniendo en cuenta su volumen y superficie, con este tipo de continentes es más cómodo recurrir a la ayuda de detergentes químicos para eliminar perfectamente los sedimentos de tártaro y materias colorantes adheridas a la madera.

- Interés de la utilización de detergentes químicos para ayudar a la limpieza de la madera

Condiciones para llevar a cabo la limpieza de continentes de madera de grandes dimensiones:

A. La cabeza de lavado debe estar perfectamente posicionada en el centro de la cuba, aproximadamente a un cuarto de la altura de la cuba desde la parte superior.

B. Las cabezas de lavado olvidan a veces las partes situadas directamente por encima de ellas. En este sentido, la dimensión de la superficie no limpia depende del diseño de la cabeza y de los tubos empleados. Se recomienda utilizar siempre cabezas que permitan un lavado a 360°, aunque existen cabezas que permiten trabajar la parte superior de las cubas a 180°.



Condiciones para llevar a cabo la limpieza de continentes de madera de grandes dimensiones

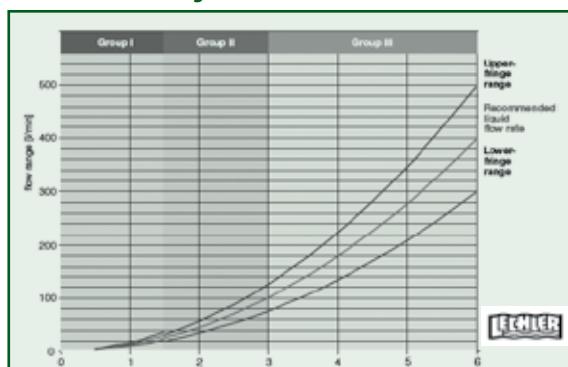
C. La distancia entre la cúspide de la cuba y la cabeza de lavado debe ser aproximadamente igual a un cuarto del radio de acción de la cabeza. El radio de acción de la cabeza debe adaptarse al diámetro de la cuba a limpiar.

D. El grosor de la película líquida aumenta hacia el fondo de la cuba, donde el efecto del lavado es más pronunciado.

E. El agua estancada en el fondo de la cuba reduce el impacto y permite la acumulación de sedimentos sólidos. Es indispensable que el volumen drenado sea superior al volumen de agua que entra en la cuba.

F. La distancia de pulverización más larga se sitúa entre la cabeza y las esquinas del fondo de la cuba. En consecuencia, la cabeza debe seleccionarse teniendo en cuenta esta distancia efectiva de limpieza.

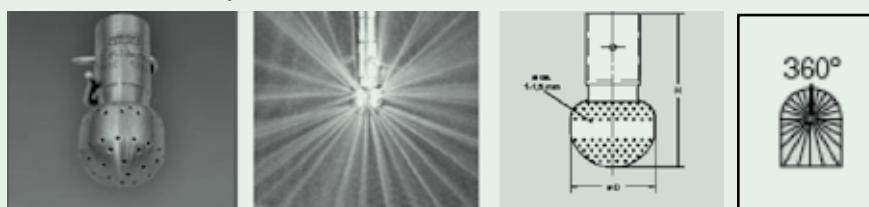
Figura 6
Guía para llevar a cabo una limpieza eficaz de continentes de grandes dimensiones



Adaptación de la cantidad de agua de lavado/ aclarado al diámetro de las cubas

Figura 7
Ejemplos de distintos tipos de cabezas de lavado aptas para la limpieza de continentes de grandes dimensiones

Cabeza de lavado fija:



Diámetro máximo de aclarado = 8 m a 3 bares

Diámetro máximo de lavado = 4 m

Presión = 1 a 3 bares

Caudal = de 40 l/min a 1 bar, a 73 l/min a 3 bares

Temperatura máxima = 200°C

Cabeza de lavado rotativa por presión de agua:



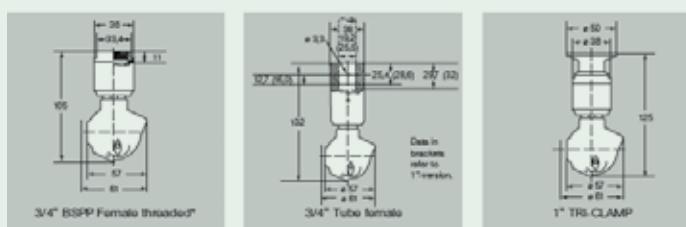
Diámetro máximo de aclarado = 5 m a 2,5 bar

Diámetro máximo de lavado = 3 m

Presión = 1 a 2,5 bares

Caudal = de 36 l/min a 1 bar, a 60 l/min a 3 bares

Temperatura máxima = 140°C



La limpieza previa a la desinfección puede facilitarse con el empleo de sustancias químicas detergentes que modifican la adhesión de los sedimentos insolubles pegados a la superficie y sobre todo en la microporosidad superficial de las duelas de madera. Estas sustancias pueden utilizarse con agua fría pero es preferible hacerlo con agua caliente; su naturaleza (principios activos) debe adecuarse al tipo de suciedad a eliminar (Tabla 1).

En la mayoría de casos, todos los tipos de manchas están presentes simultáneamente, por lo que idealmente es necesario utilizar una combinación de prin-

cipios activos. En enología, los precipitados tartáricos de potasio y calcio, mezclados con óxidos y sulfuros metálicos atrapados en polifenoles polimerizados, casi insolubles en agua, constituyen el denominador común de la limpieza. A esta mezcla se añaden células de levaduras y bacterias más o menos abundantes según el nivel de clarificación previo al llenado de vino. La edad de los sedimentos también influye en la facilidad de la limpieza. Paradójicamente, el sedimento abundante de un vino joven, que mezcla un gran número de manchas distintas, puede revelarse más fácil de limpiar que el sedimento más fino y muy adherente de un vino ya limpio y sin posos.

Origen de la mancha	Solubilidad	Facilidad de limpieza	Características del detergente
Azúcares solubles	Alta en agua	Muy fácil	No necesario
Polisacáridos insolubles Poligalacturonatos (pectinas)	Reducida	Poco fácil	Poder dispersante (tensoactivos)
Proteínas	Reducida	Poco fácil	Alcalino moderado. Poder dispersante
Sales minerales. Sales organometálicas (tartratos)	Reducida en agua. Reducida en ácidos Muy fácil en medio alcalino	Difícil	Alcalino moderado a fuerte o Ácido fuerte +Poder complejante
Precipitados polifenólicos complejos	Insoluble en agua. Reducida a moderada en medio alcalino	Muy difícil	Alcalino moderado a fuerte +Poder dispersante (tensoactivos)

Los detergentes a utilizar sobre la madera deben respetar en lo posible su estructura y composición. Siempre vale más disponer de una superficie de madera directamente en contacto con el vino perfectamente limpia pero eventualmente empobrecida en extractables que lo contrario. En el caso de la madera, la limpieza más eficaz es siempre superficial. Es imposible limpiar realmente la madera más allá de 0,5 a 1,5 mm de profundidad utilizando solamente agua a alta presión. La acción detergente permite acelerar la limpieza facilitando la desincrustación de los sedimentos presentes en la microporosidad abierta de las duelas. Sin embargo, estos detergentes nunca deben penetrar demasiado profundamente, pues entonces sería imposible garantizar su eliminación total mediante aclarado. En consecuencia, la acción detergente debe limitarse también a la superficie de las duelas, y la penetración nunca debe exceder de 2 a 3 mm.

En enología, los detergentes aptos para la eliminación de las manchas clásicas son principalmente alcalinos moderados, adecuados para niveles reducidos de suciedad, o fuertes, más adecuados para la eliminación de precipitados de tartrato abundantes. El detergente alcalino más adecuado debe tener las siguientes propiedades:

- Debe constituir una reserva de alcalinidad suficiente, más o menos importante en función de la naturaleza de la mancha a eliminar. El pH debe mantenerse pese a la neutralización de los ácidos. Un buen efecto tampón y una concentración suficiente son deseables.
- Debe ser soluble y tener una tensión superficial reducida, un buen poder humectante, emulsionante, dispersante y anti-redesposición. Debe ser estable (ni liberación ni descomposición) y resistente a las temperaturas propias de su utilización.
- Debe ser insensible a las aguas duras (calcáreas). Para ello, complejará o inhibirá las sales alcalino-terrosas de la dureza evitando así los sedimentos dañinos que podrían atascar la instalación.
- Debe aclararse fácilmente tras la operación de limpieza a fin de eliminar la combinación "mancha y detergente", dejando una película residual de agua no dañina para la producción.

La materia prima ideal que posee todas estas cualidades no existe. Por tanto, para llegar a un compromiso

satisfactorio es necesario asociar a cada tipo de aplicación distintos productos de base.

* La sosa cáustica o hidróxido de sodio

La sosa es un potente alcalino que neutraliza todos los ácidos generando sales de sodio. Es la materia prima más usada para aportar alcalinidad o causticidad, pues la potasa (hidróxido de potasio) es demasiado

cara para su empleo industrial. Por sí misma, la sosa no posee propiedades detergentes propiamente dichas, pero por su importante reserva de alcalinidad (solución a 1% pH > 12) permite la solubilización de todos los sedimentos de ácidos fuertes y débiles. La disolución en agua es exotérmica. Por tanto hay riesgos de proyección cuando se introduce sosa sólida en agua. Es obligatorio llevar guantes y gafas de protección al realizar esta operación. La sosa sólida es higroscópica y absorbe la humedad abultándose. Esta propiedad dificulta el dosificado automático de sosa sólida en ambientes húmedos.

La sosa constituye uno de los componentes importantes del esqueleto alcalino de los detergentes enológicos. Sin embargo, en función de la aplicación, puede presentar ciertos inconvenientes que obligan a introducir otros componentes en la base detergente alcalina (Tabla 3).

Debido a su agresividad con la madera, la sosa sólo debe utilizarse en concentraciones bajas y para la limpieza de recipientes de madera muy sucios o contaminados de forma masiva por picadura acética.

* Los fosfatos alcalinos

Los detergentes industriales utilizan básicamente ortofosfatos (fosfatos disódicos y trisódicos), pirofosfato tetrasódico y tripolifosfato pentasódico; ciertos detergentes también contienen tripolifosfato de potasa en su esqueleto alcalino.

Tabla 2
Propiedades detergentes del hidróxido de sodio

Humectación	No reduce la tensión superficial
Emulsión	Sin acción directa pero favorece la acción de los emulsificantes
Disolución	Hidrólisis de la materia orgánica, muy eficaz gracias a su alcalinidad
Saponificación	De la materia grasa, excelente, sobre todo a alta temperatura
Dispersión	Sin efecto
Anti-redepositación	Sin efecto
	Favorece la precipitación de la dureza carbonatada.
Anti tártaro	Utilizada sola, no posee propiedades secuestrantes y, de hecho, provoca la precipitación por desplazamiento del calcio y el magnesio de las sales del agua de forma incrustante

Tabla 3
Mejora del rendimiento de un detergente a base de sosa con la incorporación de agentes de ayuda

Sosa	Inconvenientes	Solución	Productos añadidos
	Produce un pH elevado	Tamponar la solución	- Fosfato - Silicato
	Ataca ciertos metales ligeros	Inhibir la corrosión	- Silicato
	Bajo poder humectante	Mejorar	Tensoactivos
	Espuma tras la saponificación	Impedir	Antiespumantes
	Precipita las sales de dureza del agua	Secuestrar	- Polifosfatos - Complejantes orgánicos
	No oxida las partículas orgánicas coloreadas	Añadir un oxidante	Cloro

Tabla 4
Propiedades químicas y detergentes

	Fosfato trisódico	Pirofosfato de Na	Tripolifosfato de Na
Disolución por hidrólisis de la materia orgánica	+	0	0
Humectación	+	++	+++
Emulsión	+	++	+++
Saponificación de la materia grasa	++	0	0
Dispersante (peptizante)	+	++	+++
Anti-redepositión	++	+++	+++
Anti tártaro	0	++	+++
Anticorrosión	0	0	0
Efecto tampón	+	++	+++

La utilización de fosfatos es muy controvertida, pues como muchos otros derivados del fósforo, los fosfatos están implicados en el fenómeno de la eutrofización. La eutrofización es un desarrollo intensivo de algas a expensas de la flora y la fauna del agua: plancton, peces. Los fosfatos desempeñan un papel de abono, y "nutren" los ríos y lagos provocando la proliferación de algas y, a la larga, la muerte de los peces.

Los fosfatos, conocidos desde hace tiempo por sus propiedades detergentes y anticalcáreas, pueden ser sustituidos por unos silicatos de aluminio complejos, las zeolitas, productos que no presentan los inconvenientes de los fosfatos.

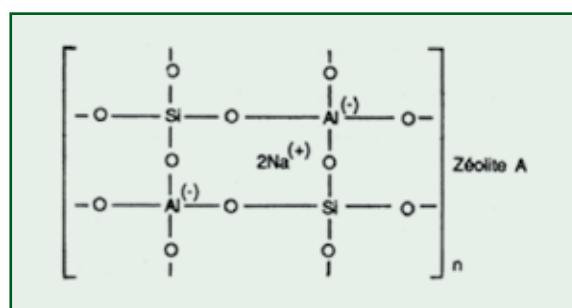
* El carbonato de sodio

Tabla 5
Propiedades detergentes del carbonato de sodio

Humectación	No reduce la tensión superficial
Emulsión	Sin acción directa pero favorece la acción de los emulsificantes
Disolución	Por hidrólisis de la materia orgánica. Reducida por falta de alcalinidad
Saponificación	De la materia grasa, menos rápida que con sosa
Dispersión	Sin acción
Anti-redepositión	Sin efecto
Anti tártaro	Favorece la precipitación de la dureza carbonatada

Figura 8

Las zeolitas: alternativas a los detergentes fosfatados



En consecuencia, para la limpieza en general y la de recipientes de madera en particular, es aconsejable no utilizar detergentes fosfatados, excepto si se basan en zeolitas, en aras a la protección del medio ambiente.

El carbonato de sosa se disuelve mal en agua fría porque forma grumos inmediatamente debido a la formación de cristales de sosa en contacto con el agua. La solubilidad máxima se da entre 31°C y 35°C. Además, la solubilidad vuelve a disminuir! En el mercado también se encuentra bicarbonato de sosa (NaHCO_3) y el sesquicarbonato de sosa cristalizado con 2 moléculas de agua ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Alcalino medio, neutraliza todos los ácidos dando sales de sodio y desprendiendo gas carbónico. En comparación con la sosa, que contiene un 77,5% de Na_2O , el carbonato de sosa contiene un 58,3%. Así pues, tiene una alcalinidad más baja que la sosa (solución

a 1% pH 11,4), pero bajo una forma más estable. En efecto, en solución, la sosa tiende a carbonatarse y a transformarse en carbonato de sosa.

Poco higroscópico, a la larga absorbe la humedad y se transforma en $\text{CO}_3 \text{Na}_2 \text{IOH}_2$, que endurece. La hidrólisis de la materia orgánica es mucho más débil que con la sosa. Se aclara más fácilmente que la sosa. Se utiliza en numerosos detergentes industriales, por un

lado por su alcalinidad, y por otro como carga para fijar la parte líquida del detergente en polvo.

El carbonato de calcio, pues, se adapta bien al mantenimiento de recipientes de madera poco sucios. Utilizado en remojo prolongado, permite descontaminar las maderas afectadas por picadura acética o que han acumulado grandes cantidades de sulfatos a causa de azufrados repetidos y prolongados.

Tabla 6
Principales características de los agentes tensoactivos utilizados en las fórmulas detergentes

Características	No iónicos	Aniónicos	Catiónicos	Anfolitos
Naturaleza	Producto de condensación de un radical hidrófobo con el óxido de etileno.	Sales de ácido graso, derivados sulfonados, sulfatos de alcoholes grasos; derivados fosfatados.	Amonios cuaternarios (aminoácido cloruro de benzalconio)	El carácter aniónico de los anfolitos está asociado a la presencia de un grupo ácido (COOH o HSO_3^-), y el carácter catiónico a un grupo nitrogenado asociado a una larga cadena carbonada.
Principales ventajas	Menos espumantes que los aniónicos	Poder humectante aumenta con la temperatura	Estables en medio ácido y alcalino no oxidante. Eficacia máxima entre pH 7 y 9, y entre 40 y 50°C. Antiséptico.	Insensibles a los agentes de dureza Ca/Mg. Compatibles con los tensoactivos iónicos y no iónicos. Antisépticos.
Principales inconvenientes	Insolubilización reversible a alta temperatura. Estable en aguas duras. Más adecuado a pH ácidos que los alcalinos.	Espuma fácilmente. A combinar con antiespumante o agente de superficie no iónicos.	Bastante poco humectante en presencia de Ca^{++} y Mg^{++} . Espuma bastante importante y aclarado difícil. Destrucción a partir de 80°C.	Sensible al pH.

* Los silicatos

* Los agentes de superficie (tensoactivos)

En detergencia, se habla a menudo de silicatos sobreentendiendo silicatos "de sosa". Estos compuestos se diferencian por la relación $(\text{Si O}_2/\text{Na}_2\text{O})$. Los productos denominados "silicatos" que se encuentran en el mercado son una mezcla de estos distintos compuestos, cuya relación $(\text{Si O}_2/\text{Na}_2\text{O})$ varía de 1,6 a 3,3.

Sus interesantes propiedades detergentes se deben en parte a la facilidad con que los silicatos se adsorben sobre las superficies. Desgraciadamente, la desorción es muy difícil y los productos silicatados, si no están bien aclarados, dejan al secarse unos regueros blancos de difícil eliminación excepto mediante EDTA (ácido etileno diamino tetracético).

Gracias a su acción sobre la tensión superficial del agua, aceleran sensiblemente la velocidad de la limpieza permitiendo la humectación, la hidratación y el rápido desprendimiento de las manchas antes incluso de su completa disolución por los elementos minerales contenidos en la solución detergente. Su acción también es muy importante en desinfección pues son los tensoactivos quienes permiten el contacto entre los principios desinfectantes y los microorganismos a destruir. Existen cuatro tipos de tensoactivos diferentes, cada uno de los cuales posee las ventajas e inconvenientes que muestra la Tabla 6. Aparte de los tensoactivos aniónicos fosfatados, que deberían evitarse en razón de su poder eutrofizante, no hay una molécula más adecuada a la madera que otras, por lo que su elección deberá realizarse en base a las condiciones de utilización (básicamente, temperatura y pH).

* Los complejantes

Los complejantes (minerales u orgánicos), también llamados secuestrantes o quelantes, tienen la misión de asegurar la función anti-tártaro. Para ello, "secuestran" los cationes (iones positivos) metálicos y les obligan a unirse a los aniones (iones negativos) en forma de sales insolubles. Entre estos cationes tenemos el calcio (Ca^{++}), el magnesio (Mg^{++}), el hierro (Fe^{++}), el cobre (Cu^{++}), el zinc (Zn^{++}) y el aluminio (Al^{+++}). Los complejantes a emplear deben seleccionarse en función del pH de utilización y del metal a complejar.

Prácticamente todas las fórmulas de detergentes industriales contienen complejantes, pues la desmineralización del agua, que podría ser otra alternativa, sigue siendo un procedimiento caro. Pese a haber sido diseñados para resistir las aguas duras, los agentes tensoactivos son mejores detergentes en agua dulce o desmineralizada.

Una vez más, debido a razones medioambientales los secuestrantes de base fosfatada, exceptuando las zeolitas y el NTA, no deben emplearse para facilitar la limpieza de recipientes de vino.

Principales características de los agentes quelantes utilizados en fórmulas detergentes		
Características	Minerales	Orgánicos
Naturaleza	Fosfatos polímeros Zeolitas	Sales del ácido etileno diamino tetracético (EDTA) Gluconatos Citratos Sales del ácido nitriloacético (NTA) Policarboxilatos: PHAS: poli hidroxi acrilatos CP4: copolímero de ácidos maleico y acrílico
Principales ventajas	Eficaces en estequiométría y bajo estequiometría por los fosfatos No muy caros	EDTA = estable en medio alcalino con calor Gluconatos = de gran rendimiento con pH alcalino y fácilmente biodegradables
Principales inconvenientes	Eutrofizante por los fosfatos Incompatibilidad con los amonios cuaternarios por los fosfatos Poco estables en medio alcalino con calor	NTA = prohibido en el estado de Nueva York (EEUU) por ser un supuesto cancerígeno

1.4.3. La desinfección de continentes de vino de madera

• Utilización tradicional de dióxido de azufre

La quema de azufre en el interior de recipientes de vino vacíos a finales del siglo XVIII constituye el primer caso de desinfección de continentes y de añadido de antiséptico exógeno en enología. A partir de entonces, el añadido de dióxido de azufre en forma de gas o de solución salina ha sido siempre una de las bases para proteger el vino frente a alteraciones microbianas, así como para desinfectar los recipientes de madera. En efecto, la combustión del azufre elemental en el aire produce dióxido de azufre utilizado en forma gaseosa y en grandes concentraciones, y que permite actuar sobre la superficie y sobre los primeros milímetros de madera provocando una acidificación mortal del contenido intracelular de los microorganismos.

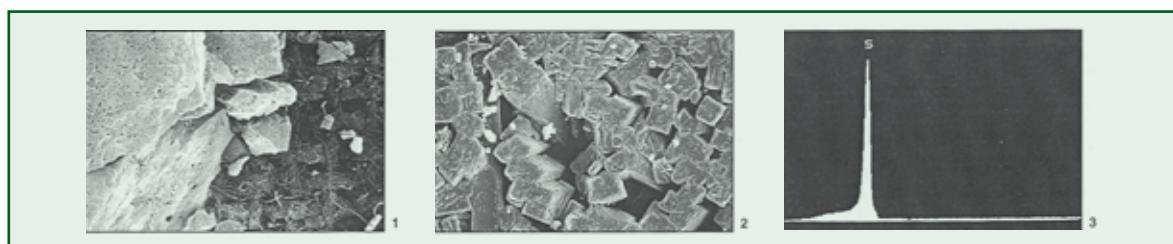
Tradicionalmente, el dióxido de azufre gaseoso puede producirse por la combustión de una mecha (azufre

sobre una trama metálica o textil), o de pastillas de azufre compactado sobre una carga mineral (silicatos, fibra de vidrio) u orgánica (madera, fibras textiles plásticas) colocadas en el interior del recipiente vacío (Figuras 9 y 10). También puede introducirse directamente en forma gaseosa a partir de gas industrial liquificado. El dióxido de azufre actúa sobre la superficie y sobre la microporosidad que está en contacto directo con el vino; el exceso de dióxido de azufre se disuelve parcialmente en el vino en el momento del llenado del recipiente por emulsión gaseosa, o se evaca al exterior por el desplazamiento de volúmenes.

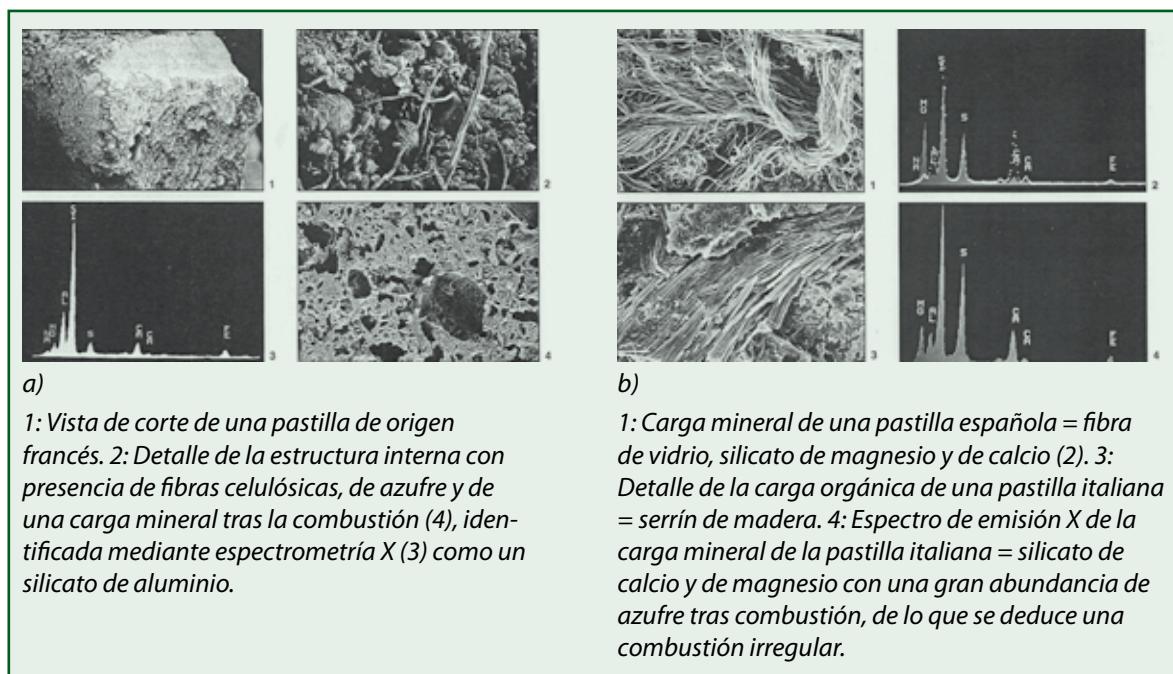
La quema de las mechas produce sobrantes difíciles de controlar que afectan a la cantidad de gas efectivamente producido en el interior del continente vacío, pues el azufre derretido se extingue fácilmente. Según su composición y las condiciones de conservación, las pastillas de azufre poseen rendimientos de sulfitado muy diferentes (Tabla 8).

Figura 9

Observación de la estructura externa (1) e interna (2) de una mecha de azufre tradicional sobre soporte textil por microscopio electrónico y análisis por espectrometría X (3) que evidencia la pureza de composición (S: azufre)

**Figura 10 (a,b)**

Observación de la estructura externa (1) e interna (2) de distintos tipos de pastillas de azufre por microscopio electrónico y análisis por espectrometría X (3) que evidencia la naturaleza de la carga mineral u orgánica, mezclada en azufre

**Tabla 8**

Incidencia de las condiciones de aportación de dióxido de azufre por combustión de azufre en el sulfitado de los vinos en barricas

Condiciones de sulfitado	Aport. teórica máxima de SO ₂ (mg/l)	Aport. de SO ₂ medida en el vino (mg/l)	Rendimiento % de azufre
Mecha de azufre:			
Mecha nueva 4,95 g de S	30,8	10 +/- 0,6	32
Mecha nueva 4,95 g de S almacenada en bodega a 85% de humedad relativa (Hr) durante 8 meses	30,8	11 +/- 0,6	36
Pastillas de azufre:			
Pastilla francesa nueva 4,65 g	28,9	21 +/- 1,3	68
Pastilla francesa 4,65 g de S almacenada en bodega 3 meses a 85% Hr	28,9	16 +/- 0,9	55
Pastilla francesa 4,65 g de S almacenada en bodega 8 meses a 85% Hr	28,9	8 +/- 0,6	28
Pastilla nueva española 4,90 g de S almacenada en bodega 3 meses a 85% Hr	30,6	20 +/- 1,2	63

Se constata que las pastillas nuevas producen, con la misma cantidad de azufre, un rendimiento de dióxido de azufre superior, próximo al máximo esperable por la combustión de azufre (alrededor del 70%), mientras que las mechas producen un sulfitado casi dos veces inferior debido a las fugas. Las pastillas francesas se conservan mal en la atmósfera húmeda de las bodegas; su carga mineral es higroscópica y adsorbe la humedad ambiente degradando el rendimiento del sulfitado de las barricas; así, deben ser conservadas en una atmósfera seca. Las pastillas españolas poseen

una carga mineral insensible a la humedad y por tanto ofrecen un rendimiento más constante.

A idéntica proporción de dióxido de azufre libre y activo, el sulfitado mediante dióxido de azufre gaseoso introducido en la barrica vacía para garantizar desde el principio la desinfección de la madera es más eficaz que el simple reajuste del dióxido de azufre directamente en el vino. En este último caso, no nos beneficiamos de la acción desinfectante sobre la madera del gas concentrado en la atmósfera de la barrica (Tabla 9).

Tabla 9
Desarrollo de *Brettanomyces intermedius* en función de las condiciones de sulfitado de los vinos criados en barricas

Vino tinto pH 3,65, barricas usadas de 3 años, conservadas tres meses a 20°C en posición "tapón de costado"

Condiciones de sulfitado	Parámetro medido	t = 0	t = 3 meses	t = 4,5 meses
Pastilla 7,5 g de azufre por barrica	SO ₂ libre (mg/l)	22	16	13
	<i>Brettanomyces/ml</i>	6	0	1
	Etilfenoles (µg/l)	285	285	293
Pastilla 5 g de azufre por barrica	SO ₂ libre (mg/l)	14	11	8
	<i>Brettanomyces/ml</i>	6	0	0
	Etilfenoles (µg/l)	285	285	288
Solución sulfurosa directamente en el vino	SO ₂ libre (mg/l)	13	10	6
	<i>Brettanomyces/ml</i>	6	510	1200
	Etilfenoles (µg/l)	285	286	652

En conclusión, pese a su antigüedad, el empleo de dióxido de azufre es perfectamente eficaz para proteger tanto el vino como la madera frente a contaminaciones bacterianas y levadurianas no deseadas. Su eficacia para producir una desinfección suficiente de la madera y un sulfitado eficaz del vino depende directamente de la presencia de dióxido de azufre en forma gaseosa en contacto directo con la madera y de una concentración superior o igual a 5 g por barrica (o 2,2 g de azufre /hl). El azufre también es eficaz para conservar las barricas usadas vacías, pero es necesario repetir regularmente el sulfitado en función de las condiciones de almacenamiento de los toneles. Una atmósfera seca favorece la entrada de aire y la pérdida de antiséptico, pero también limita el crecimiento de gérmenes al disminuir la actividad del agua (aW); una atmósfera húmeda permite conservar mejor el dióxido de azufre gracias a la mejor estanqueidad de las barricas, pero no limita el eventual crecimiento de los gérmenes residuales por la deshidratación del medio. Quemar una cantidad demasiado grande de azufre de una vez (3,5 g/hl como máximo) no sirve de nada, pues la combustión será incompleta (disminución del oxígeno disponible y extinción de la combustión por el dióxido de azufre); la combustión de varias pequeñas dosis o bien la inyección de gas son mucho más eficaces.

• Utilización de desinfectantes químicos

Los desinfectantes químicos intervienen tras la limpieza, destruyendo los microorganismos por oxidación de sus componentes celulares (oxidantes halogenados y no halogenados, cloraminas), por lisis o alteración de las membranas celulares (tensoactivos, alcoholes), o por interacción letal con los componentes celulares (aldehídos, biguanidinas, etc.). Entre los distintos desinfectantes químicos existentes, sólo una minoría puede emplearse en enología y en contacto con madera.

Los oxidantes halogenados (cloro, cloraminas e iodóforos) no se pueden utilizar en contacto con madera por las razones expuestas con anterioridad en el caso del cloro y por la reducida eficacia de los iodóforos en contacto con una masa de materia orgánica como es la madera. En el pasado, los aldehídos, especialmente el formaldehído, se han empleado ampliamente para la conservación prolongada de recipientes de vino vacíos mediante fumigación. Este producto tiene un amplio espectro de eficacia y un potente efecto esporicida. Sin embargo, la toxicidad del formol (producto sospechoso de propiedades cancerígenas) aconseja su abandono. Las biguanidinas son moléculas poco adaptadas a la flora del vino (poca o nula eficacia con-

tra los hongos en general). Los alcoholes deben utilizarse en concentraciones fuertes (50-70% vol.), tienen poco o nulo efecto contra las levaduras, son poco eficaces, caros e inflamables. Los jabones anfolitos precisan de una fuerte concentración para ser eficaces y espuman mucho, lo que dificulta mucho su aclarado.

En consecuencia, entre los desinfectantes químicos disponibles prácticamente sólo son utilizables los oxidantes no halogenados y los amonio cuaternarios.

* Oxidantes no halogenados

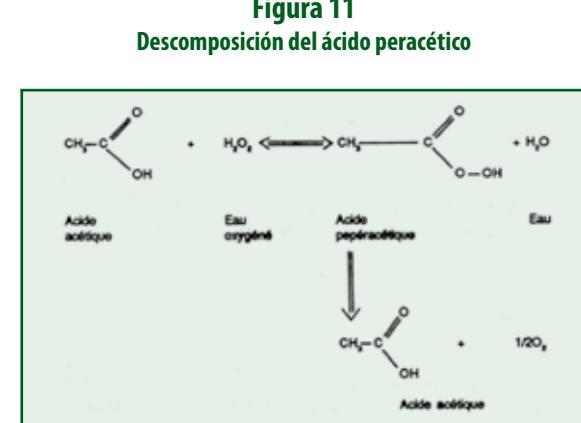
Por agentes oxidantes no halogenados nos referimos básicamente a:

- peróxido de hidrógeno
- sales de peróxidos
- ácido peracético
- permanganato de potasio

El peróxido de hidrógeno, o agua oxigenada, se encuentra en el mercado en forma líquida con un 30% de materia activa o 110 volúmenes (1 volumen = 1 litro de oxígeno liberado por litro de solución). Para ser plenamente eficaz, el agua oxigenada necesita un tiempo de contacto bastante prolongado. Por otro lado, el oxígeno activo se libera rápidamente en pH neutros o ácidos sólo a partir de 60°C. En cuanto a su principio de acción, la presencia de madera como materia orgánica limita su eficacia desinfectante. El peróxido de hidrógeno en forma líquida a partir de 1% vol. es activo contra todas las bacterias, pero menos contra las levaduras, los mohos y las esporas.

Una vez disueltas en agua, las sales de peróxidos producen soluciones de oxígeno activo comparables al peróxido de hidrógeno líquido pero con la ventaja de que se preparan justo en el momento del empleo, siendo pues más estables. Atendiendo a cuestiones relacionadas con la mayor o menor toxicidad medioambiental de los residuos, el perborato de sodio se sustituye por el percarbonato de sodio (mono o tetrahidrato) y por el monopersulfato de sodio, ambos activos a temperaturas más bajas.

El percarbonato de sodio ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) puede liberar un 27,5% de oxígeno activo en pH alcalino (pH 5% = 10,6). Es activo a temperaturas más bajas que el agua oxigenada. Gracias a la liberación de carbonatos, y trabajando con un pH alcalino, aumenta la actividad peroxidante y posee propiedades detergentes. El monopersulfato de sodio activo (KHSO_5) está presente mezclado al 40-45% con sulfato e hidrogenosulfato de potasio, y produce una solución de pH ácido (solución al 1%, pH 2).



En comparación con el agua oxigenada clásica, el ácido peracético presenta un efecto esporicida y anti-levaduras mucho más importante sin necesitar una temperatura tan elevada para ser activo. Presenta también una eficacia superior y obtenida con tiempos de contacto más reducidos, una temperatura más baja, a una concentración más baja (< 1%), y una mayor estabilidad. Se descompone en oxígeno y en ácido acético (Figura 11), pero a las concentraciones empleadas, el riesgo de residuos excesivos de ácido acético es nulo. El producto diluido es fácilmente aclarable y es inodoro. Su utilización debe evitarse en contacto con el bronce, pero no corrode particularmente el aluminio ni el acero inoxidable.

El permanganato de potasio (KMnO_4) se utiliza desde hace mucho tiempo en la desinfección de continentes de vino. Posee propiedades oxidantes importantes en medio ácido, por lo que sobre todo se utiliza como desodorante, pero sus propiedades desinfectantes son bastante limitadas en comparación con los oxidantes ya citados y necesita tiempos de contacto bastante largos. Produce una coloración rosa del agua pero en estado diluido no provoca cambios de color de la madera; su residuo genera una cierta polución por el manganeso.

En consecuencia, entre las materias activas oxidantes disponibles, son las sales de peróxidos (especialmente el percarbonato) y el ácido peracético las que presentan los compromisos más interesantes para la desinfección de la madera.

• Procedimiento de limpieza/ desinfección química

Adaptando los tiempos a las condiciones de trabajo locales y al grado de suciedad, todo protocolo de limpieza y desinfección debe respetar siempre la siguiente sucesión de etapas:

- Aclarado con agua fría a baja presión para eliminar los sedimentos más grandes no adheridos, durante 1 a 2 min según el caudal de agua

- Limpieza en caliente (60-80°C):
 - ✓ a alta presión (100-120 bares) con una cabeza rotativa, con ayuda o no de detergente alcalino a base de carbonato de sodio para un enmugrecimiento medio o de hidróxido de sodio si el tártaro es muy grueso
 - ✓ a baja presión con una cabeza de lavado bien dimensionada y en reciclado, para el caso de los continentes de grandes dimensiones
- Aclarado rápido con agua
- Desinfección a base de peróxido, en medio neutro o ácido, en lavado a alta presión para los continentes pequeños o a baja presión para los grandes
- Aclarado rápido con agua (baja presión)
- Aclarado final con agua sulfitada
- Escurrido si el procedimiento se para en esta etapa antes de azufrar; si no, a continuación puede realizarse una desinfección térmica.

• Tratamientos térmicos

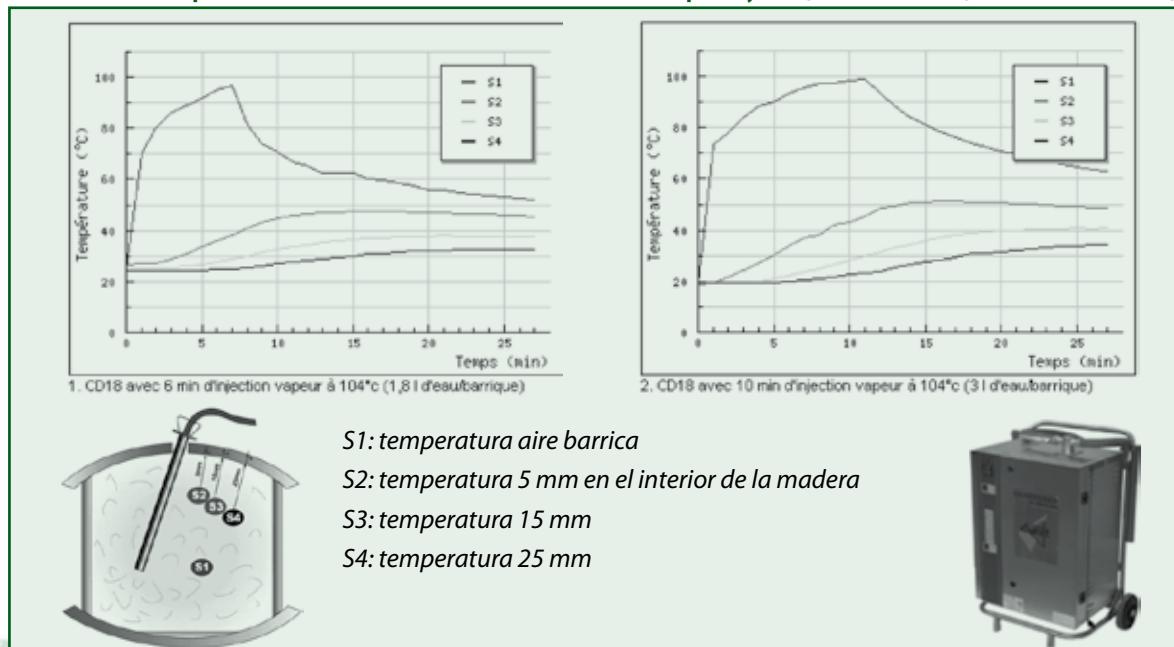
La desinfección térmica permite evitar el empleo de sustancias químicas exógenas. La fase de limpieza previa, con o sin la ayuda de complejos detergentes, no precisa de una temperatura superior a 80°C. Al contrario, a partir de este nivel ciertos compuestos pierden su eficacia (amonios cuaternarios). Por contra, para garantizar la eliminación de los gérmenes presentes en superficie y más en profundidad, en el interior de las duelas, una temperatura elevada per-

mitirá aumentar la eficacia reduciendo la duración del tratamiento. Sin embargo, sobre la madera no se puede utilizar una temperatura demasiado elevada durante demasiado tiempo, pues inevitablemente se produciría una alteración mecánica del continente de madera. En estas condiciones, el tratamiento térmico de la madera puede realizarse, bien con agua caliente entre 85 y 90°C, bien con vapor fluyente a 105-120°C (presión < 0,5 bares) como máximo, pero difícilmente con vapor recalentado (> 160°C), que por otro lado precisa de instalaciones mucho más grandes.

El principal interés de la desinfección térmica es poder acceder a capas profundas de la madera que son inaccesibles a los tratamientos químicos. Sin embargo, la madera posee una inercia térmica muy importante que ralentiza considerablemente la difusión del calor por su masa (Tabla 10). La desinfección térmica, pues, es bastante lenta. La Figura 12 presenta la evolución de la temperatura a diferentes niveles de una barrica durante su desinfección por vapor fluyente a 104°C.

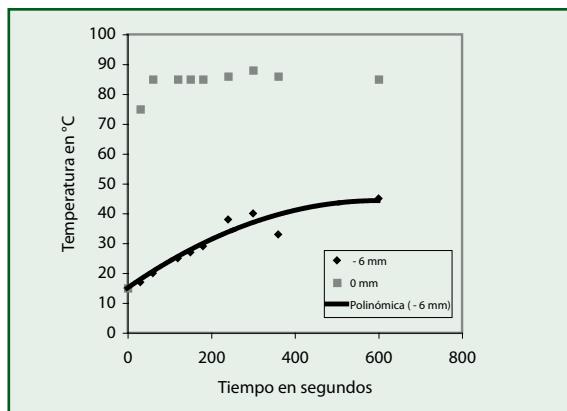
Tabla 10	
Comparación de la conductividad térmica de distintos materiales y compuestos	
Material	Conductibilidad térmica (20°C) W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Aire	0,026
Agua	0,60
Acero	46
Acero inoxidable	26
Madera, paralelo a las fibras	0,36
Madera, perpendicular a las fibras	0,15

Figura 12
Evolución de la temperatura de la madera durante un tratamiento con vapor fluyente (Fuente: C. DURET, www.barriclean.com)



Se sabe que el vapor permite desinfectar fácilmente la superficie de la madera que está en contacto con el vino. En cambio, sabiendo que el frente de humectación en el interior de una duela puede estar entre 4 y 6 mm de profundidad, se constata que para alcanzar el umbral de 55°C aproximadamente (sello de destrucción térmica de *Brettanomyces/Dekkera sp.* determinado experimentalmente), es necesario tratar la barrica fría (20°C) durante unos 10 minutos (Figura 12), ¡lo que es difícil en el mantenimiento corriente! Por otro lado, a la salida de un lavado con agua a 85°C durante al menos 3 minutos, la temperatura a 6 mm puede alcanzar de 35 a 40°C (Figura 13). En estas condiciones, si la desinfección con vapor a 105°C se realiza justo a continuación, la temperatura de 55°C puede alcanzarse tras unos 6 a 8 minutos.

Figura 13
Evolución de la temperatura de la madera a 0 y 6 mm de profundidad durante una limpieza a alta presión (110 bares) y a 85°C



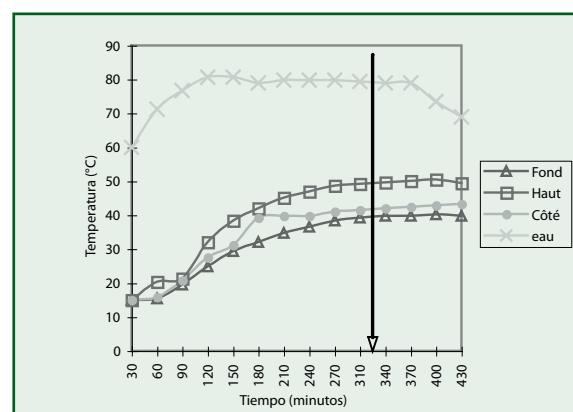
En consecuencia, queda claro que en todos los casos, la desinfección térmica de la madera en profundidad necesita tiempos de tratamiento suficientemente largos para ser eficaz. Los tratamientos habituales en las bodegas suelen durar entre 1,5 y 3 minutos, por lo que en profundidad no son eficaces.

Simultáneamente a la desinfección, el vapor ejerce una considerable acción de desatascado al forzar la dilación de la porosidad natural de la madera. Se produce una cierta extracción de compuestos odorantes y tánicos del roble, pero la extracción tras la limpieza y la desinfección se ve muy facilitada; así pues, las ventajas de esta técnica superan ampliamente este inconveniente.

En el caso de recipientes de gran volumen, no siempre es fácil disponer de un generador de vapor de gran capacidad para obtener energía de desinfección con rapidez. Se puede producir vapor por estabulación de agua caliente a 80-85°C más fácilmente que con una caldera clásica. Pero en estas condiciones es necesario producir una cantidad de agua suficiente para llenar

todo el recipiente y agitar de forma regular para evitar la estratificación térmica. La desinfección interna profunda (25 mm de profundidad aproximadamente) se consigue tras 4 h de estabulación (Figura 12); una desinfección más superficial (5 mm) sólo precisa 2 h. Sin embargo, la dilatación térmica de la madera puede producir tensiones mecánicas que pueden conducir a la rotura de las duelas cuando éstas son viejas, o a una alteración localizada de la estanqueidad si las duelas están montadas con parafina (fundido de la parafina utilizada en las juntas).

Figura 14
Evolución de la temperatura de la madera a 25 mm de profundidad durante la estabulación de agua a 80°C en un fudre de 40 hl



Otra solución más económica en agua y energía consiste en trabajar con un volumen reducido de líquido calentado en circuito cerrado a 85°C por un intercambiador intermedio e inyectado en la cuba por una cabeza de aspersión rotativa como las descritas más arriba.

Finalmente, también es posible calentar la madera mediante radiaciones de alta frecuencia (2450 MHz). En estas condiciones, el calentamiento se realiza en seco sobre la barrica drenada, tras la limpieza; no es posible aplicar este principio a las cubas, pues el recipiente tratado debe colocarse en una jaula metálica creando un efecto Faraday para evitar que las microondas peligrosas puedan afectar a los operarios y al entorno electromagnético de la bodega. En estas condiciones, con la barrica puesta en rotación y en contacto con los aplicadores de ondas, o incluso con las ondas generadas o canalizadas al interior de la barrica posteriormente repartidas por un agitador de ondas metálico, se puede calentar la madera en profundidad acelerando la vibración atómica de las moléculas dipolares y de las moléculas de agua presentes en la madera y en las células de los microorganismos, produciendo su destrucción por efecto térmico directo o indirecto. En la práctica, este procedimiento no es todavía fácilmente utilizable de forma rutinaria.

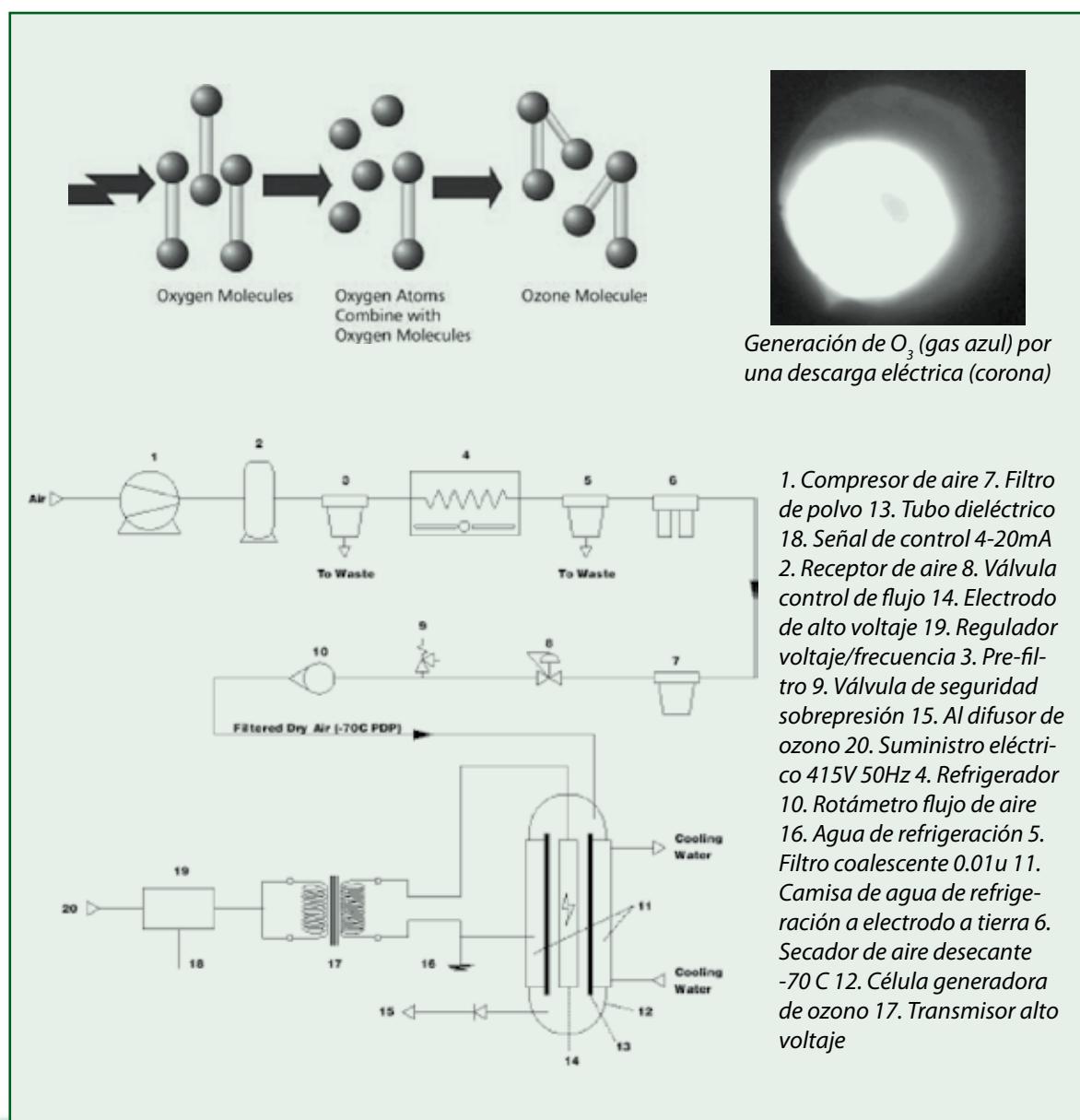
En conclusión, los procedimientos de desinfección térmica se usan frecuentemente en las instalaciones de crianza modernas. Sin embargo, lo habitual es que las condiciones de ejecución no permitan más que una desinfección superficial, en todo caso superior y sin riesgo en comparación con la desinfección química. En caso de determinadas contaminaciones, especialmente de levaduras, la duración del tratamiento debe alargarse considerablemente para garantizar una desinfección de la madera suficientemente profunda.

- Utilización de ozono

El ozono (O_3) es un gas con propiedades oxidantes muy potentes muy utilizado para la desinfección de agua potable. A causa de su vida relativamente corta, el ozono siempre se genera in situ mediante un generador de ozono. Las dos grandes fuentes de

generación de ozono son las luces UV y las descargas corona. La generación de ozono mediante descarga corona es más habitual hoy en día y ofrece más ventajas. Las ventajas del método de descarga corona son: una mayor durabilidad de la unidad, una mejor producción de ozono y una mejor relación coste/eficacia. Una unidad de producción de ozono con descarga corona está compuesta por una fuente de oxígeno, filtros de polvo, secadores de gas y una célula de descarga (Figura 15). En el generador de ozono, el elemento de descarga corona proporciona una carga capacitiva. El ozono se produce a partir del oxígeno como resultado directo de la descarga eléctrica. Esta descarga corona rompe la molécula estable de oxígeno y forma dos radicales de oxígeno y calor. Estos radicales se combinan con moléculas de oxígeno para formar el ozono.

Figura 15
Generación de ozono por descarga corona



Para la producción de ozono, puede usarse el aire ambiente (suministrado por un compresor) u oxígeno puro (suministrado por un generador de oxígeno o, a veces, por botellas de oxígeno). Para acondicionar este aire, se utilizan secadores de aire y filtros de polvo. Para eliminar el ozono gaseoso sobrante se recurre a destructores de ozono. El mecanismo de un destructor de ozono puede basarse en diversos principios. Generalmente, se utiliza un catalizador que acelera la descomposición del ozono en oxígeno (óxido de magnesio). Los factores importantes que influyen en la generación de ozono son: la concentración de oxígeno del gas de entrada, la humedad y pureza del gas de entrada, la temperatura del agua de refrigeración y los parámetros eléctricos. Para minimizar la energía utilizada con un alto rendimiento de ozono, es importante que estos factores sean óptimos.

El ozono es un gas muy oxidante (Tabla 11), tóxico (límite de exposición en fase gaseosa de 120 µg/m³/24 h, 200 µg/m³ en el lugar de trabajo, 400 µg/m³/h umbral de toxicidad) y explosivo. En consecuencia, normalmente su utilización se realiza casi únicamente tras disolución en agua fría a la salida de la célula de descarga, lo que permite producir una solución de ozono activo que contiene entre 2 y 5 mg de ozono por litro. El ozono produce una desinfección rápida en pH neutro por acción directa del O₃ y de sus productos de degradación en el agua, especialmente los radicales libres O[•] y HO[•].

El ozono no es más que un desinfectante, no posee propiedades de limpieza. Teniendo en cuenta su modo de acción, es indispensable emplearlo sobre superficies perfectamente limpias para poderlas

Tabla 11
Poder oxidante comparativo de distintas sustancias químicas

Agente oxidante	Potencial oxidante (V)
Flúor Fr	3.06
Radicales libres hidroxilos HO [•]	2.80
Oxígeno atómico O [•]	2.42
Ozono O ₃	2.07
Permanganato MnO ₄ ⁻	1.67
Ácido hipobromoso	1.59
Dióxido de cloro ClO ₂	1.50
Ácido hipocloroso	1.49
Cloro Cl ₂	1.36
Oxígeno O ₂	1.23
Bromo Br	1.09
Hipoclorito HClO	0.94

desinfectar. El ozono constituye una técnica perfectamente eficaz para el tratamiento en frío de las cubas de acero inoxidable, de resinas epoxídicas, de las canalizaciones, de las cadenas de embotellado... Sin embargo, su rendimiento se ve negativamente afectado por una carga orgánica elevada. En el caso de los recipientes de madera, dado que la propia superficie a tratar es orgánica, ésta reaccionará parcial o incluso preferentemente con el ozono. Se entiende pues que este tipo de tratamiento sólo pueda ser eficaz a nivel superficial. El ozono no puede penetrar ni actuar en profundidad en el interior de la madera, dado que el propio material a tratar lo "consume" en parte.

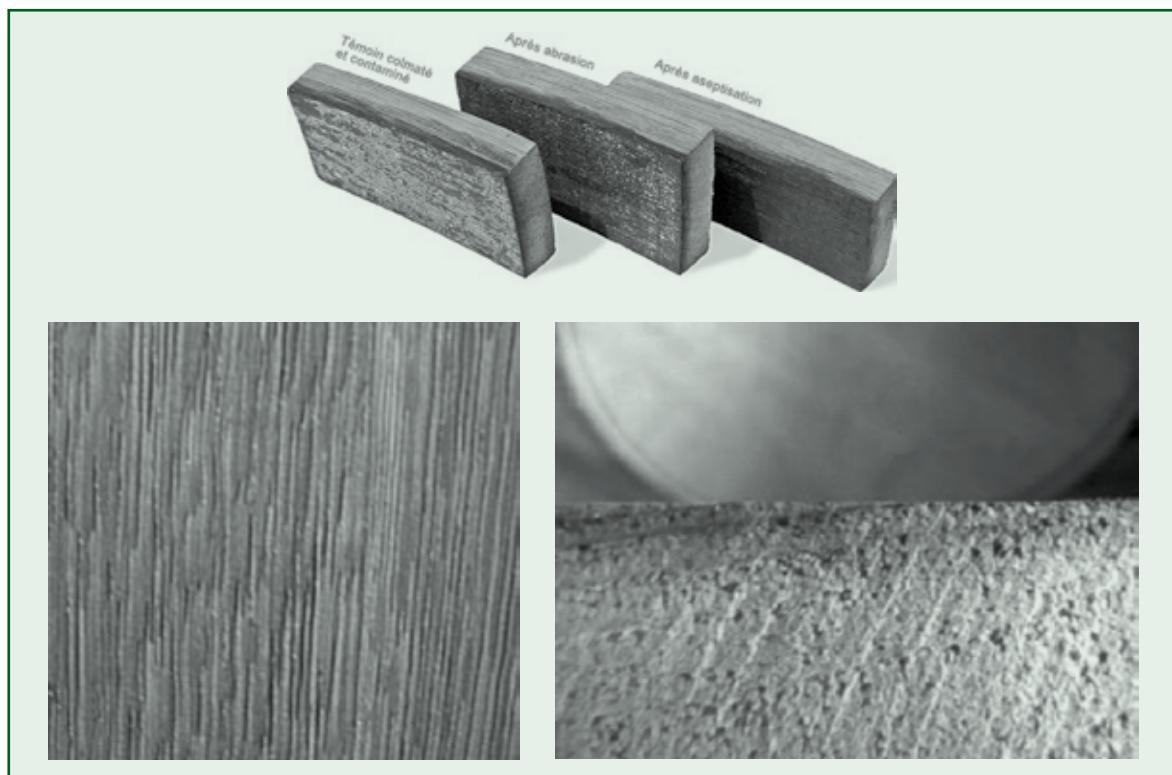
Figura 16

Técnica de cepillado automático de las duelas de barricas usadas (técnica de BACCHUS de SODEMA, 17800 Salignac, Francia)



Figura 17

Aspecto de la duela tras limpieza por arenado según el procedimiento BARENA (33810 Ambes, Francia), derivado del procedimiento BRUNATEAU (40990 St Paul les Dax, Francia)



1.5. Restauración de los recipientes de vino en madera

a) Cepillado de las duelas

La técnica se basa en la eliminación de una capa de madera, de 1 a 2 mm como máximo, en aquellas barricas (preferentemente de 27 mm) en las que se ha formado un depósito sobre las paredes y el fondo. Efectuar este tratamiento en barricas de 21 mm podría reducir en gran medida el grosor de la madera en la curvatura de la duela y disminuir su resistencia mecánica, y sobre todo favorecer excesivamente la penetración de oxígeno. El mismo tratamiento puede aplicarse a recipientes de gran volumen con grosores de madera más importantes (cubas, fudres de medio *muid*...). Al acabar este tratamiento, el vino tiene fácil acceso a la capa más profunda de la madera. Las aportaciones de compuestos extraíbles, especialmente de taninos elágicos indispensables para la evolución oxidativa, son más intensas, pero también más brutas dado que parte de la capa superficial calentada de las duelas ha sido eliminada. Este procedimiento no permite desinfectar la madera, sino sólo eliminar la fracción más sucia y agotada.

Una variante de este sistema propone recalentar la barrica cepillada (DIONILAND, 11000 Narbona, Francia), ofreciendo también la posibilidad de reponer los fondos cepillados introduciendo alrededor de un 25%

de madera nueva en el interior de la barrica tras calentar el conjunto (WILFA de la Tonnellerie Artisanale des Borderies, 16370 St Sulpice de Cognac, Francia); con posterioridad analizaremos el interés y los riesgos asociados a estas técnicas.

b) Arenado

La inyección de arena fina al interior de la barrica (225 y 300 l), mediante un dispositivo adaptado a su boca, permite rebajar la superficie de la madera eliminando la mayoría de los sedimentos que han ido precipitando sobre las duelas así como la capa de madera que ha absorbido los sedimentos. Tras el tratamiento, mejora la interacción del vino con las capas más profundas, y especialmente la evolución oxidativa, no sólo porque el oxígeno penetra mucho más fácilmente a través de la duela, sino básicamente porque las capas de madera más ricas en taninos elágicos indispensables para las reacciones de oxidación vuelven a estar en contacto con el vino. El arenado de la madera no produce ningún tipo de desinfección. El arenado ligero no permite eliminar totalmente todos los sedimentos bien incrustados en las anfractuosidades de las barricas. Por tanto, es necesario combinar esta técnica con una desinfección por medios físicos y/o químicos.

c) Revisión de las aportaciones de sustancias extraíbles de la madera tras la eliminación de la capa superficial de madera usada

Moléculas	Tabla 12				
	Incidencia del reacondicionamiento de barricas usadas en la aportación de sustancias volátiles y odorantes (estadio de crianza = 6 meses, media de 83 barricas por prueba)				
	Cuba acero inoxidable	Barricas nuevas (referencia)	Barricas usadas 3 vinos (referencia)	Barricas usadas - Cepilladas - Aclaradas	Barricas usadas - Cepilladas - Lavadas
Taninos elágicos (mg/l Ac. Ell.)	0	150	15	35	30
Derivados furánicos (mg/l)	0	11.1	0.35	0.27	0.25
Metil-octalactonas (μ g/l)	0	230	45	145	45
Metil-4-guayacol (μ g/l)	0	10	0	0	0
Fenol (μ g/l)	18	28	18	17	14
Eugenol (μ g/l)	0	33	0	2	0
Etilfenoles (μ g/l)	37	280	1285	1230	531
Vainillina (μ g/l)	5	250	25	50	40
Orden de preferencia en la cata	2	1	3	5	4

La tabla 12 presenta los resultados de una prueba comparativa de crianza de un mismo vino sometido a cepillado superficial (0,5-1 mm) de la capa más vieja de la madera de barricas bordelesas de 3 años. Se constata que, pese al contenido en elagitaninos, este tratamiento modifica muy poco la aportación de sustancias volátiles y odorantes, lo que es lógico, dado que a este nivel de cepillado, las sustancias de las capas de madera descubiertas ya han sido extraídas por el vino. Se confirma también que este tratamiento no elimina los gérmenes contaminantes del tipo *Brettanomyces*; el aclarado de barricas con azufrado no modifica la producción de etilfenoles característicos. En cambio, el lavado con agua sulfitada junto con el azufrado provoca una visible mejora en la desinfección de las duelas.

d) Interés y riesgos del calentamiento de barricas usadas

El calentamiento de las capas de madera puestas al descubierto propone aportar nuevos compuestos volátiles y odorantes producidos por la degradación térmica de la madera. La tabla 13 presenta los resultados de una prueba comparativa de crianza con barricas cepilladas con o sin calentamiento. Se constata que el calentamiento de la barrica usada tras su cepillado permite efectivamente aportar de nuevo productos aro-

máticos típicos de la madera aumentando considerablemente la complejidad de la cata. Al mismo tiempo, sin embargo, se detecta la presencia de proporciones más elevadas de numerosos fenoles volátiles. Éstos no provienen en su totalidad de la degradación térmica de la lignina de la madera, pues el perfil de los fenoles analizados no es el típico del calentamiento de madera de roble; algunas de estas moléculas (cresoles, derivados del siringol, etilfenoles) las produce el calentamiento de los polifenoles del vino impregnados en la duela y comunican al vino conservado en estos recipientes un carácter aromático particular y desagradable, de tipo "quemado, ahumado".

En consecuencia, el tostado de barricas usadas, sea cual sea el modo de tratamiento inicial de las duelas, es una técnica tan interesante como peligrosa. En efecto, es imposible eliminar el vino atrapado en la microporosidad de la madera, que supone entre 4 y 6 l para una barrica bordelesa de 225 l. La elevación de la temperatura de la madera a unos 200°C produce efectivamente una nueva degradación térmica de sus componentes y una desinfección profunda con aspectos positivos, pero también provoca la degradación de componentes fenólicos del vino, lo que en algunos casos puede producir resultados desagradables a nivel organoléptico.

Tabla 13
Incidencia del cepillado con calentamiento de barricas usadas sobre la aportación de sustancias volátiles y odorantes (estadio de maduración = 6 meses, media de 83 barricas por prueba)
(Chatonnet, 1991)

Moléculas	Cuba acero inoxidable	Barricas nuevas (referencia)	Barricas usadas 3 vinos (referencia)	Barricas usadas 3 vinos – Cepilladas – Tostadas
Taninos elágicos (mg/l Ac. Ell.)	0	150	15	35
Derivados furánicos (mg/l)	0	11,1	3,4	8,1
Metil-octalactonas (μg/l)	0	230	185	375
Metil-4-guayacol (μg/l)	0	10	7	37
Fenol (μg/l)	18	43	42	32
o-cresol (μg/l)	0	0	0	9
p-cresol (μg/l)	1	3	2	8
m-cresol (μg/l)	1	4	2	9
Eugenol (μg/l)	0	20	15	39
Etilfenoles (μg/l)	37	247	198	793
Siringol (μg/l)	5	25	38	160
Metil-4-siringol (μg/l)	8	28	21	93
Alil-4-siringol (μg/l)	2	5	0	27
Vainillina (μg/l)	5	260	150	210
Orden de preferencia en la cata	3	1	2	4

1.6. Conclusiones

El mantenimiento de los recipientes de madera constituye una tarea indispensable para el desarrollo y control de la calidad de los vinos a corto y largo plazo. Si la crianza (o conservación) se realiza en continentes limpios y desinfectados, el vino podrá desarrollarse de manera armoniosa durante su envejecimiento en botella sin necesidad de más tratamientos. En caso contrario, en el momento del embotellado será necesario estabilizarlo de manera energética para evitar que su calidad se altere. Si no se controla perfectamente la higiene de los recipientes de madera, o si ésta no es controlable, es preferible evitar la madera como material de conservación. Los riesgos de alteración son demasiado importantes y aumentan exponencialmente con el envejecimiento del material.

Es indispensable respetar unas reglas simples y elementales para conseguir una limpieza y una desinfección eficaz de los recipientes de madera. Sin embargo, aun si se ha trabajado de manera perfecta, la desinfección es sólo temporal; para evitar un desarrollo incontrolable de gérmenes contaminantes es indispensable realizar un completo seguimiento y darle al vino todos los cuidados durante todo el proceso de crianza. En efecto, si bien con los equipos actuales de lavado y con la ayuda de unos detergentes correctamente formulados puede resultar fácil limpiar totalmente los recipientes de madera de pequeña o gran capacidad, desinfectar bien siempre será delicado. La

madera no se puede esterilizar, y su particular estructura dificulta una perfecta desinfección. Cuando se realiza mediante procesos químicos, la desinfección es sólo superficial, pues es imposible hacer penetrar los agentes desinfectantes a mucha profundidad sin riesgo de generar residuos dañinos o de alterar la calidad de las interacciones entre la madera y el vino. Sólo los procedimientos térmicos permiten eliminar las contaminaciones profundas, pero una verdadera desinfección requiere utilizar una tecnología relativamente exigente y pautas de trabajo fiables.

Por último, las técnicas de restauración de barricas que consisten en eliminar mediante procedimientos físicos la capa superficial de las duelas que ha estado en contacto con el vino produce una limpieza más profunda pero no una desinfección. Sin duda, las interacciones entre vino y madera mejoran, pero nunca volverán a alcanzar el nivel de cuando las barricas eran nuevas. La tentación de calentar las barricas usadas y restauradas es evidente, pero no es fácil garantizar buenos resultados de manera sistemática.

En enología, el campo de la higiene, y especialmente la higiene de los continentes de madera, merece que se produzcan progresos específicos e innovadores que respondan a todas las exigencias: controlar la limpieza y la desinfección mejorando la calidad de las aportaciones de la madera de roble a lo largo del tiempo.

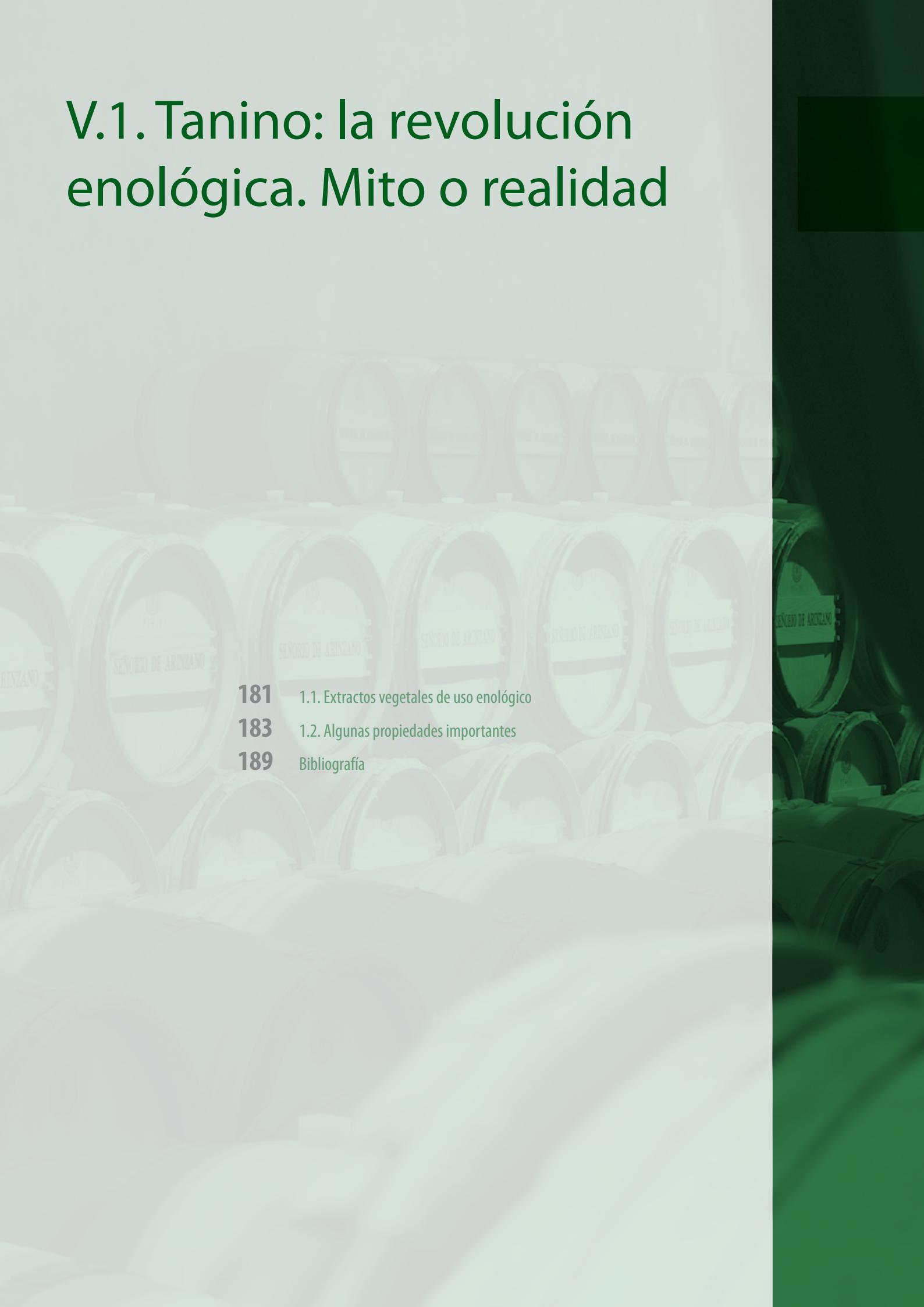
Capítulo V

Alternativos



- 
- 181 1. Tanino: La revolución enológica. Mito o realidad**
José Manuel ÁLVAREZ
- 191 2. Las virutas y los bloques: como razonar su puesta en práctica**
Benoît VERDIER, Lucile BLATEYRON, Daniel GRANÈS
- 199 3. Alternativas a la crianza en barrica**
Pedro MUÑOZ
- 205 4. Los chips de roble como herramienta de vinificación y crianza**
Jimmy BÉTEAU, Guillem ROIG JOSA
- 211 5. Sistemas alternativos al envejecimiento en barrica**
María del ÁLAMO SANZA
- 219 6. Crianza sobre lías, chips y microoxigenación: utilización conjunta en el envejecimiento de vinos tintos. Ventajas del uso de levaduras seleccionadas.**
A. MORATA, F. CALDERÓN, M. C. GONZÁLEZ, B. COLOMO Y J. A. SUÁREZ
- 227 7. Envejecimiento de vinos tintos en sistemas alternativos a las barricas de roble. Parámetros básicos y edad química**
María del ÁLAMO SANZA, José Antonio FERNÁNDEZ ESCUDERO, Sagrario MERINO GARCÍA, Ignacio NEVARES DOMÍNGUEZ, Luis Manuel NAVAS GRACIA, Luis Miguel CÁRCEL CÁRCEL

V.1. Tanino: la revolución enológica. Mito o realidad

- 
- 181** 1.1. Extractos vegetales de uso enológico
183 1.2. Algunas propiedades importantes
189 Bibliografía

La química de afinado o crianza en barrica se caracteriza principalmente por los fenómenos de oxidorreducción que involucran a los componentes de la madera, la composición química del vino y el oxígeno, jugando un papel esencial los compuestos agrupados bajo el nombre genérico de taninos.

Hay que decir, por otro lado, que el tanino enológico es una herramienta cada vez más utilizada por los técnicos y elaboradores en la vinificación en tinto, cobrando una gran relevancia sobre procesos en los que se persigue la estabilización de la materia colorante y la estructuración de los vinos; a pesar de ello todavía son muchos los que conciben sus virtudes como una *panacea enológica*, ya que en ocasiones los resultados obtenidos no cubren las expectativas generadas.

En la práctica, el mayor problema consiste en distinguir las características de estos compuestos en función de su origen botánico y composición química, para determinar de esta manera sus prestaciones técnicas como coadyuvante de la química de oxidorreducción de los vinos, optimizando su utilización con garantías de éxito.

1.1. Extractos vegetales de uso enológico

La materia vegetal contiene una cantidad más o menos importante de compuestos fenólicos, utilizados como defensa pasiva y en la protección de los tejidos de la planta atacados por insectos, hongos o bacterias. Tal es el caso, p.e. de las agallas formadas en las hojas como reacción ante una picadura, en las que el tanino representa generalmente la parte principal de su extracto fenólico.

Sus propiedades principales están relacionadas con:

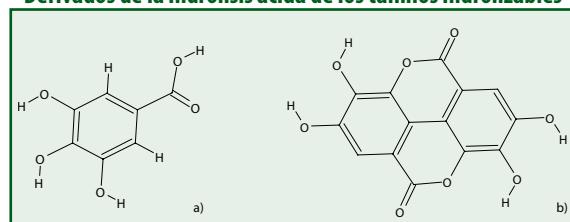
- la capacidad de formar complejos con las proteínas, que les confiere una característica gustativa interesante, asociada al término globalmente conocido como astringencia o gusto tónico.
- su poder antirradicalario y su capacidad de consumir oxígeno disuelto, atribuyéndole su propiedad antioxidante, muy utilizada en la industria agroalimentaria y farmacéutica.

La clasificación de los taninos se realiza comúnmente en dos grandes grupos:

- taninos condensados o proantocianidínicos, cuya particularidad es que liberan tras una hidrólisis ácida una antocianidina. En el caso del tanino de pepita se libera cianidina, por lo que se denomina procianidina. En el caso del tanino de hollejo se trata de una mezcla de procianidina y prodelphinidina. El nombre genérico de proantocianidina se usa cuando se desconoce la antocianidina formada. Químicamente se trata de polímeros de flavanoles.
- taninos hidrolizables, en los cuales después de una hidrólisis ácida se libera ácido gálico o ácido elágico. Se denominan galotaninos o elagitaninos respectivamente. Los elagitaninos están estructurados como moléculas lineales de glucosa enlazadas a las funciones carboxilo de los grupos hexahidroxidifénicos del ácido elágico, mientras que los galotaninos están constituidos por núcleos de glucosa en forma cíclica que forman enlaces con la función ácida del ácido gálico. En ambos casos se trata de estructuras de una complejidad relativa (Figuras 1 y 2).

Figura 1

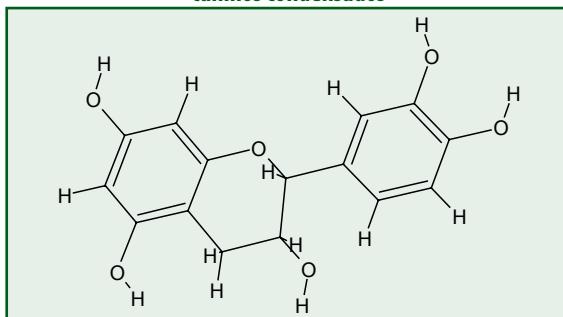
Derivados de la hidrólisis ácida de los taninos hidrolizables



a) ácido 3,4,5 trihidroxibenzoico (ác. gálico)

b) ácido elágico.

Figura 2
Flavan-3-ol. Monómero estructural del que derivan los taninos condensados



Los taninos industriales para uso agroalimentario y farmacéutico son obtenidos de diversas especies vegetales mediante su extracción de las partes leñosas, frutos o agallas (Tabla 1). En enología (Codex Enológico Internacional Oeno 12/2002) se utilizan comúnmente como coadyuvante de clarificación de vinos y mostos, y particularmente, en vinificación en tinto, como coadyuvante de afinado, buscando la estabilización de la materia colorante y la estructuración armónica de los vinos.

La calidad del producto final depende de su riqueza en polifenoles totales y más específicamente de la tipología y concentración en el principio activo, es decir, de tanino. A partir de aquí se empiezan a distinguir notables diferencias entre los productos que se pueden encontrar en el mercado (Tabla 2).

La cantidad de tanino depende, además de su origen botánico, de su proceso de obtención (atomización, liofilización, evaporación, etc.), del tipo de solvente (etanol, agua, etc.) y del tiempo de extracción, pudiendo obtener, como demuestra la tabla II, un rango de concentración del principio activo muy amplio, lo cual condiciona sin duda la calidad de los resultados finales tras su utilización.

Tabla 1
Principales características de los taninos en relación a su origen botánico

Espece	material vegetal	%p/p extraíble	Solvente extracción	Naturaleza tanino
Rhus semialata	agalla	80	EtOH/EtOEt	gálico
Terminalia chebula	fruto	40	EtOH/H ₂ O	gálico/elágico
Caesalpina spinosa	fruto	40	EtOH/H ₂ O	gálico
Quercus infectoria	agalla	45	EtOH/EtOEt	gálico
Quercus robur	madera	10	H ₂ O	elágico
Quercus petraea	madera	10	H ₂ O	elágico
Castanea sativa	madera	10	H ₂ O	elágico
Robina pseudoacacia	agalla	40	EtOEt	gálico
Vitis vinifera	fruto	15	H ₂ O/SO ₂	procianidínico

Tabla 2
Composición tipo de algunos taninos enológicos

Nombre común	Fenoles totales D0/g	Procyanidinas mg/l	Tanino elágico mg/l	Tanino gálico mg/l
Tanino de roble	15-24	2-4	530-680	2-8
Tanino de castaño	17-20	1-2	230-480	2-7
Tanino de pepita	92	630	0	0
Tanino de hollejo	27-35	260-320	0	0
Tanino de quebracho	26	45	14	0
Tanino gálico	24-36	0	0	240-780

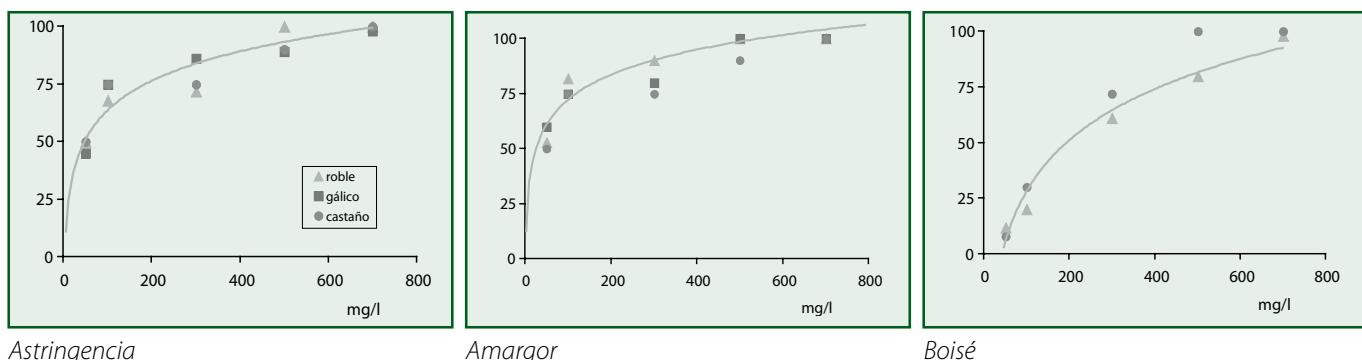
1.2. Algunas propiedades importantes

Impacto gustativo

El impacto gustativo suele valorarse generalmente utilizando soluciones hidroalcohólicas con una progresión creciente de la concentración de tanino, evaluando la percepción de los descriptores más comunes: astringencia, amargor y boisé (Figura 3).

Estas tres percepciones están relacionadas con el impacto gustativo directo, y permiten catalogar el tanino por sus características de origen, pero no es definitivo, valorándose también, el impacto gustativo indirecto asociado a los fenómenos de oxidoreducción que se desarrollan cuando entran en juego los taninos en una matriz tan compleja como es el vino. En este caso existe una evolución del gusto asociada a moléculas que se mantienen en una forma reducida u oxidada en función de la capacidad del tanino para interferir en el potencial redox del vino.

Figura 3
Evaluación de la percepción de los descriptores típicos de algunos taninos enológicos



Astringencia

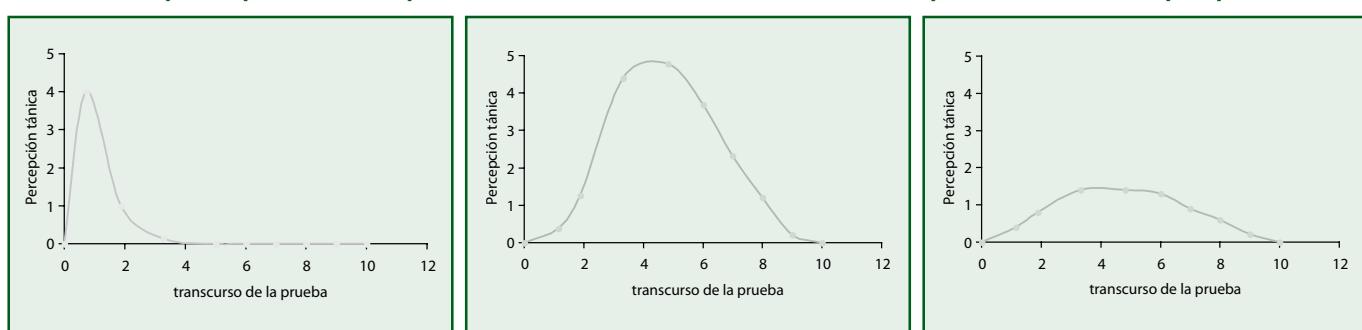
Amargor

Boisé

Además, cuando se habla específicamente de taninos condensados suelen utilizarse otros descriptores que definen al tanino en función de su impacto tónico con respecto a la reactividad aparente que muestran con la mucosa bucal; se define así el *tanino verde* como aquel que muestra una agresividad acusada y pun-

zante en una progresión poco persistente, el *tanino duro* como el que mantiene una agresividad pronunciada y persistente y finalmente el *tanino suave* como el que mantiene una buena persistencia, sin agresividad aparente (Figura 4).

Figura 4
Descriptores típicos asociados específicamente a los taninos condensados valorando el impacto tónico relativo a su percepción



Tanino verde

Tanino duro

Tanino suave

Efecto antirradicalario

Los compuestos fenólicos son conocidos por su eficacia de capturar radicales libres. Esta propiedad es la responsable, en parte, de la conocida Paradoja Francesa, y ha dado origen a numerosos estudios médico-clínicos.

La actividad antirradicalaria puede estimarse evaluando la reactividad de los taninos frente a un anión oxidante, p.e. el anión superóxido, generando los radicales en un sistema xantina/ xantina oxidasa. Se observa que todos los taninos presentan actividad antirradicalaria siendo los más eficaces los taninos hidrolizables.

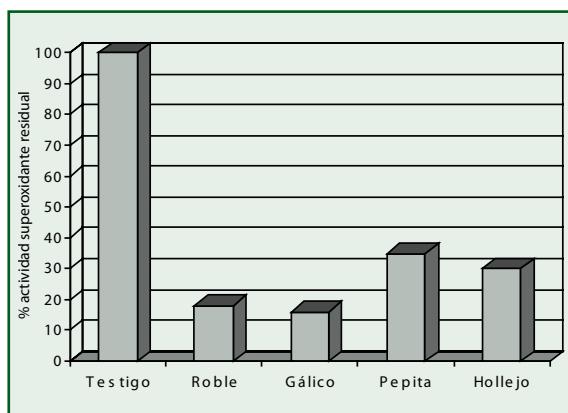
Reactividad con las proteínas

La formación de complejos entre los taninos y las proteínas es su propiedad más básica, de la cual deriva la sensación astringente que se percibe al reaccionar los taninos con las proteínas que se encuentran en la mucosa de la boca.

Químicamente esta propiedad se manifiesta con el incremento de turbidez en los vinos blancos y la disminución de las proteínas totales solubles, siendo los taninos condensados los que evidencian esta característica de manera importante, frente a los hidrolizables, que presentan una escasa actividad en la formación del turbio proteico.

Figura 5

Estimación de la actividad antirradicalaria evaluada sobre el anión superóxido en presencia de 100 mg/l de tanino enológico

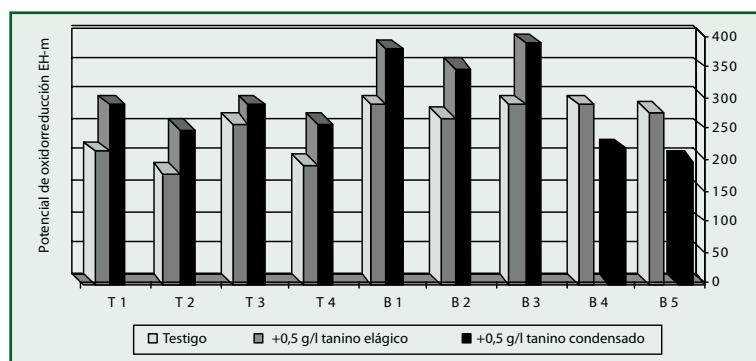


Efecto sobre el potencial Redox del vino

Los taninos, y los compuestos fenólicos en general, son moléculas electroactivas, que incorporadas al vino y en ausencia total de oxígeno pueden provocar variaciones del potencial de oxidorreducción (EH). La valoración mediante método potenciométrico directo permite evaluar la variación de potencial redox (EH) cuando se incorporan taninos en un medio neutro y temperatura controlada, según puede verse reflejado en la figura 6 para diferentes vinos.

Figura 6

Influencia de la incorporación de taninos en el potencial de oxidorreducción de distintos vinos



$T = 25^\circ C$; insuflado de N_2 a 30 ml/min.

Ti= tinto, Bi= blanco.

Adaptado de Vivas et al. 1991, 1996.

Se observa que el tanino elágico ayuda a elevar el potencial redox, mientras que la utilización de tanino proantocianidínico permite la disminución moderada del mismo. Este comportamiento es básico para gestionar correctamente los fenómenos oxidoreductivos que se desarrollan durante el proceso de afinado y crianza de los vinos.

Capacidad de quelatar metales

Los taninos, gracias a los grupos hidroxilo de sus núcleos fenólicos, pueden formar quelatos con cationes metálicos, pudiendo eliminar parcialmente, bajo esta forma, cantidades representativas de hierro y cobre disueltos. Este comportamiento es más evidente cuando se trata de taninos hidrolizables, formando compuestos complejos.

Modificación de la estructura tánica del vino y estabilización de la materia colorante

La incorporación de taninos al vino, tanto condensados como hidrolizables, modifica su composición y calidad unos días después de su tratamiento. Esta propiedad representa, sin lugar a dudas, una de las características tecnológicas más interesantes en la elaboración y desarrollo del afinado de los vinos. Los fenómenos que tienen lugar pueden interpretarse según la naturaleza de los taninos utilizados.

Se ha determinado que los taninos participan en fenómenos de oxidoreducción consumiendo el oxígeno disuelto del medio, llevando a la formación de peróxidos y capturando los radicales libres generados. El orden de la eficacia de esta propiedad se basa en la intensidad de la reacción según la estructura del tanino, que es mayor para los taninos elágicos y gálicos y menor para los taninos proantocianidínicos. Estos resultados pueden verse reflejados en la modificación del color y la valoración de la estabilidad de la materia colorante (tabla 3).

Tabla 3 Influencia de la adición de 1g/l de tanino enológico sobre el color y la composición fenólica de un vino tinto				
Inicio	Testigo	+ proantocianídico	+ elágico	+ gálico
Tanino condensado total g/l	2.8	3.4	2.8	2.8
Antocianos g/l	0.8	0.8	0.8	0.8
Intensidad colorante	9	10	11	9
Tanino condensado polimerizado %	15	15	15	15
Antocianos combinados %	17	17	17	17
Después 3 meses + O ₂ (*)	Testigo	+ proantocianídico	+ elágico	+ gálico
Tanino condensado total g/l	2.9	3.2	2.6	2.7
Antocianos g/l	0.6	0.4	0.5	0.5
Intensidad colorante	11	14	17	16
Tanino condensado polimerizado %	23	28	32	30
Antocianos combinados %	25	38	65	67

(*) 5 mg O₂/l/0.5 mes

Algunos taninos forman combinaciones con los compuestos fenólicos del vino, principalmente antocianos y proantocianidinas. Son numerosos los trabajos de varios autores que demuestran el modelo de combinación vía etanal, producto de la oxidación, entre proantocianidinas y entre proantocianidinas con antocianos. Estas combinaciones se forman y destruyen en función de las condiciones redox del medio, permitiendo suavizar la dureza tánica y la estabilización de la materia colorante de los vinos.

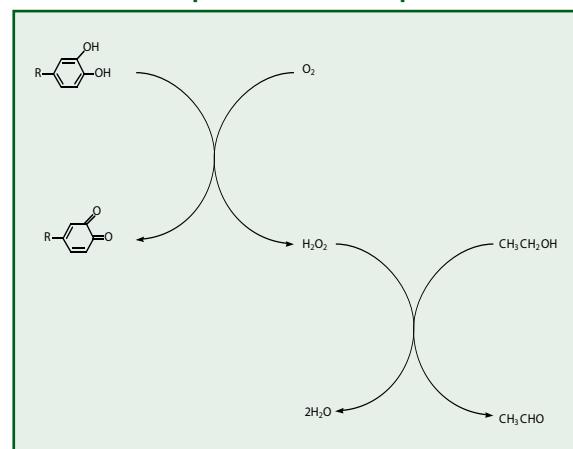
El principio de la reacción es muy simple: un aldehído en medio ácido se utiliza como agente de polimerización de las sustancias fenólicas. Sin embargo, está reacción, si se realiza en presencia de un exceso de aldehídos, conlleva a la formación de polímeros insolubles. En el vino, las reacciones de oxidación se producen constantemente hasta su embotellado; el afinado es tradicionalmente el momento más propicio para las oxidaciones, que sirven para la estabilización de la materia colorante y a la polimerización de los taninos. Se conoce que, particularmente en los vinos tintos, la materia colorante en forma libre es poco estable y es sensible a las variaciones de pH, al oxígeno y al SO₂, mientras que cuando está se liga al tanino es más estable y menos sensible a las condiciones del medio.

Del mismo modo, el aumento del grado de polimerización de los taninos durante las fases oxidativas, permite disminuir su astringencia y mejorar con ello la calidad gustativa de los vinos.

Se trata de una clásica reacción de auto-oxidación acoplada, que se inicia con el consumo del oxígeno disuelto por parte de los compuestos fenólicos, seguida de la formación de hidroperóxido que reacciona oxidando el etanol en etanal (Figura 7).

El etanal así formado, al pH ácido del vino se comporta como nucleófilo y permite la polimerización de los taninos y de los taninos con los antocianos tal como se modeliza en las reacciones de la figura 8.

Figura 7
Principio de la oxidación acoplada



Estas reacciones permiten formar estructuras poliméricas tanino-etil-tanino, suavizando la dureza tánica de los vinos y polímeros tanino-etil-antociano, agilizando la estabilidad de la materia colorante en los vinos tintos y su evolución hacia tonalidades rojo-violáceas. De esta manera, enriqueciendo el medio en tanino condensado, y siempre y cuando existan antocianos libres como materia colorante susceptible de ser estabilizada, se puede optimizar la estabilidad del color.

Sin embargo, está reacción, además de la materia fenólica suficiente, necesita tiempo y oxígeno y por otra parte, puede que algunos vinos no puedan estar sujetos a crianzas muy largas o sean muy sensibles a los fenómenos de oxidación. Además, los taninos condensados pueden polimerizar de forma directa,

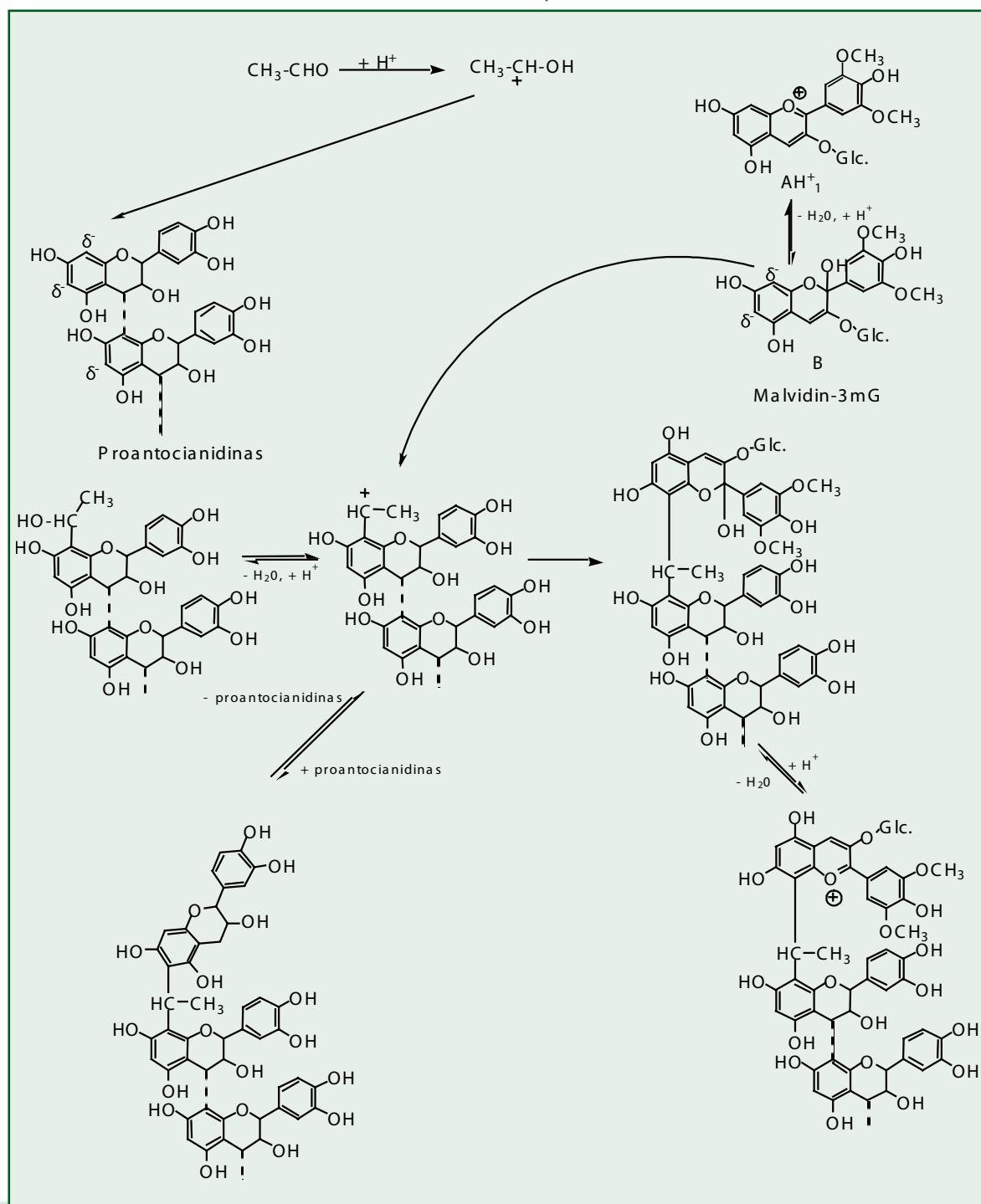
mediante diversos mecanismos como puede ser el descrito mediante la formación de carbocationes, sin presencia de oxígeno, incrementando la astringencia y el color amarillo del vino, o la polimerización mediante la formación de semiquinonas, que requiere, además de la participación de oxígeno, la presencia de catalizadores como el hierro o cobre.

De igual manera los antocianos pueden reaccionar con flavanoles constituyentes de los taninos condensados mediante unión directa y formar compuestos

en los que el antociano, dependiendo del pH, se encuentra en sus formas carbinol, quinona o catión flávilo en la molécula de combinación, de color neutro, malva o rojo respectivamente.

De todos estos mecanismos de polimerización y condensación es preferible en el que interviene la presencia de etanal, ya que los aductos tanino-ethyl-antociano, además presentan un color rojo-violeta estable, ya que son menos sensibles al efecto del pH y la decoloración del anhídrido sulfuroso.

Figura 8
Reacciones de enlace entre taninos y antocianos con etanal



A pesar de todo, estos compuestos no son del todo estables. Se ha descrito en trabajos recientes que puede tener lugar la ruptura del puente etanal en estas moléculas, dando lugar a sus precursores. Estos pueden continuar reaccionando produciendo una reorganización estructural.

No obstante los antocianos combinados con los taninos condensados son más resistentes a esta ruptura que los correspondientes polímeros tanino- etilo- tanino.

Estos productos tienen en efecto la tendencia a depolimerizarse, para reconstituirse con otros polifenoles, principalmente los mismos taninos y los antocianos tal como muestra el esquema de la figura 9.

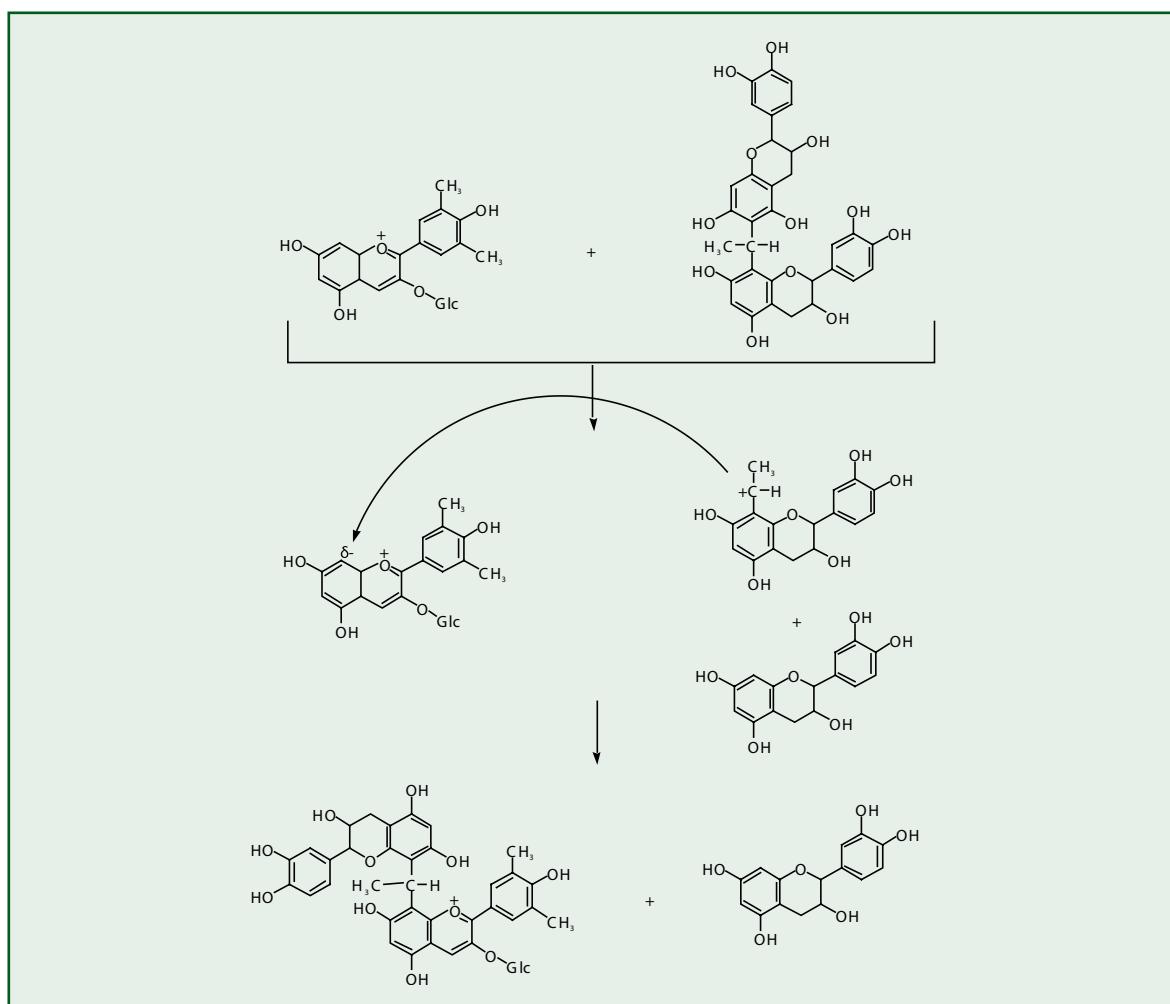
No olvidemos además, que conjuntamente con las reacciones de condensación y polimerización se produce simultáneamente el fenómeno de la copigmentación, asociándose los antocianos, que son moléculas planas, mediante interacciones de tipo débil, con otras moléculas llamadas de manera global copigmentos, entre los cuales figuran estructuras flavonoides.

La copigmentación inhibe el ataque nucleófilo de las moléculas de agua sobre los antocianos, reduciendo la formación de estructuras carbinol, incoloras, y manteniendo el equilibrio desplazado a la formación de compuestos coloreados basados en la forma flavilo.

Podemos decir, a modo de resumen, que las propuestas de utilización de los taninos enológicos que aparecen en el mercado se basan principalmente en su origen y en las propiedades descritas anteriormente, según recoge la tabla 4.

El Codex Enológico Internacional define las características que han de cumplir los taninos enológicos (Oeno 12/2002) en función de su origen botánico mediante su espectro de absorción UV, el contenido de flavanoles, proantocianidinas, ácido digálico y scopoletina. Básicamente mediante el espectro UV obtenido entre 250-380 nm puede identificarse si se trata de taninos hidrolizables, condensados o sus mezclas y definir las propiedades específicas según su naturaleza.

Figura 9
Formación de compuestos tanino-etyl- antociano partiendo de estructuras proantocianidina-etyl-proantocianidina mediante el mecanismo de depolimerización



Es fundamental conocer estas características para garantizar la eficacia del tanino en el momento de su utilización como coadyuvante enológico; en caso contrario, pueden no sólo dejarse de obtener los resultados óptimos, sino dependiendo de las condiciones, desarrollarse el efecto contrario al deseado.

La utilidad del tanino enológico en la enología moderna se basa esencialmente en el conocimiento, entre otras cosas, de las reacciones de la química redox y ácido-base del vino.

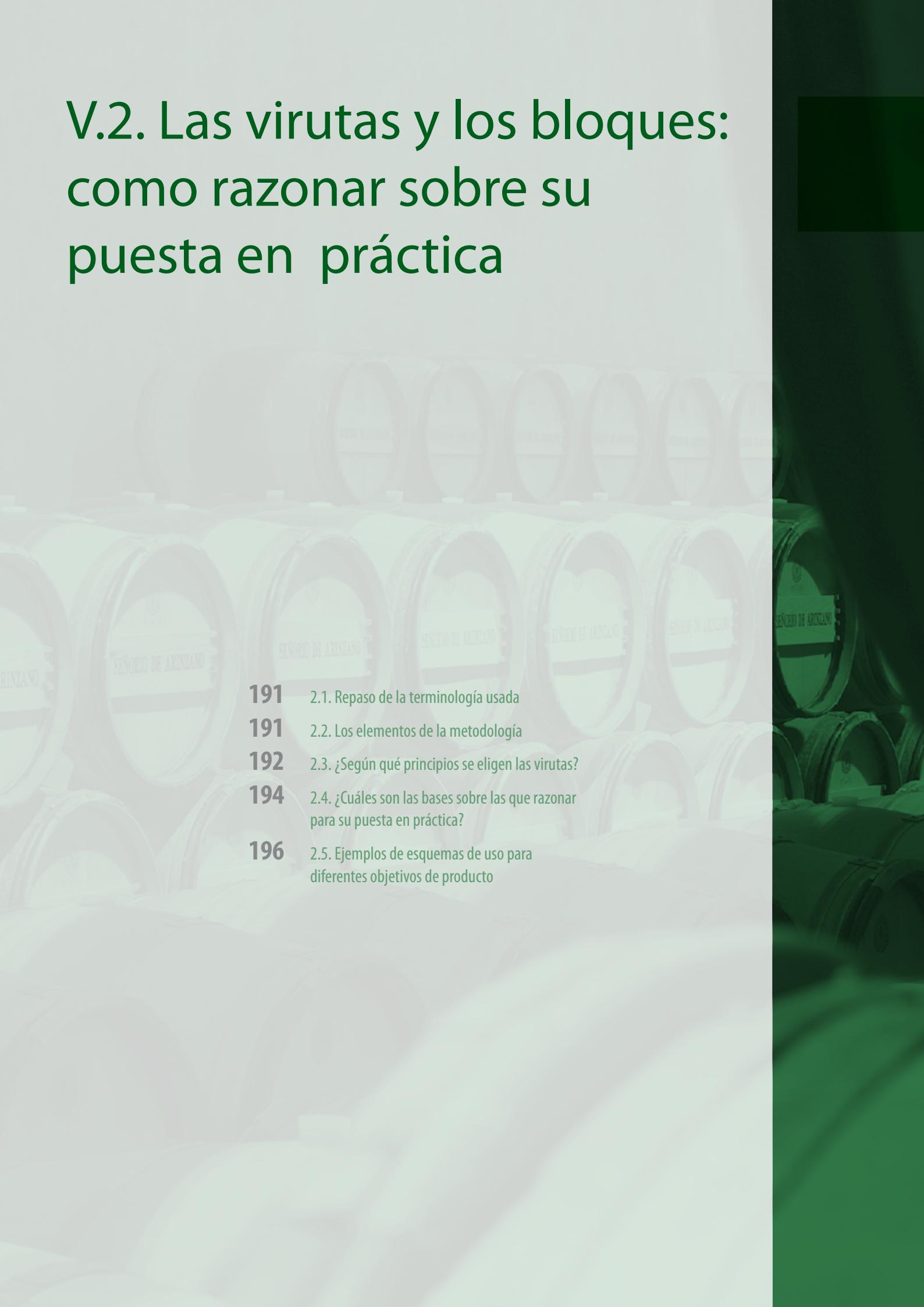
El tanino desarrolla su función como coadyuvante de proceso, que controladas las condiciones del medio (en fase mosto, fermentación alcohólica y/o afinado de los vinos), es una *herramienta enológica muy versátil*, que permite desarrollar con garantías los fenómenos de polimerización responsables de la estructuración de los vinos y la estabilización de la materia colorante, ambas características muy apreciadas desde siempre, incluso ahora, en un mercado cada vez más globalizado.

Tabla 4 Resumen de propiedades y propuestas de utilización de las familias de taninos enológicos			
	Propiedades	Utilización	Dosis mín. g/l
Tanino elágico (roble, castaño)	Moléculas oxidables, con capacidad para formar complejos; poco activas con las proteínas y taninos astringentes.	Prevenir efectos negativos de la oxigenación en depósito	15 g/hl
		Evitar y eliminar los olores de reducción	10 g/hl
		Eliminar exceso de hierro y cobre	5g/ hl
Tanino gálico	Moléculas oxidables, con capacidad para formar complejos, poco activas con las proteínas y taninos amargos.	Eliminar olores de reducción en los vinos blancos	5g/hl
		Eliminar ligeramente el turbio proteico	5g/hl
Tanino condensado (uva, quebracho)	Moléculas activas con las proteínas y taninos astringentes; presentan capacidad de polimerización	Eliminar las proteínas y sobreencolado	10 g/hl
		Estructurar el vino	10 g/hl
		Estabilizar materia colorante	20 g/hl
		Eliminar notas de oxidación	5g/hl

Bibliografía

- BERTRAND, A., et al.** Prodotti di trattamento ed ausiliari di elaborazione dei mosti e dei vini. *Unione Italiana Vini, Eno-one. Reggio Emilia, 2003.*
- CABANILLAS P., CANALS J.M., ROZÈS N., et al.** Influencia de la microoxigenación en el color y las características organolépticas de los vinos tintos. *Tecnología del Vino Sep/Oct. 2005, pp. 51-55.*
- FREITAS V.** Recherches sur les tanins condensés: application à l'étude des structures et propriétés des procyanidines du raisin et du vin. *Tesis de Doctorado, Universidad de Burdeos II, 1995.*
- GUERRA C.** Recherches sur les interactions anthocyanes flavanols: application à l'interprétation chimique de la couleur des vins rouges. *Tesis Universitaria, Universidad de Burdeos II, 1997.*
- HIDALGO J.** Tratado de Enología. Tomo II. *Ediciones Mundi Prensa 2003 Madrid pp. 888-912. International Enological Codex. OIV. Edición 2004. París*
- MARTÍNEZ J., MARTÍN R., SANTAMARÍA P., et al.** Efecto de la aplicación de taninos enológicos durante la maceración en la composición y estabilidad polifenólica de los vinos tintos. *Viticultura y enología Profesional, N° 85 Mar/Abr. 2003 pp. 53-61.*
- PÉREZ-MARGARIÑO, S., GONZÁLEZ-SAN JOSÉ Mª L.** Efecto de la aplicación de la microoxigenación durante la fermentación de vinos tintos. *Tecnología del Vino. Nov/Dic. 2003 pp. 107-112.*
- PÉREZ-MARGARIÑO, S., GONZÁLEZ-SAN JOSÉ Mª L.** Influencia de aportes controlados de oxígeno sobre la calidad de vinos tintos de crianza. *Viticultura y enología Profesional. N° 82, Oct/Dic. 2002 pp. 49-54*
- RIBÉREAU-GAYON J., PEYNAUD E.** Tratado de ciencia y tecnología enológica. Vol. III & IV, Ed. AEB. Brescia 1980.
- SAUCIER C.** Les tannins du vin: estude de leur stabilité colloïdale, *Tesis Universitaria, Universidad de Burdeos II, 1997.*
- TORAL G., ARTÉS F. y PARDO F.** Efecto de la adición de taninos a vinos tintos de monastrell previa a la clarificación, sobre los parámetros de color y polifenoles. *Viticultura y enología profesional N° 96, Ene/Feb. 2005, pp. 4-8.*
- VIVAS N., ZAMORA F., GLORIES Y.** Étude des phénomènes d'oxydoréduction dans les vins. Mise au point d'une méthode rapide de mesure du potentiel d'oxydoréduction. *J. International des Sciences de la Vigne et du Vin, 26 (4), 1992, pp. 271-285.*
- VIVAS N.** Les oxydations et les réductions dans les moûts et les vins. *Éditions Féret. Burdeos, 1999.*
- VIVAS N.** Manual de Tonelería. *Ediciones Mundi Prensa. Madrid 2005*
- VIVAS N., CHAUDET S., GLORIES Y.** Caractérisation et définition des préparations commerciales de tanins oenologiques, *Ind. Agric. Alim., 110 (10), 1993, pp. 705-713.*
- VIVAS N., CHAUDET S., SUDRAUD P., GLORIES Y.** Techniques de contrôle et d'évaluation de la qualité des tanins oenologiques", *Ann. Fals. Exp. Chim., 86 (919), 1993, pp. 215-222.*
- VIVAS N., GLORIES Y., BERTRAND A., ZAMORA (F.)** Principe et méthode de mesure du potentiel d'oxydoréduction dans les vins. *Boletín OIV, 69, 1996, pp. 617-633.*
- ZAMORA F.** Elaboración y crianza del vino tinto : aspectos científicos y prácticos. *AMV ediciones Mundi Prensa, Madrid, 2003.*

V.2. Las virutas y los bloques: como razonar sobre su puesta en práctica

- 
- 191** 2.1. Repaso de la terminología usada
 - 191** 2.2. Los elementos de la metodología
 - 192** 2.3. ¿Según qué principios se eligen las virutas?
 - 194** 2.4. ¿Cuáles son las bases sobre las que razonar para su puesta en práctica?
 - 196** 2.5. Ejemplos de esquemas de uso para diferentes objetivos de producto

Benoît VERDIER, *ICV Chargé de mission "Bois"*

Lucile BLATEYRON, *ICV, Responsable R&D*

Daniel GRANÈS, *Directeur scientifique*

Este artículo ha sido seleccionado de la página web del ICV: www.icv.fr y cedido por la revista www.infowine.com (2006, Nº 2/1)

El objetivo del presente trabajo es realizar una síntesis de los conocimientos actuales sobre los numerosos parámetros que intervienen en la utilización de los fragmentos de roble.

No se trata de dar una receta sino de proporcionar aquellas claves que ayuden a alcanzar los objetivos enmarcados dentro las propias obligaciones técnicas.

Estos elementos provienen no sólo de los resultados obtenidos con los más de 100 ensayos realizados desde 1991 en la bodega experimental del departamento I&D del ICV sino también de los seguimientos y de las observaciones efectuadas en las bodegas de nuestros clientes franceses y extranjeros.

2.1. Repaso de la terminología usada

No existe una terminología oficial para estos fragmentos de roble. La práctica y la relación peso/superficie de intercambio han llevado a establecer una distinción en función del tamaño. En este documento hablaremos de **virutas** cuando se pueden distinguir las partículas, sin una forma definida a simple vista, **bloques** cuando su forma es homogénea y definida (a menudo cubos del tamaño de un dado o bloques del tamaño de una caja de cerillas) y de **duelas** cuando se trata de listones que se montan sobre una estructura colocada en un tanque (generalmente de unos diez centímetros de ancho, de 1 a 3 cm de espesor, y una longitud que se adapta a la del tanque).

2.2. Los elementos de la metodología

Igual que ocurre a la hora de definir los procesos de vinificación, el uso razonado de las virutas o de los bloques, se basa en 4 pilares fundamentales :

2.2.1. La formalización de los objetivos

¿Cuál es el perfil sensorial buscado? ¿Corresponde a un objetivo del final de la crianza, de después del "coupage" o de la comercialización? ¿Se intenta imitar a la barrica o elaborar un vino diferente? En este último caso, las virutas o los bloques se transforman en unas herramientas enológicas tradicionales. Hay que recordar que las virutas o los bloques tienen que ser utilizados para el tratamiento de unas uvas diferentes respecto a las destinadas a la crianza en barrica y para obtener unos vinos diferentes de los precedentes.

2.2.2. El marco técnico-económico específico de la empresa

¿Cuáles son los volúmenes autorizados para una vinificación con virutas o con bloques? ¿La bodega tiene la posibilidad o la necesidad de realizar un "coupage" con vinos de crianza con virutas y vinos sin virutas? ¿Respeta los procedimientos legales?

¿Dispone de herramientas para una buena valoración de las virutas (extracciones, temperaturas, oxígeno...)?

¿Cuál puede ser la duración máxima de la crianza en función de los requisitos del proceso y de los imperativos comerciales?

¿Cuál es el valor añadido aportado por un uso óptimo de las virutas? En general, además de los aspectos legales, es determinante sobre todo el segmento de vinos localizados en la gama media: reducción de los costes/barrica a unos niveles de precio donde incluso las duelas son a menudo demasiado caras. Por otra parte, los efectos positivos de las virutas o de los bloques son a menudo demasiado difíciles de valorar comercialmente en el caso de vinos obtenidos a partir de uvas de una calidad estándar.

2.2.3. La selección y la importancia de la materia prima

El efecto "matriz vino" es tan importante como los otros elementos técnicos. Incluso si se prevé utilizar las virutas o los bloques para intentar "imitar" a la barrica, las mejoras del perfil sensorial más espectaculares se manifiestan con los vinos de la gama media: disminución de las notas vegetales, aumento de la complejidad y de la suavidad aromática, mayor volumen e intensidad tónica en el paso de boca... son los resultados más frecuentes.

Por otra parte, los vinos que se elaboran con uvas de calidad media, soportan, en general, bastante difícilmente las crianzas en barrica: aparecen rápidamente notas alcanforadas-mentoladas (a veces buscadas) y un débil aumento de volumen comparado con el incremento de sequedad o de astringencia.

2.2.4. La gestión de los "coupages": la vinificación o la crianza con virutas pueden ser realizadas en función del objetivo del "coupage"

Las diferentes modalidades catadas tal cual generalmente no permiten percibir los resultados que pueden ser obtenidos en el "coupage" final. Se recomienda por tanto realizar pruebas de forma regular, a lo largo de toda la crianza, de todos los "coupages" posibles.

2.3. ¿Según qué principios se eligen las virutas?

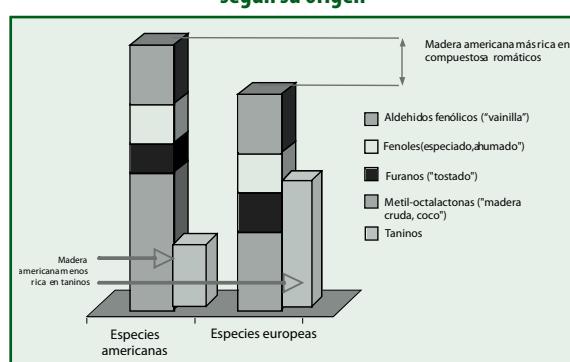
Además de los elementos citados precedentemente, desde un punto de vista técnico hay que tener en cuenta 4 elementos para la elección de las virutas : familia botánica, tamaño, grado de tostado y fabricante.

• Familias botánicas del roble

Los robles de los EEUU, generalmente más ricos en β -metil- γ -octalactona (también llamada Whiskylactona) se caracterizan por el desarrollo de unas notas aromáticas tipo coco más marcadas que en el caso de los robles franceses.

Son más delicados de usar que los robles europeos y es imprescindible que sean objeto de un seguimiento **regular y riguroso**. En efecto, el rápido impacto que tiene la madera americana sobre el perfil organoléptico de los vinos puede conducir a excesos : aromas de la madera tipo savia y torrefactos demasiado intensos, volumen importante del ataque en boca y después una sequedad fuerte.

Figura 1
Esquema de las diferentes composiciones de las maderas según su origen



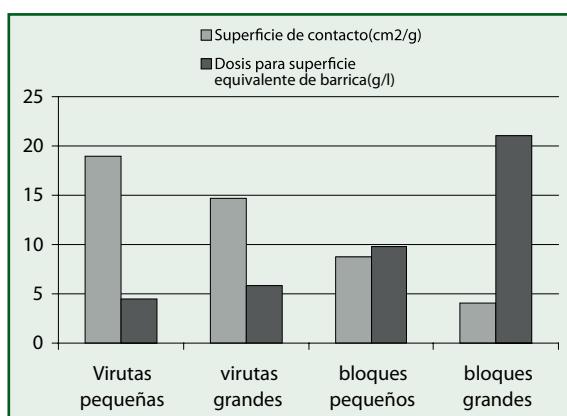
• Modelos de virutas



Los modelos son numerosos : serrín, fragmentos, bloques o astillas muy grandes.

El tamaño influye en la **superficie de contacto vino/madera** y debe ser tenido en cuenta en el cálculo de la dosis y en el tiempo de contacto previsto (desde algunos días hasta varios meses) : la figura 2 ilustra las diferencias entre virutas considerando dosis "equivalentes cuantitativamente" a las de una barrica clásica de 225 L.

Figura 2
Ejemplos del impacto según el tipo de viruta sobre el contacto vino / madera



El serrín y los **pequeños fragmentos** provocan una aparición rápida de un exceso de notas aromáticas de tipo savia o ahumado durante los contactos prolongados. Es preferible utilizarlos con las uvas o mostos al inicio de la FA y limitarse sólo a algunos días de contacto (máximo 15).

Privilegiar el uso de astillas o bloques:

1. cuando el objetivo sea un aroma a madera menos intenso (notas clásicas de madera tipo vainilla e intensidad tánica ligera)
2. Cuando el "coupage" final con vinos elaborados sin madera es limitado o imposible : el nivel de riesgo permitido es entonces menor, y en esta situación, los bloques trabajan más « cuidadosamente »

• El grado de tostado

-La madera fresca (= seca pero no tostada) a menudo viene aconsejada por los proveedores para reforzar las sensaciones de afrutado, que, sobre el terreno se verificaron esencialmente sólo sobre las uvas tintas muy concentradas y perfectamente maduras.

Sin embargo, por lo que respecta a nuestros ensayos, sólo raramente hemos encontrado este efecto (siempre comparando con un testigo). Por el contrario, con la madera fresca, hemos observado la aparición frecuente de unos aromas "herbáceos" excesivos, a "savia-serrín".

Estos efectos pueden ser atenuados (salvando las distancias!) con aportaciones simultáneas de virutas tostadas.

La adición de madera fresca va acompañada a menudo de un aumento de las sensaciones astringentes, secas y amargas tanto más importantes cuando :

- La adición es tardía y fraccionada,
- El vino es poco concentrado,
- El tiempo de contacto es prolongado.

Sin embargo, en bodega, la microoxigenación es una herramienta de gran alcance que bien manejada permite atenuar el lado a veces agresivo de las virutas frescas, sobre todo en la óptica del "coupage".

- Los grados de tostado de medios a fuertes aportan aromas a vainilla, torrefactos y a veces serrín-savia, en unas proporciones y con unas intensidades que dependen entre otras cosas de la dosis, de los tiempos de contacto y del proveedor. Con el fin de evitar la presencia de unas notas de serrín-savia demasiado importantes, los tiempos de contacto tienen que estar controlados a través de catas frecuentes.

Los grados de tostado de medios a fuertes son por supuesto los preferidos en el proceso de "coupage". Es preferible trabajar con dosis **bastante elevadas** para limitar el riesgo de agresividad gustativa (ver párrafo "Dosis").

Los grados de tostado fuertes, a veces refuerzan los olores azufrados tipo fósforo quemado – caucho que hay que controlar mediante la puesta en práctica de las acciones preventivas habituales (gestión de los problemas fermentativos, gestión de la biomasa y de las aportaciones de oxígeno). El uso de grados de tostado medios presenta menos riesgos desde el punto de vista de los olores azufrados.

A menudo las adiciones de madera fresca y tostada son complementarias. Realizando adiciones durante la maceración se obtiene un estilo marcado por los aromas originales (frutas rojas intensas tipo jarabe de granadina y regaliz).

• Los fabricantes

Nuestras experimentaciones demuestran que considerando un mismo tipo de virutas (tamaño, grado de tostado) y utilizando las mismas condiciones de aplicación, **los resultados con fabricantes diferentes son a menudo muy variables**. Es conveniente por tanto evaluar sistemáticamente los resultados obtenidos con cada proveedor (coherencia de los resultados obtenidos con los anunciados por el vendedor, regularidad de los efectos observados).

El estilo sensorial aportado por las diferentes virutas probadas en nuestra bodega experimental durante las tres últimas temporadas puede ser resumido según dos tendencias principales:

- Proveedores con un impacto "clásico" que puede ser comparado con la evolución detectada

durante la crianza en barricas nuevas : aparición de aromas de madera tipo vainilla, tostado-torrefacto, aumento de volumen y luego aparición del carácter serrín-savia, aumento de las sensaciones tánicas incluso de astringencia y sequedad.

- Otros presentan muy rápidamente unas notas de serrín-savia intensas y una fuerte agresividad gustativa. Después de un tiempo de contacto que se prolongó varios meses (desfavorable para los proveedores de estilo más clásico), las aportaciones de estas virutas parecieron integrarse mejor. El control del proceso con estos fabricantes es más delicado si se utilizan las referencias adquiridas con la crianza en barrica.

Atención, estas observaciones inevitablemente se limitan a ciertos modelos de virutas, a ciertos esquemas de puesta en práctica y sólo a algunos vinos. Por otra parte son resultados obtenidos con vinos catados tal cual. Si se utilizan en un "coupage" con vinos sin « madera », pueden conducir a un perfil del "coupage" muy diferente del vino « con madera » inicial....

2.4. ¿Cuáles son las bases sobre las que razonar para su puesta en práctica?

• Momento para la incorporación

De forma general, **las adiciones precoces permiten una mejor integración del impacto sensorial** de las virutas. Son preferibles las adiciones en el fondo del tanque para los vinos tintos o al inicio de la FA para blancos/rosados si la bodega no desea correr el riesgo de un perfil sensorial con un predominio excesivo de la madera.



bolsa apta para alimentos

Es importante asegurar, sin embargo, que el trabajo sea realizado con un cierto tacto por ejemplo utilizando bolsas aptas para alimentos que permitan eliminar las virutas antes del final de la FA o de la maceración si es necesario.

Las adiciones tardías que se utilizan por su fuerte aromatización y por su "efecto estructurante" van acompañadas de un mayor riesgo de astringencia y sequedad.

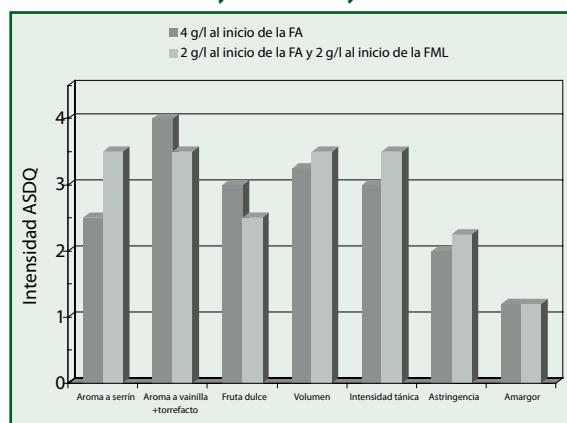
• Dosis de uso

Generalmente son de 1 a 5 g/L y a veces hasta 20 g/L.

El aumento de la dosis va siempre acompañado de un incremento de las notas de madera aportadas al vino.

Pero atención, **el comportamiento de la madera no es lineal** : hemos constatado frecuentemente que las dosis bajas (2 g / L o menos) conducen generalmente a un aumento de la sequedad sin ningún beneficio para el volumen. Hemos notado igualmente un equilibrio olfativo más marcado para las notas "savia-serrín" que "vainilla" o "tostado-torrefacto". La misma tendencia se ha observado durante la adición fraccionada de una dosis mayor 4 g / L durante la FA, con dos adiciones de 2 g / L durante la FA y 2 g / L durante la FML.

Figura 3
resultados del Análisis Sensorial Descriptiva Cuantificada
– ensayos 2004 con syrah AOC



• Tiempos de contacto

Según los objetivos pueden variar desde algunos días a varias semanas e incluso varios meses.

Es muy difícil definir los tiempos de contacto a priori, que dependen :

1. del tipo de madera: el roble americano actúa más rápidamente que el roble europeo,
2. del tamaño de las virutas: la cinética de evolución del vino es tanto más rápida cuanto más pequeñas son las virutas,

3. del perfil aromático y gustativo buscado: es aconsejable limitar los tiempos de contacto cuando el objetivo sea una presencia de madera ligera y no tolerar ni astringencia ni sequedad.

Hemos observado que los tiempos de contacto que permiten alcanzar los objetivos definidos pueden variar en función del fabricante. Si no existe la posibilidad de volver a tratar o la posibilidad de correr riesgos conviene interrumpir el contacto una vez que comienzan a aumentar las sensaciones de astringencia, sequedad o amargor.

La cata frecuente de los vinos es por lo tanto indispensable.

• Gestión de las aportaciones de oxígeno y su integración en el proceso

La adición de madera contribuye a aumentar las necesidades de oxígeno en el vino (las aportaciones de taninos y de otras macromoléculas aumentan el potencial de óxido-reducción del vino). Es frecuente observar una interrupción aromática, incluso la aparición de olores azufrados como consecuencia de la adición de virutas.

Prevenir los olores azufrados es indispensable para valorar plenamente el uso de las virutas o de los bloques. Esta herramienta no tiene razón de ser si no viene integrada en un enfoque global del proceso de vinificación (elección de la levadura, complementos nitrogenados, duración de la maceración, movimientos del vino y de las lijas, aportaciones de oxígeno, etc....).

Las aportaciones de oxígeno a través de la macro o microoxigenación son los elementos clave del éxito de la vinificación con madera.

Estas aportaciones de oxígeno a través de la microoxigenación pueden ser realizadas antes de la FML para asegurar la apertura automática y un mayor volumen

en los vinos vinificados con virutas y para reducir el riesgo de aumento de sequedad debido al uso de madera.

La microoxigenación después de la FML es una herramienta interesante para "alisar" las sensaciones gustativas y amplificar las sensaciones afrutadas directas.

Las aportaciones de aire más importantes (trasiegos con aire o "cliquage") se deben utilizar con prudencia después de la FML para no afectar de forma duradera a los aromas afrutados ya que ésto conduciría a un desplazamiento del equilibrio olfativo hacia un mayor predominio de la madera.

• Las duelas : las otras "herramientas de madera"

En 1999, el ICV y la bodega de Tuchan fueron los primeros en Europa en experimentar las duelas.

Las experimentaciones realizadas nos permitieron verificar el interés de esta herramienta si se respeta la metodología de uso presentada en este documento.

El comportamiento de las duelas se aproxima más al de la barrica (cinética de difusión menos rápida que en el caso de las virutas) pero es más fácil ajustar la superficie de contacto. El coste de mano de obra y construcción no tiene punto de comparación con el trabajo de las barricas incluso cuando el de la madera está próximo al uso clásico de las barricas.

Cuando se emplean virutas es necesario realizar un seguimiento **similar al utilizado para la gestión de los tiempos de maceración**: conocer los objetivos de producto, tener en cuenta la materia prima (uva + vinificación), utilizar indicadores sensoriales definidos (vegetal, intensidad y tipo de madera, volumen astringencia, sequedad...), aplicar la experiencia adquirida en la zona por el enólogo con procesos y objetivos parecidos.

2.5. Ejemplos de esquemas de uso para diferentes objetivos de producto

Son posibles varias combinaciones en función de las diferentes variables enunciadas precedentemente. Dentro del marco del Conseil œnologique ICV, hemos realizado pruebas con varios esquemas estándar. Se trata de esquemas que pueden ser adaptados a cada caso particular, en función de las herramientas disponibles y de los objetivos específicos.

En la tabla siguiente se muestran dos ejemplos.

(Estos dos ejemplos, uno para vinos blancos aplicable también a rosados, otro para tintos, están descritos con más detalle en la versión del artículo que es posible consultar en la pág. web del ICV www.icv.fr)

Objetivos de Producto		Tabla 1
Objetivos de Producto	Aromas de madera (torrefacto, vainilla, savia) con unos niveles inferiores respecto las notas de fruta confitada, gran volumen en boca. Astringencia y sequedad tolerables si son inferiores al volumen	No se perciben los aromas a madera. Se refuerza la intensidad de los aromas a fruta fresca. Aumento de volumen.
Materia Prima	Chardonnay o grenache blanc o viognier concentración media, uva con madurez de la pulpa completa (TAV : 13,5% vol.), prensado directo, mosto < 150 NTU, fermentación entre 14 y 18°C.	Merlot o syrah concentración media, uva con madurez de la pulpa (TAV : 12,5% vol.), maceración de 5 a 8 días.
Virutas FR grado de tostado medio	5 g / L al final de FA : interrumpir el contacto cuando el jarabe de fruta se transforme en frutas confitadas	De 4 a 6 g / kg (FR en la uva) o de 3 a 5 g / kg (EEUU en la uva) + del 10% al 20% del volumen 4 g / L FR al final de FA : en este lote interrumpir cuando se perciba la madera.
Virutas EEUU	6 g / L CF al inicio de FA + del 15% al 25% del volumen 3 g / L CF después de FA : en este lote, controlar el tiempo de contacto / simulaciones de "coupage"	2 g / kg BF EEUU en las uvas + de 3 a 4 g / L CF FR al final de FA : controlar el tiempo de contacto / volumen máximo
Grandes bloques FR grado de tostado medio	10 g / L al final de FA + FML para «mantequilla» y fruta dulce del 50% al 100% del volumen	10 g / L al final de FA (limitar el contacto a algunas semanas)

BF = madera fresca

FR = roble francés

CF = grado de tostado fuerte

US = roble americano

Grado de tostado medio si no se indica lo contrario

V.3. Alternativas a la crianza en barrica

- 
- 199** 3.1. Un poco de historia
 - 200** 3.2. La aceleración del envejecimiento
 - 200** 3.3. Beneficios aparentes de la técnica de maceración/infusión
 - 201** 3.4. Sistemas para su utilización en depósitos de gran volumen
 - 201** 3.5. Sistemas para la reutilización de barricas ya «agotadas»
 - 202** 3.6. Reflexiones finales

*Original publicado en ACE
Revista de Enología*

3.1. Un poco de historia

La utilización de los envases de madera puede remontarse a la época romana cuando eran usados como contenedores y medio de transporte para comerciar con vinos y otros alimentos entre las zonas productoras y las consumidoras. Anteriormente el vino había sido transportado mediante recipientes cerámicos, como así lo demuestran las ánforas y vasijas fenicias, griegas y romanas descubiertas en numerosos yacimientos arqueológicos, y se tiene constancia que ya los primeros pueblos que se especializaron en el cultivo de la vid y consecuentemente en la elaboración de los primeros vinos, transportaban éstos hacia las ciudades más prósperas de Mesopotamia en ánforas de barro cocidas que aseguraban una buena conservación de aquellos caldos.

Los primeros contenedores eran fabricados sobre la base de la madera extraída de los bosques cercanos a los viñedos del imperio, y eran de diversas capacidades desde los 200 a los 500 litros. Se utilizaban para guardar los vinos y sobre todo para transportarlos sobre carrozas arrastradas por bueyes. Tras la caída del Imperio Romano pasaron muchos años antes de que se volviese a comerciar con vino, y entonces se volvió a utilizar la madera de los extensos robledales europeos para la construcción de los contenedores que volverían a servir para comerciar con este preciado fruto de la tierra. En nuestro país, allá por el siglo XV, la madera extraída de los bosques de robles era utilizada en la factoría de buques con destino a la potente industria naval, y los contenedores se fabricaban a partir de madera de castaño y cerezo. Posteriormente se llegaron a fabricar barricas de roble americano procedente del comercio con las regiones conquistadas en ultramar, y puesto que este comercio entraba en la península por los puertos de Cádiz y Sevilla, fue en la zona de Jerez donde se concentró una importante industria de manufacturación tonelera.

Las largas travesías que soportaban los vinos transportados, hacían que éstos se oxidasen y evolucionasen, y sobre todo se impregnasen de los aromas y compuestos procedentes de las maderas que los contenían. En algunos casos las fuertes oxidaciones y el avinagrado de los vinos obligaron a sus expedidores a utilizar conservantes naturales para protegerlos, y así en el comercio de vinos procedentes de zonas como Jerez, Málaga, Madeira y Oporto con operadores ingleses y del norte de Europa, se debían encabezar con aguardiente para que soportasen mejor la travesía. En

muchas ocasiones, tras un largo viaje y un lento proceso de oxigenación, cuando los vinos llegaban a su destino eran transvasados a contenedores de vidrio (botellas, garrafas, etc.), momento a partir del cual la evolución proseguía pero en condiciones de reducción, dando lugar a vinos más finos y comerciales.

Con el paso de los años, las mejoras tecnológicas en la elaboración de vinos unida a un mayor conocimiento en la selección y procesado de las maderas utilizadas en la fabricación de las barricas, fueron consiguiendo unos vinos de mayor calidad y mejor aceptación en los mercados. Se fueron desvelando los fenómenos derivados de la crianza de los vinos en madera, los mecanismos de oxidación química y bioquímica, la formación de ésteres, la transformación de los compuestos fenólicos, la migración y evolución de compuestos de la madera así como los mecanismos que condicionaban todo este tipo de procesos, y posteriormente los fenómenos de reducción en botella que hacían que los vinos acabasen de afinarse; se establecieron los principios tecnológicos de la crianza mixta de los vinos madera/botella, o lo que es lo mismo, oxidación/reducción.

3.2. La aceleración del envejecimiento

Sin embargo muchos fueron los intentos por conseguir envejecimientos acelerados de los vinos con el fin de adaptarlos de una forma rápida al gusto de los consumidores y dotar a los caldos de características de oxidación por un lado y de notas aromáticas y gustativas de madera por otro. La maceración de fragmentos de madera de roble de mayor o menor tamaño, unido a aireaciones más o menos prolongadas a temperaturas elevadas ya era citada por L. Pasteur, en 1866, como una técnica de envejecimiento rápido, y que ya por entonces se constataba su utilización de forma habitual y siguiendo las costumbres heredadas de los maestros bodegueros generación tras generación. Sin embargo todas estas prácticas quedaban muy lejos de proporcionar vinos de calidad similar a los obtenidos en crianzas tradicionales en barricas de roble.

En la década de 1980, Michel Moutounet comenzaba sus investigaciones sobre una nueva técnica denominada microoxigenación, consistente en la aportación a los vinos de pequeñas cantidades de oxígeno puro durante un cierto tiempo, intentando reproducir los procesos de oxidación de un vino durante su envejecimiento en barricas, pero en este caso en depósitos de acero inoxidable. Los resultados fueron espectaculares y realmente el enólogo comenzaba a tener a su alcance una herramienta de trabajo que conseguía pulir los perfiles organolépticos de los vinos, haciéndolos más comerciales, y todo ello de forma controlada y permanentemente monitorizada lo que facilitaba la labor del técnico y le posibilitaba para intervenir de una forma activa en el proceso. A partir de

este momento se vuelven a recuperar y revisar a fondo las técnicas de maceración/infusión de elementos de madera de diferentes especies arbóreas, para de forma conjunta con la técnica de la microoxigenación conseguir el envejecimiento acelerado de los vinos con un grado de perfeccionamiento mucho más alto al que hasta entonces existía, y de hecho en la actualidad se obtienen por este procedimiento vinos de una gran calidad y de una alta aceptación en el mercado.

3.3. Beneficios aparentes de la técnica de maceración/infusión

Existen varios factores que han influido de una manera determinante en la generalización de esta práctica, sobre todo en zonas productoras de países del llamado Nuevo Mundo, donde se han desarrollado, perfeccionado e implantado al amparo de un vacío legal y una amplia permisividad gubernamental:

Uno de estos factores sería la falta de disponibilidad de maderas adecuadas para la fabricación de barricas. Muchos de los productores de regiones del Nuevo Mundo debían importar desde Europa o Estados Unidos las maderas que debían servir para la crianza de los vinos (en muchos casos se importaban las barricas desmontadas).

Otro factor sería el económico por cuestiones de competitividad. Los vinos producidos en las regiones del Nuevo Mundo debían competir con sus homólogos europeos de reconocido prestigio por su larga tradición elaboradora, y una de las maneras de competir era colocando los vinos elaborados en el mercado destino (sobre todo europeo y americano), a unos precios realmente asequibles, con lo que los costes de elaboración debían revisarse a la baja irremediablemente y por consiguiente se debía descartar el manejo de barricas en los locales de producción, pero obligatoriamente se debían conseguir vinos con caracteres de crianza en madera.

Por otro lado, la técnica combinada de la microoxigenación y el empleo de elementos de madera en depósitos de gran volumen permiten el procesado de grandes volúmenes a un costo muy bajo, la reducción drástica de mermas por evaporación, como contrariamente ocurre con la crianza en barricas. Además se consigue la homogeneidad organoléptica de todo el conjunto, factor que en el caso de la crianza en barricas no es tan claro ya que cada elemento se comporta de forma independiente, obligando al final del proceso a un análisis organoléptico y químico de barrica por barrica para poder posteriormente hacer los descartes pertinentes y con el resto realizar un coupage y conseguir la homogeneización de calidades.

También resulta un fenómeno a considerar el hecho de que en envejecimientos en barricas la necesidad de espacio para su estiba es muy importante y, ade-

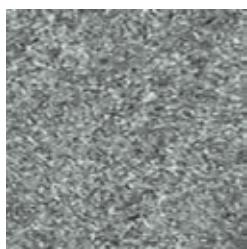
más, una inversión cuantiosa en sistemas de acondicionamiento de temperatura y humedad, junto al gasto energético que ello comporta.

En resumen, todos estos factores y algunos más que sin duda se podrían añadir a esta lista, como el considerable ahorro en mano de obra, disminución del capital inmovilizado en vinos de largas crianzas, etc., han sido la base del éxito para la gran aceptación de estos sistemas en bodegas californianas, australianas, chilenas o argentinas.

Bajo este panorama, hoy en día se presentan muchas alternativas en el mercado para realizar crianzas aceleradas y dotar a los vinos de caracteres de envejecimiento en contacto con madera. A continuación detallaremos algunos de los sistemas más utilizados a lo largo de la geografía vitivinícola mundial.

3.4. Sistemas para su utilización en depósitos de gran volumen

Granulado de roble



Como su propio nombre indica se trata de un producto a base de pequeños gránulos de madera de roble que se utilizan en bolsas de tipo infusión y que son anclados en la parte inferior de los depósitos de maceración.

Virutas de roble o chips



Con esta denominación agrupamos aquellos fragmentos de madera de aspecto astilloso de un tamaño próximo a los 10 mm, y que han podido o no, ser sometidos a procesos de tostado.

Se acostumbran a utilizar en

bolsas de tipo infusión y son anclados en la parte inferior de los depósitos de tratamiento.

Fragmentos de roble

Podemos decir que son elementos de mayor tamaño que las virutas y, en este caso, producidos mediante el aserrado de forma más o menos uniforme de tablillas de roble de un grosor determinado. Los encontramos en el mercado de forma cónica de 1 cm de arista (oak beans), o en forma rectangular entre unos 5-8 cm de lado por 1 cm de grosor (stave segments). También se acostumbran a utilizar en bolsas de tipo infusión y son anclados en la parte inferior de los depósitos de tratamiento.

Sistema de inmersion de tablillas, listones o travesaños de roble (stave system, innerstave, tank matrix, etc.)



Basado en la utilización de piezas de roble de una forma más o menos rectangular y que son sumergidas y ancladas en el fondo de los depósitos o en algunos casos adosados a las paredes de los mismos mediante unos bastidores de acero inoxidable. Las medidas son muy variables, desde los 80-90 cm de largo, 4-6 cm de ancho por 1 cm de grosor, hasta algunas que superan 1,5 m de largo, más de 20 cm de ancho y un grosor superior a los 2 cm. Hay sistemas en los que los travesaños son dispuestos en el interior de los depósitos en forma de torres cuadrangulares como si fuesen reproducciones de las construcciones en los juegos infantiles de bloques de madera, pero en este caso con anclajes seguros en los extremos y todo el conjunto centrado y fijado a la base del depósito. En muchas ocasiones esta técnica trata de simular en un gran depósito lo que ocurre en una barrica, y para ello se calcula la relación de superficie de madera necesaria en el proceso, respecto al volumen de vino a tratar. Es interesante considerar que se pueden mezclar diversos tipos de madera y tostados para conseguir los matices deseados. Es uno de los sistemas de mayor aceptación entre productores de grandes volúmenes de vino en zonas vitivinícolas del Nuevo Mundo.

3.5. Sistemas para la reutilización de barricas ya «agotadas»

Entablillado interior de la barrica

Se trata de un sistema de tablillas de 5-10 cm de ancho, y unos pocos milímetros de grosor, que se disponen en el interior de las barricas, adosadas a las paredes de la misma, en algunos casos sobreponiendo la duela original y en otros mediante un sistema de anclaje que deja las tablillas perpendiculares a las duelas. El vino aquí dispuesto seguirá un proceso de envejecimiento oxidativo natural gracias a la conservación de la barrica original, mientras que las nuevas tablillas aportarán los caracteres organolépticos de la madera.

Tablillas encadenadas

Consiste en una serie de listones encadenados por sus extremos y que tienen unas medidas adecuadas para poder ser introducidos en el interior de las barricas por el orificio de llenado.

Sistema de infusión para granulado o virutas de roble

Se trata de una estructura cilíndrica del diámetro del orificio de llenado de las barricas, y con la pared fabricada con una malla de acero inoxidable que permite el paso del vino a su través. En el interior del cilindro se coloca el granulado o las virutas y todo el conjunto se introduce en la barrica una vez llena del vino a tratar.

3.6. Reflexiones finales

La práctica del envejecimiento acelerado de los vinos usando «sucedáneos» de madera es conocida desde hace mucho tiempo, y lo único que ha ocurrido en los últimos años es que tecnológicamente se ha perfeccionado y se ha complementado con técnicas de microoxigenación. Ahora bien, ¿se puede producir una misma calidad de vino por el sistema tradicional de envejecimiento en barrica y mediante el uso de estas técnicas? La complejidad del mecanismo de evolución de un vino en contacto con madera y en un ambiente de oxidación es tal, que podemos asegurar casi categóricamente que ambas técnicas reportarán resultados diferentes en un mismo vino que haya seguido ambos procesos de envejecimiento por separado. La cuestión es si el vino resultante de ambos procesos tendrá características de calidad, si este vino tendrá aceptación en el mercado, y si el consumidor estará dispuesto a pagar por él. Al juzgar por las evidencias parece ser que sí, y en multitud de catas a ciegas ha sido imposible distinguir vinos de diferentes orígenes y elaborados con diferentes variedades producidos con un método u otro. También este hecho se constata en concursos internacionales donde vinos, a precios muy competitivos, elaborados con sistemas de envejecimiento acelerado, consiguen copar los primeros puestos de las clasificaciones.

Y mientras tanto, ¿qué se está haciendo en los países europeos de más larga tradición vinícola? De momento, y por si acaso, recelar de las nuevas técnicas planteadas, y ante todo legislar para proteger no sabemos muy bien el qué. La cuestión radica en que un sistema no es peor que otro, sino que los mercados cada vez más globalizados y saturados de oferta devoran las nuevas propuestas que se diferencien de lo establecido hasta el momento y arrinconan lo monótono y vetusto, y sobre todo no debemos desdeñar la cuestión económica que tiene un peso específico importante. Se están vertiendo ríos de tinta para opinar a favor o en contra de los chips, tablones y otros sucedáneos, cuando la realidad es que sin estar todavía hoy en día legislado su uso, la venta de este tipo de preparados se ha disparado de forma exponencial, para su uso en cualquier tipo de vino y zona de producción, y por el contrario, los principales fabricantes de barricas llevan años sufriendo en sus carnes el brutal descenso de las ventas, debido en parte a la frenada en el consumo de vino, pero por otra, y aún más destacable, por la implantación de estos nuevos sistemas de envejecimiento.

La paradoja a toda esta polémica es que si los nuevos sistemas surgidos de ccrianzas aceleradas no fuesen suficientemente buenos como para conseguir vinos de calidad adecuada a precios adecuados, ¿qué deben temer los defensores de los sistemas tradicionales? Los hay que lo han tenido muy claro, y difícilmente veremos en ninguna bodega californiana o australiana salas de crianza con estivas de barricas a miles. Lo importante a tener en cuenta es que cada sistema tiene sus ventajas y sus inconvenientes, que uno no excluye al otro dentro de una misma bodega, que consiguen vinos con sus diferencias y sus similitudes, pero que indiscutiblemente el coste para su consecución es radicalmente diferente en un caso u otro. Por lo tanto, más que una decisión técnica del enólogo de turno, debería ser un planteamiento económico del empresario y de su apuesta frente a la globalización del sector vinícola, el que determinara las estrategias comerciales y técnicas de producción de la bodega.

V.4. Los chips de roble como herramienta de vinificación y crianza

- 
- 205** 4.1. Producción de chips de roble
 - 206** 4.2. Efectos sobre el color
 - 206** 4.3. Efectos sobre la estructura y el dulzor
 - 207** 4.4. Efecto sobre la expresión aromática
 - 207** 4.5. Efectos sobre la expresión afrutada/vegetal
 - 208** 4.6. Uso
 - 208** 4.7. Resultados

Jimmy BÉTEAU

Boisé France Sarl, Maumusson-Laguan (Francia)

Guillem ROIG JOSA

AZ3 Oeno SLL, Hernani, Gipuzkoa

Original publicado en ACE
Revista de Enología

La industria vitivinícola ha evolucionado recientemente hacia un mejor conocimiento de los fenómenos implicados en la maduración tradicional de los vinos. La microoxigenación ha demostrado su potencial como técnica complementaria o alternativa a la crianza en barrica, por su capacidad de dominar las aportaciones de oxígeno a voluntad según el estilo del vino. Aquello que antiguamente pasaba «por azar» tiene ahora la necesidad de ser controlado y dominado. Las aportaciones de la madera responden a las mismas exigencias, a partir de las cuales se han desarrollado herramientas complementarias o alternativas a la barrica. Una de ellas, los chips de roble, permite un dominio técnico y preciso del carácter a madera de los vinos, y tiene un papel importante sobre:

- El color.
- El dulzor y estructura del vino.
- El aumento de la expresión afrutada del vino y la disminución del carácter vegetal.
- El ajuste aromático y la complejidad.

Los chips de roble son una de las alternativas a la barrica tradicional. Existen también otras variantes, desde el polvo a los listones (duelas), cada una con sus características y sus momentos de aplicación. Aunque su utilización parece responder a prácticas casi «tradicionales» (polvo durante la fermentación alcohólica o para lograr rápidamente los tonos a madera antes del embotellado, chips durante el descube y duelas durante la crianza), no se ha demostrado que una variante sea superior a otra. La calidad de la materia prima sigue siendo el factor de calidad preponderante, y lo que es cierto para una barrica lo es también para sus alternativas: el curado natural, largo y controlado de la madera es el factor más determinante de su calidad.

4.1. Producción de chips de roble

La producción de chips de roble responde en la actualidad a unas exigencias técnicas estrictas. Así, como hace unos años los chips eran sólo subproductos de la fabricación de barricas, recogidos, tostados y envasados, hoy en día aparecen como elementos cualitativos de la vinificación, elaborados expresamente desde una selección precisa de la materia prima en casa del *merraindier*, pasando por un curado natural

controlado de la madera, y técnicas de triturado y tostado puestas a punto con objetivos técnicos bien concretos.

La investigación desarrollada en colaboración entre los productores y los centros de investigación permiten también elaborar productos con unas garantías óptimas de seguridad técnica y alimenticia, con un control preciso de los niveles de compuestos organoclorados (tricloroanisoles, bromoanisoles) y benzopírenos.

Así pues, los factores de calidad de polvo, chips o dueñas de roble son casi los mismos que para las barricas; un chip defectuoso dará los mismos problemas que una barrica defectuosa. Las barricas requieren también una construcción sólida y estable, con una resistencia elevada a la deformación, con el fin de realizar un buen trabajo de oxigenación. El uso de chips se ha generalizado en la mayoría de países productores de vino (excepto Europa), y los productores se han especializado en función de sus objetivos y posibilidades a través de una búsqueda científica activa validada en aplicaciones industriales.

Recientemente, la Unión Europea ha aprobado el uso de chips en vinos. Ahora, será necesario ver como aplica cada Estado miembro esta legislación y, tema delicado pero capital, como se comunicará al consumidor. Veamos a continuación que pueden aportar los chips a los vinos desde un punto de vista técnico.

4.2. Efectos sobre el color

El aporte de la madera aumenta, generalmente, el color de los vinos, efecto buscado en el caso de los vinos tintos. Este efecto es superior cuanto más temprano se aporte la madera. Se trata de un efecto ligado al aporte tánico y/o al de compuestos colorantes (que incrementan la tonalidad parda). Los taninos reaccionan con los antocianos por copigmentación durante el inicio de la maceración, antes de la producción de alcohol por parte de las levaduras. Éste

es el efecto más importante de un aporte al encubado, y aún más evidente, con el uso de madera sin tostar, más rica en taninos. En cualquier caso, si existe un incremento de color, este no es necesariamente estable, ya que la pigmentación desaparece con la aparición del alcohol por desorganización molecular. Para la estabilización de este color será necesaria la acción del oxígeno, sea mediante microoxigenación u otras técnicas.

4.3. Efectos sobre la estructura y el dulzor

La madera aumenta el volumen global en boca por un incremento conjugado de la estructura y el dulzor. Con los chips, es posible incidir sobre este equilibrio de diversas formas:

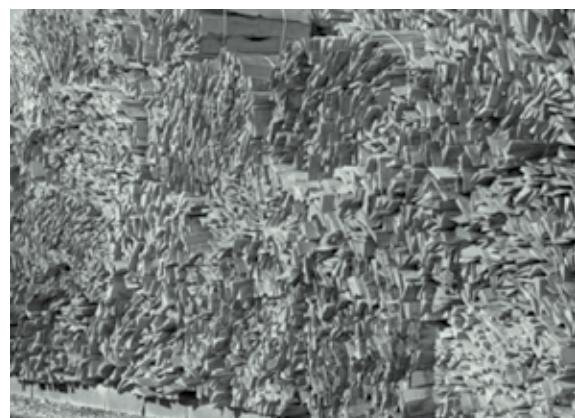
- El uso de madera sin taninos permite aportar dulzor.
- El uso de madera sin tostar aporta también dulzor.
- La actividad microbiológica (alcohólica y maloláctica) permite limitar el impacto de la madera sobre la estructura.
- Por contra, el uso de madera con taninos después de la fermentación permite aumentar la estructura de los vinos.

El dulzor lo aportan lactonas y polisacáridos en el caso de la madera sin tostar, y compuestos de degradación de las ligninas en las maderas tostadas.

El efecto en la estructura del vino lo aportan los taninos, pero también algunos compuestos volátiles que aparecen en los tostados intensos; como en el caso del 4-metil-2,6-dimetoxifenol que, a menudo, es responsable de sensaciones de dureza y sequedad. En estos casos, la fermentación puede amortiguar parcialmente este efecto, por volatilización de compuestos agresivos que provienen de la madera de mala calidad o con un tostado defectuoso.



Detalle del parque de secado de madera de una fábrica de chips donde se aprecian lotes de madera en diferentes estadios de curado. (Fuente: Boisé France)



Las cuñas de madera no aptas para ser duela son la materia prima de los chips de calidad. (Fuente: Boisé France)

4.4. Efecto sobre la expresión aromática

La expresión aromática es el primer elemento que nos viene a la mente cuando hablamos del carácter a madera de vinos en cualquiera de sus versiones (polvo, chips, duelas, barricas, etc.). Notas afrutadas, especiadas, vainilladas o tostadas vienen a completar o construir (en el peor de los casos) la paleta aromática de los vinos. Estos aromas provienen, o bien de la degradación de compuestos de la madera durante el tostado, o bien de la madera en sí misma:

- Los compuestos volátiles de la madera son numerosos pero en cantidades bajas; representan tan sólo un pequeño porcentaje de los compuestos de la madera. El eugenol aporta caracteres especiados, la β -ionona caracteres florales, las lactonas notas lácteas y afrutadas. Las maderas sin tostar son aromáticamente menos intensas que las tostadas, y permiten trabajar el volumen en boca limitando el impacto aromático. En este caso, es necesario ser cuidadoso con la calidad de la madera, ya que un secado deficiente proporciona «maderas verdes» con caracteres de serrín, secantes y vegetales.
- La lignina se degrada durante el tostado dando lugar a fenoles volátiles y aldehídos aromáticos (guayacol, vainillina, siringaldehído), al mismo tiempo que las hemicelulosas dan compuestos furánicos (furfural, 5-metilfurfural: notas de frutos secos y almendra tostada). Cada compuesto aromático aparece preferentemente a una temperatura concreta. Siempre que se consiga un tostado homogéneo, se obtienen maderas con características muy precisas, y en consecuencia, se permite un ajustado aromático de los vinos muy preciso. A la inversa, una mezcla de diferentes temperaturas de tostado aporta maderas complejas, que se aproximan bien a la complejidad debida al gradiente de tostado de la madera en la barrica.
- Las fermentaciones alcohólica y maloláctica cambian el perfil aromático de la madera. Además de la absorción de compuestos volátiles por parte de los microorganismos, que disminuyen la intensidad aromática, existe también una transformación de ciertas moléculas: la vainillina se transforma en alcohol vainílico, casi inodoro, a la vez que el furfural puede dar lugar a furfurylitol, con olor acusado a café y con un umbral de percepción muy bajo. Este compuesto aparece a menudo cuando la fermentación maloláctica se efectúa en presencia de chips, duelas o barricas ricas en furfural.

Cuando se trabaja con chips, es necesario tener presente el antagonismo entre complejidad e intensidad. Efectivamente, cuanto más intensa sea una madera, menos compleja es, y a la inversa. Un trabajo aromá-

tico preciso se podrá realizar con dosis bajas de chips, a la vez que un trabajo sobre la complejidad exigirá una dosificación superior de mezclas de diferentes tostados.



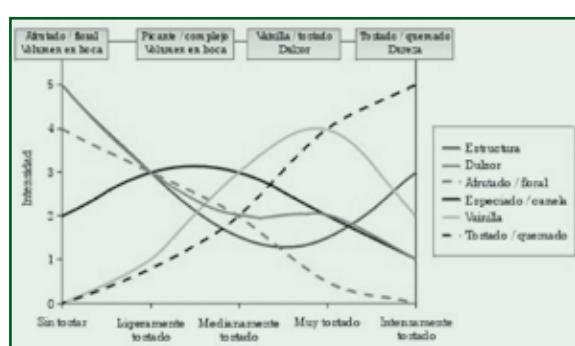
Aspecto del producto acabado, mezcla de tostados.
(Fuente: Boisé France)

4.5. Efectos sobre la expresión afrutada/vegetal

La madera puede disminuir los caracteres vegetales de ciertos vinos:

- Mediante un incremento de la expresión afrutada: las whiskylactonas parecen aumentar la intensidad aromática afrutada, aportando notas cítricas y de coco cuando llegan a concentraciones elevadas. A concentraciones medias, la expresión afrutada del vino resulta reforzada durante la cata. El efecto es más interesante después de la fermentación, puesto que la pérdida aromática por desplazamiento de CO_2 es menor. Las whiskylactonas provienen sobre todo, de maderas sin tostar, que no dan aromas «a madera». En vinos blancos por el contrario, un aporte importante de whiskylactonas puede hacer pesado el perfil aromático; en estos casos puede ser mejor elegir maderas menos ricas en lactonas y más florales.
- Por efecto enmascarado: algunos aromas provenientes del tostado pueden enmascarar notas vegetales. En este caso, se utilizarán maderas tostadas, sabiendo que también aportan caracteres a madera. (Figura 1).

Figura 1
Características de la madera en función del nivel de tostado



4.6. Uso

En función del objetivo buscado, es necesario adaptar el tipo de madera y los momentos de aplicación de la misma:

- Durante la fermentación de vinos tintos el polvo, astillas o chips pailleter pueden adicionarse al encubado, con notables efectos sobre la expresión aromática y el color. Aún así, este método responde básicamente a factores prácticos más que técnicos (adición de partículas a la duela sobre la vendimia), ya que la eficacia es más o menos inferior a una adición posterior al descubre y prensado según la duración y eficacia de la maceración. En vinos blancos y rosados se puede aplicar después de la limpieza del mosto, contando con el efecto de los microorganismos respecto al impacto aromático. En cualquier caso, existe una notable volatilización de compuestos aromáticos arrastrados por el CO₂ liberado durante la fermentación. Las dosis van de 1 a 10 g/L en función del objetivo (frescor, boca, complejidad, etc.).
- En el sangrado, un aporte de madera proporciona mejores resultados en términos de armonización (aspecto aromático y estructurante) y de eficiencia. La armonización es aún mejor si se aplica microoxigenación, puesto que ésta incrementa la estabilidad y la expresión aromática del vino y favorece el equilibrio con el aporte aromático proveniente de la madera. Las dosis oscilan entre 2 y 15 g/L en función del objetivo deseado.
- Durante la crianza, se pueden realizar aportes de madera en dosis inferiores con el objetivo de evitar un endurecimiento excesivo. El uso de duelas sumergidas aporta un enmaderado progresivo, pero con un cierto riesgo de endurecimiento por aportación tánica. La gestión de las duelas exige el mismo compromiso técnico que las barricas (mantenimiento y mano de obra), sin ofrecer la flexibilidad de los chips de roble. Especialmente a partir del momento en que podemos encontrar en el mercado chips sin taninos, que limitan su eventual impacto sobre la estructura del vino.
- El aporte tardío: en ocasiones se aporta polvo o astillas de madera unas semanas antes del embotellado, con el objetivo de obtener un carácter a madera de forma rápida. Este procedimiento tiene un riesgo de inestabilidad. En efecto, los elagitaninos disueltos se hidrolizan en unas semanas en el vino, liberando ácido elágico insoluble. En estos casos es imperativo asegurar que los vinos lleguen a un punto de estabilidad antes de proceder al embotellado.

De forma general, un esquema de producción ideal tiene en cuenta todos estos parámetros e integra di-

versos aportes de madera; esto permite la mejora de cada uno de los efectos buscados, optimizando la calidad y el perfil del producto, al mismo tiempo que el coste de producción. En comparación con la barrica, nos podríamos basar en el siguiente esquema:

- Aporte precoz: madera sin tostar para potenciar el volumen en boca y la intensidad afrutada, en dosis entre 1 y 3 g/L.
- Precoz o postalcohólica: mezclas de maderas tostadas (tostados medios) para la complejidad aromática y el volumen en boca, en dosis entre 5 y 10 g/L.
- Eventualmente: algunos tostados más o menos fuertes, para ajustes aromáticos concretos, en dosis entre 0,5 y 2 g/L.
- Durante la crianza: aportes de corrección cuando sean necesarios, según el resultado deseado, en dosis entre 0 y 2 g/L.

Así, el equivalente a una crianza de un año en barrica (un tercio en barrica nueva, un tercio de un año, y un tercio de dos años) se obtendría por un total de 10 a 15 g/L de chips de roble, aportados en diferentes momentos. En general, el coste puede oscilar entre 0,05 y 0,1 €/L, frente a entre 0,5 y 1 €/L para la barrica. Además, las posibilidades técnicas son mucho mayores, puesto que el vinificador puede jugar con las dosis, los tostados, la presencia o no de taninos y los momentos de aplicación.

4.7. Resultados

Si bien los resultados a largo plazo son comparables, las expresiones de la madera durante la maceración/fermentación varían significativamente en función de la forma del aporte de madera (polvo, chips, duelas, barricas). El uso de alternativas a la barrica debe tener en cuenta este fenómeno y no se puede extrapolar el comportamiento de la barrica al resto de aportes de madera para conducir su aplicación.

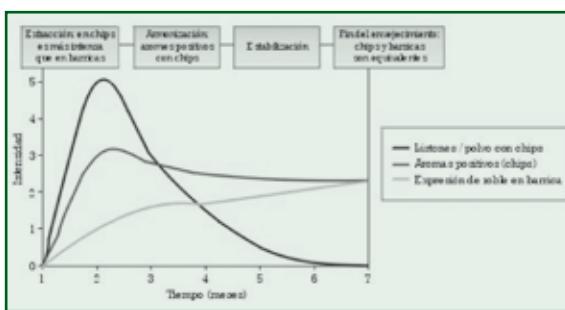
Así pues, cuanto más pequeñas sean las dimensiones de la madera, más rápida es la extracción. A pesar de ello, los tiempos de armonización son similares una vez los componentes se han difundido en el vino. Esto tiene las siguientes consecuencias:

- La armonización se produce casi simultáneamente a la extracción en el caso de la barrica sin obviar el fenómeno de «toma de madera» característico al cabo de pocas semanas por extracción de siringaldehído, compuesto relacionado con el carácter serrín/tablón, que desaparece durante la crianza.
- Esta «toma de madera» adquiere un carácter ridículo en el caso del polvo o los chips de dife-

rentes dimensiones, y aparece al cabo de pocos días, puesto que la totalidad del siringaldehido se extrae rápidamente. Se requieren después varias semanas para que desaparezca. El comportamiento varía según sean chips o duelas y según la granulometría de la madera.

- La obtención del carácter a madera parece más rápido e intenso cuanto más pequeña es la granulometría de la madera. Despues parece disminuir, ya que el carácter desagradable del tablón desaparece y el aroma se estabiliza.

Figura 2
Comparación de la expresión de la madera durante el tiempo de contacto chips/barrica



En comparación con la barrica, el tono a madera mediante chips es necesariamente más intenso que el tono por barrica durante las primeras semanas de extracción (Figura 2). El trabajo con chips implica pa-

sar una fase desagradable donde la expresión de la madera aparece como dominante sobre la expresión del vino. La práctica y la experiencia permiten al vinificador superar esta fase transitoria sin estresarse, así como frente a la primera crianza en barrica debe vencer el miedo a no sacar el vino cuando parece que la barrica se lo come para conseguir una integración óptima. Una vez en el mercado, los vinos trabajados con chips resultan a menudo comparables con sus equivalentes elaborados en barrica, que además, no necesariamente serán mejor juzgados.

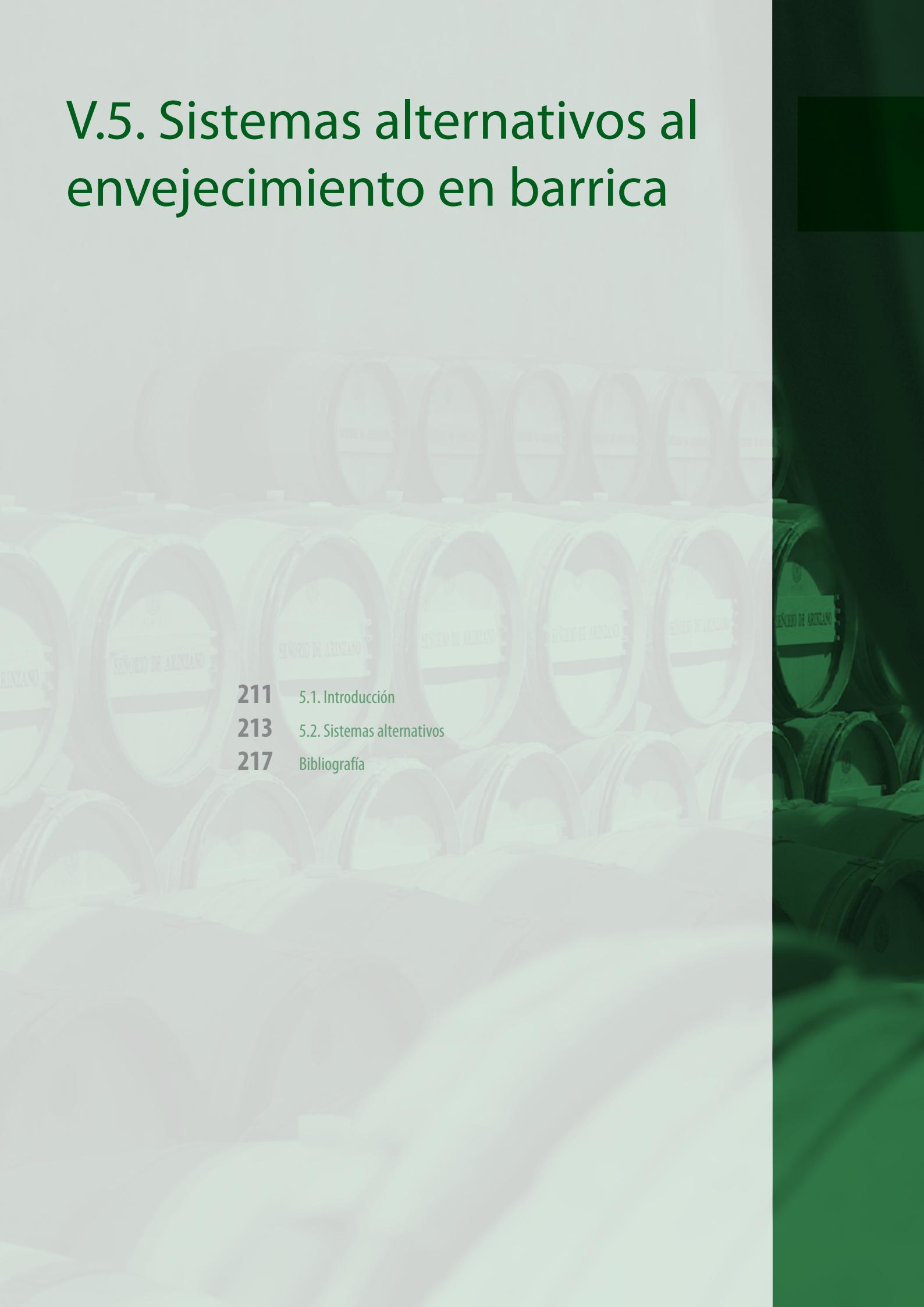
La elección de la herramienta más adecuada para la crianza de un vino requiere tener en cuenta como parámetros principales el perfil de la uva y el estilo de vino definido. Los aportes de madera que permitan llegar al objetivo deseado vendrán condicionados por la calidad de la materia prima y del proceso de fabricación de chips, duelas o barricas; y por la edad en el caso de duelas y barricas.

Como conclusión final, podemos resumir las contribuciones principales de los chips en:

- Un mejor dominio de los aportes de la madera, adaptables a cada estilo de vino.
- Una mayor flexibilidad y facilidad de aplicación, con más posibilidades de corrección.
- Un descenso en los costes de producción.

Todos estos aspectos hacen de esta tecnología una excelente alternativa o complemento a la barrica tradicional.

V.5. Sistemas alternativos al envejecimiento en barrica

- 
- 211** 5.1. Introducción
 - 213** 5.2. Sistemas alternativos
 - 217** Bibliografía

*Original publicado en ACE
Revista de Enología*

5.1. Introducción

El envejecimiento oxidativo de los vinos en barrica, llevar el vino a la barrica y complementarlo con un período de reducción en botella, es una práctica tradicional en zonas elaboradoras de vinos de calidad y que en la actualidad se ha extendido a la mayor parte de las regiones vitivinícolas mundiales. Durante el envejecimiento en barrica, el vino experimenta importantes modificaciones que dan lugar a un aumento en su estabilidad y a una mejora de sus características organolépticas, debido a los fenómenos de clarificación espontánea, eliminación de CO_2 , difusión lenta y continua de oxígeno a través de los poros de la madera, cesión de compuestos propios del roble al vino y reacciones entre diversos compuestos.¹⁻⁶



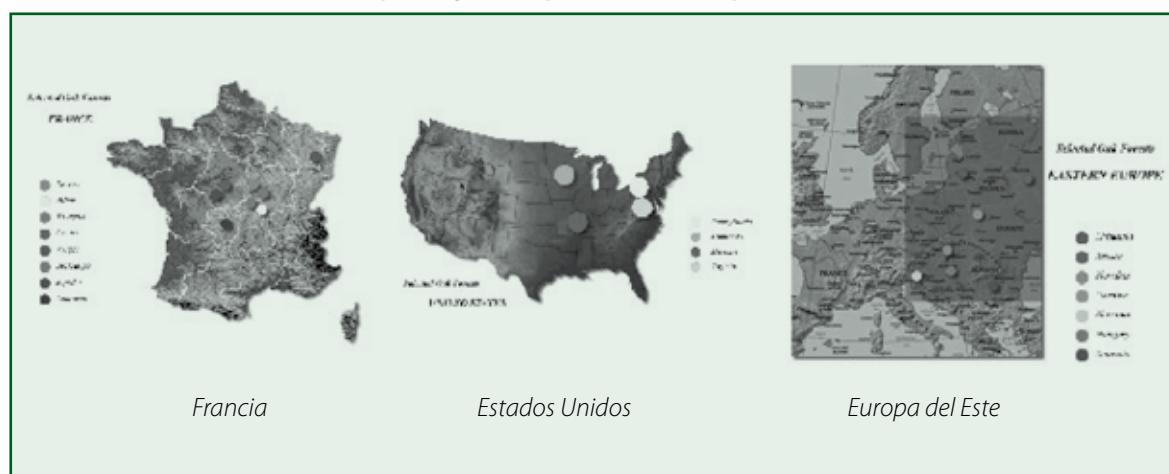
Sala de barricas

La madera de roble posee una ligera porosidad que permite el paso lento del oxígeno atmosférico a través de sus poros, favoreciendo la oxidación suave de determinados compuestos de los vinos y ciertos fenómenos fisicoquímicos que intervienen en la crianza de los vinos, los cuales producen una mejora del color y sabor de los tintos.^{7,8} La duración de este proceso, el origen de la madera de roble, tipo de secado, tostado y volumen de la barrica de envejecimiento son factores que deberán adaptarse a la personalidad y características intrínsecas de cada vino para que la madera no las enmascare y puedan obtenerse los caldos de la mejor calidad. La crianza de los vinos debe regularse adecuadamente y para ello es necesario conocer con profundidad los numerosos factores que intervienen: composición del vino destinado a envejecimiento, características de las barricas de roble (tipo de madera, quemado...), condiciones ambientales de la bodega, periodicidad de los trasiegos, etc.³

Las especies de roble clásicamente consideradas en la industria tonelera, pertenecen en su mayoría al grupo de robles blancos, y son *Quercus robur L.* y *Q. petraea Liebl.* procedentes de los bosques de Francia, y *Q. alba L.* de la costa este de los Estados Unidos (Figura 1). Ante la creciente demanda de barricas de roble francés (*Quercus robur L.*), algunas tonelerías también trabajan con roble del este de Europa (Rumanía, Hungría, Rusia) ya que se trata de una madera con características semejantes a las del roble francés. Muchos enólogos han incluido barricas de este tipo de roble, ya que los resultados obtenidos son comparables a los que derivan de un envejecimiento del vino en roble francés.

Por otro lado, es imprescindible mencionar la importancia del roble español. Los estudios de los últimos años del equipo de investigación del CIFOR-INIA, han puesto de manifiesto que la madera de *Q. pyrenaica*, roble autóctono de la península Ibérica, tiene una composición química, tanto de polifenoles de bajo peso molecular como de taninos y componentes volátiles, similar a *Q. robur* y *Q. petraea*, tanto desde en verde como durante los procesos de secado y tostado. Las características sensoriales y químicas (polifenoles y volátiles relacionados con la madera) del vino envejecido en barricas fabricadas con dicha madera han resultado semejantes a los procedentes de la crianza en barricas de *Q. robur* y *Q. petraea*, por lo que respecta a la crianza oxidativa y al envejecimiento en botella.^{9,10}

Figura 1
Principales regiones de producción de roble para tonelería



Los procesos oxidativos que sufre el vino tinto durante su envejecimiento en barrica provocan la disminución del contenido polifenólico, debido a la condensación entre los antocianos libres y taninos y a procesos de polimerización responsables del descenso de la astringencia de los vinos. La madera aporta al vino muchos compuestos, entre ellos los elagitaninos que actúan como reguladores del proceso de oxidación, acelerando la condensación entre antocianos y taninos, lo que provoca un incremento de los tonos azules que dan lugar a la disminución del desarrollo de amarillos.³ La relación entre el origen geográfico de la madera y las características finales de los vinos envejecidos en barrica ha sido objeto de numerosos estudios. Se han observado diferencias entre los vinos envejecidos en robles americanos y franceses, sobretodo en su contenido en polifenoles, taninos y β -metil- γ -octolactona.^{11,12,13} También se han encontrado diferencias en cuanto a la técnica de tonelería empleada (forma de corte, secado, quemado, etc.), ya que el domado de las duelas mediante calentamiento

influye decisivamente en la formación de compuestos aromáticos. Chatonnet y Boidron⁷ ponen de manifiesto que el calentamiento medio (150 – 200 °C) es el óptimo para la formación de estos compuestos con gran incidencia organoléptica, por lo tanto resulta de gran interés definir no sólo la temperatura de quemado de la madera sino también el tiempo empleado para ello. Actualmente y cada vez más, la determinación exacta de los parámetros de domado y tostado propios del proceso de fabricación de las barricas es un aspecto muy cuidado y vigilado por los enólogos, ya que son factores que marcan las propiedades que irá adquiriendo el vino en el tiempo de contacto con la madera.

Recientemente, la Unión Europea ha aprobado el uso de chips en vinos. Ahora, será necesario ver como aplica cada estado miembro esta legislación y, tema delicado pero capital, como se comunicará al consumidor. Veamos a continuación que pueden aportar los chips a los vinos desde un punto de vista técnico.

También es importante analizar el tiempo de utilización de la barrica, ya que es un factor con gran influencia en el envejecimiento.^{1,5,12,14,15} En la práctica, se combina la utilización de barricas nuevas y usadas para conseguir las características deseadas en un vino y respetar los tiempos mínimos de permanencia en barrica exigidos por las respectivas denominaciones de origen.

5.2. Sistemas alternativos

Por otra parte, frente a la complejidad de la elección y manejo de la barrica para envejecer los vinos a fin de obtener un producto de gran calidad, nos encontramos con el empleo de sistemas que llevan la madera al vino y que «aportan un toque de madera» a los vinos (práctica habitual por parte de algunas bodegas). Son diferentes productos derivados del roble para aplicar madera a los vinos sin necesidad de emplear barricas. Esta circunstancia abre el campo a tratamientos de

«envejecimiento» que habitualmente van dirigidos a vinos de menor calidad y que, si no se regula convenientemente, pueden llegar a suponer un fraude cuando se ofrecen como vinos de barrica. Los nuevos países productores de vino, Chile, Argentina, Sudáfrica, Australia o Estados Unidos realizan estas prácticas desde hace unos años. Elaboran vinos con una gran variedad de sistemas basados en añadir al vino trozos de roble de diferentes tamaños, tipos de madera y grados de tostado, algunos de ellos para introducir directamente en el depósito y otros para aprovechar las barricas usadas. Como ejemplo, las astillas de roble se ofrecen de distintas formas: las conocidas como virutas (*oak chips*), las porciones de madera cortadas formando cubos llamados *cubes* u *oak beans*, también encontramos polvo de roble (*oak powder*), trozos de madera granulada llamados *pencil shavings* o *granulates*, la madera de roble cortada como piezas de dominó (*dominoes*), o también en pedazos cuadrados (*blocks* o *segments*).



En referencia a productos de roble de mayor tamaño para introducir en el depósito, se pueden encontrar

los llamados *tank staves*, o travesaños de madera, también denominados *winewood* o *infusion staves*.

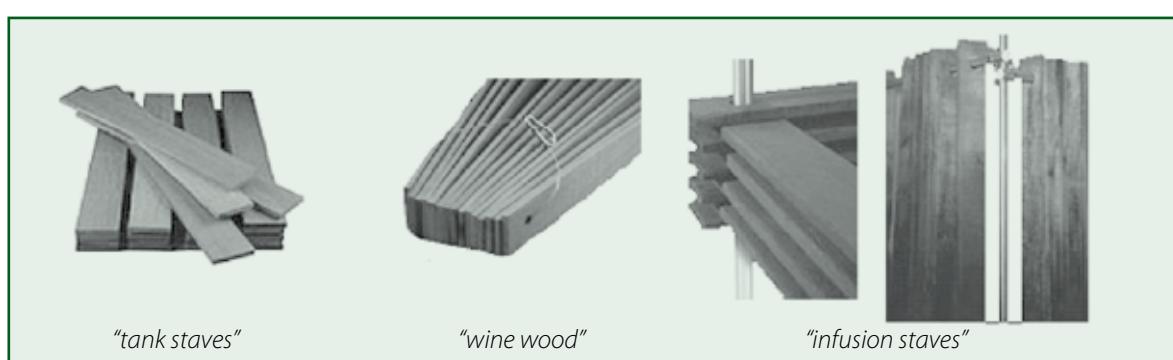


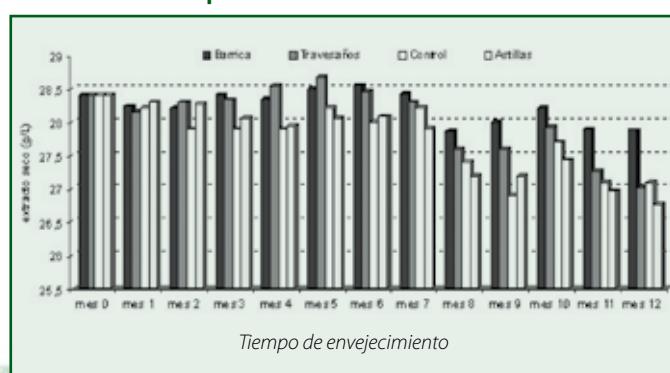
Tabla 1
Promedio de parámetros enológicos y compuestos fenólicos en un vino tinto de la DO Cigales madurado según tres técnicas de crianza alternativas

	vino tinto DO Cigales		
	astillas	travesaños	barricas
Potasio	1072,42	1070,91	1038,64
Grado	13,38	13,25	13,50
Ext seco	27,56	28,01	28,21
Acidez total	4,37	4,51	4,59
Acidez volatil	0,72	0,80	0,80
SO ₂ Total	73,73	73,64	76,09
SO ₂ libre	31,15	30,18	32,95
Azuc. Red.	1,30	1,32	1,37
Densidad rel.	0,99	0,99	0,99
pH	3,73	3,71	3,70
Antocianos	419,82	392,27	446,05
Pol Totales	1990,14	2043,48	2003,99
PPP	1309,08	1331,32	1299,50
PMP	681,06	712,16	704,49
Catequinas	809,42	798,74	829,01
Antocianos	496,55	446,81	459,73
Taninos	2,55	2,56	2,64
IC	13,12	13,16	13,03
Tono	0,89	0,88	0,88
Amarillo	34,82	34,50	34,43
Rojo	50,19	50,58	50,98
Azul	15,19	14,91	14,58
Dt-3-g	32,84	33,76	38,80
Ct-3-g	3,40	3,52	3,96
Pt3-g	31,69	32,56	37,53
Pe-3-g	9,32	9,69	11,11
Mv-3-g	117,30	120,63	138,08
Acetatos	13,87	13,81	15,60
Cumaratos	23,16	24,19	27,47
Ac. Gálico	39,54	39,70	41,95
Catequina	33,64	31,98	34,27
Ac. Vanillínico	2,38	2,48	2,30
Ac. Cafeíco	9,42	7,93	7,27
Ac. Siríngico	3,84	4,03	4,00
Vainillina	0,37	0,31	0,30
Epicatequina	10,58	9,71	12,16
Ac. p-Cumarico	4,41	3,91	3,56
Ac. Ferulico	0,40	0,37	0,34

Todos estos productos se emplean para dar al vino un toque a madera; sin embargo, las características del vino obtenido son diferentes a cuando se envejece en barricas de roble. La tabla 1 recoge el promedio de los parámetros enológicos, compuestos fenólicos totales, ácidos y aldehídos fenólicos, así como antocianos; todos ellos analizados en un mismo vino DO Cigales que se ha tratado con astillas, travesaños y barricas de roble francés durante un año. El vino guardado con astillas es el que presenta menor extracto seco, acidez total, polifenoles, antocianos y los mayores niveles de pH, vainilla y cafeíco.

Los vinos envejecidos en barricas y los guardados con travesaños mantienen durante el envejecimiento unos niveles en extracto seco significativamente más altos que los vinos tratados con astillas (Figura 2). Al principio del envejecimiento se produce una mayor extracción de los componentes de la madera en el vino envejecido en barricas y en contacto con travesaños, mientras que tras seis meses el extracto seco disminuye de forma más acusada en el vino en contacto con travesaños. Esto nos indicaría que el vino procedente de barricas tendrá más estructura y cuerpo, que el procedente de los otros sistemas.

Figura 2
Comparativa del nivel en extracto seco



Es importante destacar que la mayor intensidad colorante la presentan los vinos tratados en los sistemas alternativos frente al vino envejecido en barricas, concretamente en el porcentaje de color amarillo y azul. Se ha encontrado que las tonalidades pardas son significativamente más elevadas en los vinos guardados con astillas, los vinos tratados con travesaños y astillas presentan niveles semejantes en color azul siendo superiores a los envejecidos en barricas. Sin embargo, el vino envejecido en barrica es el que mayores niveles de color rojo y de antocianos presenta durante el año de estudio.

La pérdida de color rojo con el tiempo de envejecimiento es debida a la disminución de los antocianos. Este fenómeno es más evidente en el vino guardado con astillas que en el de los travesaños, manteniendo las mayores tonalidades rojas el vino tratado con barricas. Se ha encontrado que los menores niveles de los modificadores azul y amarillo del color los presentan los vinos envejecidos en barricas, siendo los vinos tratados con travesaños y especialmente con astillas los que mayores tonalidades pardas presentan (Figura 3).^{6,16}

Figura 3
Comparativa del nivel de tonalidades rojas

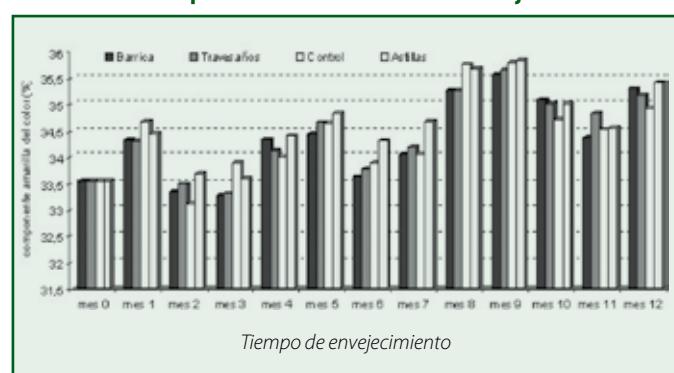
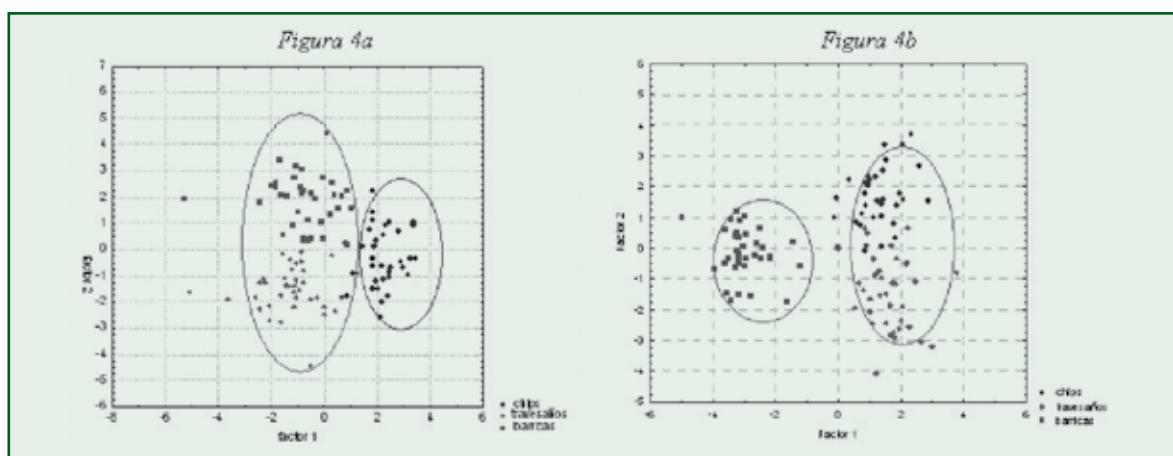
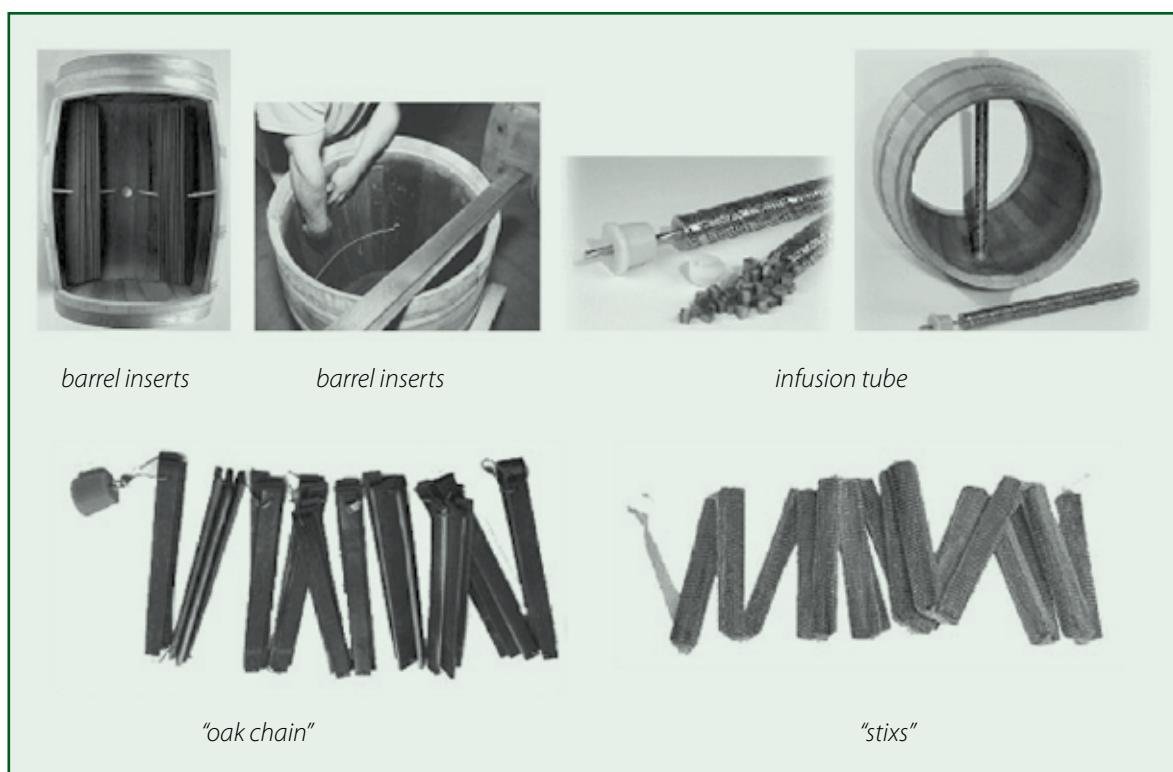


Figura 4
Comparativa al final del período de contacto con la madera (a) y tras dos años en botella (b)



Por otro lado, al final del período de contacto con la madera se ha encontrado que los vinos tratados con travesaños muestran unas características más próximas al vino envejecido en barricas (presentan una evolución más lenta) que al tratado con astillas (vino que envejece más rápidamente) (Figura 4a). Sin embargo, tras dos años de botella se ha observado que los vinos envejecidos en barricas son diferentes a los de sistemas alternativos (Figura 4b).

Respecto al aprovechamiento de la barrica usada, además de desbastar la barrica a fin de eliminar los milímetros de madera con vino, también podemos encontrar sistemas que aprovechan la barrica como recipiente al que se añaden trozos de madera como los *oak chain* o *stixs*, *barrel inserts*. Es importante mencionar que todos estos productos se encuentran fabricados a partir de diferentes maderas de roble (americano, francés, húngaro), distintos tipos de tostado (fuego, aire caliente, radiación infrarroja), grados de tostado (además de los ya conocidos niveles de ligero, medio y fuerte, también se ofrecen tostados simples, dobles o realizados a distintas temperaturas).



Este panorama ha provocado una gran incertidumbre en el mundo enológico europeo actual, ya que países con grandes excedentes de vino (Francia e Italia) reclaman poder acceder a los nuevos mercados empleando las prácticas de otros continentes y compitiendo así con la entrada de los vinos del Nuevo Mundo. Estas prácticas «alternativas» a las barricas admitidas por la Organización Internacional de la Vid y el Vino (OIV), han sido recientemente incluidas en la lista de prácticas enológicas, concretamente la Comisión Europea, el 28 de diciembre de 2005, admite la utilización de virtus de roble en la elaboración de vino. Sin embargo, es necesario que cada país establezca las normas de utilización (reglamento de prácticas enológicas) y de presentación (etiquetado), pues nos encontraremos en el mercado con vinos producidos por el sistema tradicional de envejecimiento y por el sistema de envejecimiento alternativo.

En todos los casos, se pretende conseguir en el vino una mejora en la estructura; favoreciendo las reacciones y/o combinaciones de antocianos-taninos que aseguren la estabilidad del color, y por otro lado el efecto de sabor a madera, ya que la cesión por parte de la madera de compuestos aromáticos como lactonas, vainilla, etc. confiere al vino indicadores de permanencia en contacto con madera. Los efectos que produce la adición de trozos de madera al vino dependen de varios factores que definen las características del producto final: origen de la madera de roble, proceso de tostado, dosis añadida al vino, tiempo de contacto entre la madera y el vino, tamaño de los trozos de madera y posible oxigenación del vino.¹⁷ Teniendo en cuenta que es necesario reproducir la leve microoxigenación que se produce en la barrica de roble, es necesario unir a estos nuevos sistemas de madera de roble (chips, etc.), una microoxigenación controlada. La microoxigenación es una técnica muy

implantada en las bodegas españolas y utilizada en diferentes momentos de la vinificación. Se trata de una práctica usada preferentemente durante la fermentación alcohólica con el fin de simular trasiegos y aireaciones que permitan a las levaduras finalizar adecuadamente la fermentación alcohólica, a la vez que se evita la formación de compuestos azufrados responsables de olores y sabores desagradables. Por otro lado, este aporte de oxígeno de forma controlada, supone una mayor formación de acetaldehído como producto de la fermentación, teniendo en cuenta que éste es el responsable de la formación del complejo antociano-tanino, cabe esperar en los vinos así tratados una estabilización del color. Otra de las aplicaciones que se está dando actualmente a la microoxigenación se centra en la mejora del vino una vez terminado, concretamente durante su proceso de conservación, por un lado oxigenando los vinos guardados en grandes depósitos y por otro los tratados durante mucho tiempo con madera. Cuando los vinos han sido conservados en depósitos de grandes dimensiones tienden a reducirse, por lo que una microoxigenación controlada permite abrir los vinos y descubrir su potencial. Los vinos que han pasado mucho tiempo en contacto con madera al ser microoxigenados mejoran en su estructura fenólica debido al desarrollo de polimerizaciones y condensaciones que estabilizan la materia colorante.

En definitiva, se trata de nuevas técnicas que permiten acortar los tiempos de estancia en contacto del vino con la madera (con el consiguiente ahorro económico). Sin embargo, se desconoce la «vida» de los vinos tratados en estas condiciones y la evolución de sus parámetros químicos y sensoriales, no sólo durante su permanencia en contacto con la madera, sino también durante su estancia en medio reductor (botella).

Bibliografía

- 1. Naudin, R.:** Rev Oenol Tech Vitivini 1986; 41 (11).
- 2. Vivas, N.; Glories, Y.:** Rev. Franc. Oenol. 1993; 33 (142).
- 3. Vivas, N.; Glories, Y.:** Am J Enol Vitic 1996; 47 (1).
- 4. Pontallier, P.:** «Le bois et la qualité des vins et eaux-de-vie», J Int Sci de la Vigne et du Vin 1991 ; 16 (1) : 115-122.
- 5. Del Álamo Sanza, M.:** «Envejecimiento en barricas de roble del vino tinto de la D.O. Ribera del Duero. Estudio de la evolución de los monosacáridos y de sus relaciones con los compuestos fenólicos y con los porcentajes de color», *Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid*, 1997.
- 6. Del Álamo, M.; Fernández, J.A.; Castro, R.:** Food Sci Tech Int 2004; 10 (4): 233.
- 7. Chatonnet, P.; Boidron, J.N.:** Conn Vigne Vin 1989; 23 (4): 223.
- 8. Martínez, J.; Santos, C.; Bilbao, A.; Martínez, J.; Lorente, M.; Pérez, J.; Suberviola, J.; Matías, I.; Aznárez, J.:** «Estudio del envejecimiento en barrica de roble de los vinos tintos de calidad». CIDA (La Rioja). SIA (Aragón). Departamento de Agricultura, Ganadería y Alimentación (Navarra). 1998.
- 9. Cadahía, E.; Varea, S.; Muñoz, L.; Fernández de Simón, B.; García Vallejo, M.C.:** J Agric Food Chem 2001; 49: 3677.
- 10. Fernández de Simón, B.; Hernández, E.; Cadahía, E.; Dueñas, M.; Estrella, I.:** Eur Food Res Technol 2003; 216: 150.
- 11. Artajona, J.:** Vitic Enol Profes 1991; 14: 61.
- 12. Feuillat, M.:** Rev Fr Oenol 1982; 88 (17).
- 13. Sefton, M.A.; Spillman, P.J.; Pocok, K.J.; Francis, I.L.; Williams, P.J.:** Aust Grapegrower & Winemaker 1993; 335 (17).
- 14. Pontallier, P.; Salagoity-Auguste, M.H.; Ribreau-Gayon, P.:** Conn Vigne Vin 1982; 16 (1): 5.
- 15. Del Álamo, M.; Bernal, J.L. ; Gómez-Cordovés, M.C. :** Food SciTech Int 2000; 6: 483.
- 16. Del Álamo, M.; Nevares, I.; Navas, L.M.; Cárcel, L.M.; Fernández, J.A.; Merino, S.:** Vit Enol Prof 2006; 104 (27).
- 17. Piracci, A.; Bucelli, P.; Faviere, V.; Giannetti, F.; Scalzo, R.; Novello, E.:** L’Oenologo 2001; 10: 103.

V.6. Crianza sobre lías, chips y microoxigenación: utilización conjunta en el envejecimiento de vinos tintos. Ventajas del uso de levaduras seleccionadas

- 219** 6.1. La autolisis de levaduras
- 220** 6.2. Moléculas liberadas durante la autolisis
- 221** 6.3. Papel de la madera. Los chips como sustitutos de la barrica
- 221** 6.4. Microoxigenación
- 222** 6.5. Levaduras seleccionadas para crianza sobre lías
- 223** 6.6. Conclusiones
- 224** Bibliografía

Original publicado en la revista "Enólogos", nº 34, marzo-abril 2005 (editada por la Federación Española de Asociaciones de Enólogos y Periodistas Asociados)

La crianza convencional en barrica es una técnica costosa, especialmente, cuando se pretende una renovación frecuente de los parques de barricas. Además, supone un complicado manejo de los vinos en múltiples recipientes de pequeño tamaño. En la actualidad existen alternativas para el envejecimiento de los vinos, que pueden ser realizadas en depósitos de acero inoxidable con un menor coste y una gestión más fácil, permitiendo además la obtención de una calidad comparable a la del sistema tradicional.

En este marco la crianza sobre lías asociada a microoxigenación y uso de chips de madera de roble, supone una combinación de técnicas compatibles y complementarias para llegar a la obtención de un producto de elevada calidad a bajo coste.

6.1. La autolisis de levaduras

La crianza sobre lías es una técnica de envejecimiento tradicional para la crianza de vinos blancos utilizada originalmente en las elaboraciones de vinos fermentados en barrica en Borgoña (usualmente a partir de la variedad Chardonnay) y en el envejecimiento en botella de los vinos espumosos (Champagne, Cava). Su importancia radica en las características peculiares que aporta a los vinos y que tienen su origen en la autolisis de las levaduras y la cesión de compuestos de las estructuras celulares durante el tiempo de crianza sobre lías.

La autolisis de levaduras ha sido estudiada por diversos autores [1-8], es un proceso que sucede tras la muerte de las levaduras y que consiste en la ruptura y degradación de las estructuras celulares por su propia dotación enzimática. Charpentier y Freyssinet [9] plantean cuatro etapas diferenciadas a lo largo del proceso:

- Inicialmente las actividades de las enzimas endo- y exo- β -(1,3)-glucanasas liberan una mezcla de polisacáridos y de cadenas cortas oligosacárdicas. Una fracción de estos polisacáridos corresponde a las manoproteínas unidas covalentemente al glucano de la pared intacta.
- Posteriormente, la hidrólisis parcial del glucano provoca una desestabilización de la estructura de la pared, que supone una liberación de manoproteínas de elevado peso molecular con bajos contenidos de glucosa y que provienen mayoritariamente de la zona periplásmica.

- En una etapa más tardía continúa la degradación de los glucanos de la pared por las β -(1,3)-glucanasas en los restos de pared y en el medio extracelular.
- Finalmente las exo- β -(1,3)-glucanasas, solubilizadas en el medio, degradan el glucano unido a las manoproteínas y estas últimas a su vez pueden ser hidrolizadas por α -manosidasas y por otras proteasas que liberan peptidomananos de menor tamaño.

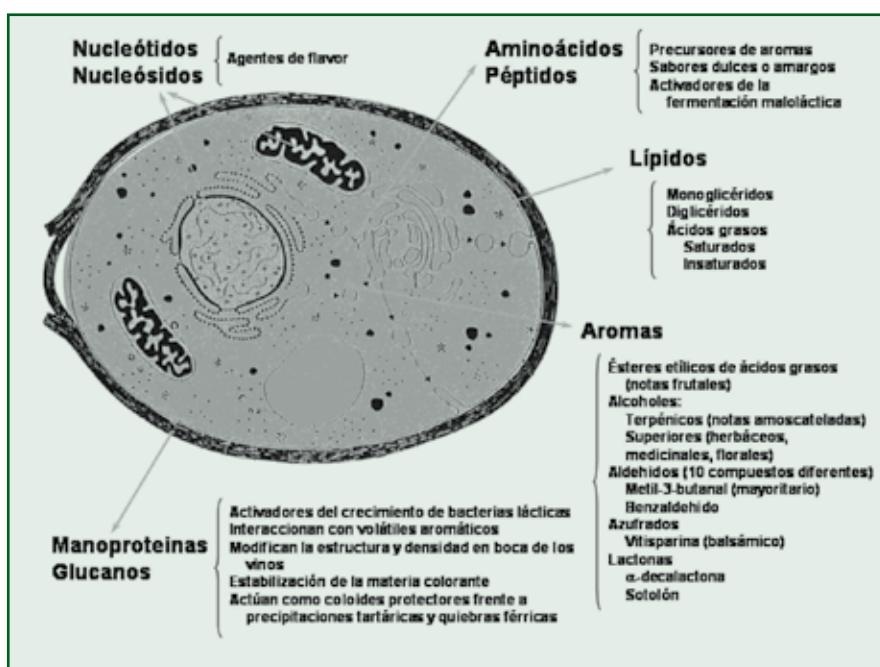
6.2. Moléculas liberadas durante la autolisis

Consecuencia de esta ruptura y fragmentación del material celular son liberadas al vino moléculas de distinta naturaleza y que afectan a su equilibrio coloidal, estructura, estabilidad de color y perfil aromático, con importantes repercusiones organolépticas. Las molé-

culas mayoritariamente liberadas se pueden clasificar según el siguiente esquema [10-12] como procedentes del interior celular o bien de las paredes (Figura 1):

- Contenido celular: nucleótidos y nucleósidos (se comportan como agentes de flavor), aminoácidos y péptidos (actúan como precursores de aromas, algunos pueden presentar sabores dulces o amargos y juegan un importante papel como activadores de la fermentación maloláctica)
- Pared celular: Glucanos y manoproteínas (activadores del crecimiento de bacterias lácticas, presentan interacciones con volátiles aromáticos, tienen un importante papel en la modificación de la estructura y densidad en boca y actúan como coloides protectores estabilizando la materia colorante, evitando precipitaciones tartáricas y quiebras proteicas)

Figura 1
Compuestos liberados al mosto durante la autolisis de las levaduras



La repercusión en el perfil aromático del vino debido a moléculas volátiles procedentes de la autolisis es notable. En el estudio de la autolisis en vinos modelo (medio hidroalcohólico con 12 % de etanol v/v tamponado a pH 3,5) con cepas de 4 *Saccharomyces cerevisiae* a temperaturas de 15-20°C o 35-40°C, Chung [13] detectó entre 80-100 compuestos volátiles que se pueden clasificar en los siguientes grupos [14]:

- Esteres: Identificados hasta 39 compuestos la mayoría esteres etílicos de ácidos grasos y que aportan al perfil aromático del vino notas frutales.
- Alcoholes: Identificados hasta 15 moléculas que se pueden clasificar en dos grupos mayoritarios. Alcoholes terpénicos, con aromas típicos de las

variedades moscatel y alcoholes superiores, con aromas herbáceos, medicinales o florales (2-fenil-etanol)

- Aldehidos: Identificados hasta 10 compuestos diferentes de los cuales el mayoritario es el metil-3-butanal, que supone un 40% del total y que aparece en cantidades superiores a su umbral de percepción. También otros interesantes por su perfil aromático como el benzaldehido.
- Compuestos azufrados: aumentan a lo largo de la crianza sobre lias, se ha identificado como interesante la vitisparina, derivado norisoprenoide con aromas que recuerdan al eucaliptus.

- Lactonas: Identificados 8 compuestos con aromas similares a los que presenta la nuez de coco (α -decalactona). Otra lactona de gran interés es el sotolón con umbras de percepción inferiores a 0,1 $\mu\text{g}/\text{L}$. El sotolón aparece en vinos que han sufrido largos envejecimientos y crianzas sobre lías como sucede en los champagnes de largos envejecimientos y en los vinos del Jura.

6.3. Papel de la madera. Los chips como sustitutos de la barrica

Si a la crianza sobre lías se le suma que se realiza en depósito en presencia de madera de roble (chips), o en barrica, se pueden aumentar los contenidos en determinados volátiles procedentes de la madera como lactonas, fenoles volátiles, derivados furánicos, aldehidos fenólicos, [15, 16] que a su vez pueden ser modificados por bacterias y levaduras a otros volátiles, en ocasiones de bajo umbral de percepción e interesante perfil organoléptico, como el guaiacol, el 4-vinilguaiacol y el 4-etylfenol (aportan aromas ahumados, especiados y animales).

Del mismo modo, durante la crianza en barrica de vinos tintos en presencia de lías, se ha detectado recientemente [17] una molécula de agradable perfil organoléptico, el furfurilol, cuya síntesis es debida a la reacción del furfural procedente de la madera con el SH₂ que se origina en las lías. Esta molécula presenta aromas que recuerdan al café tostado y que tendría una repercusión interesante en el bouquet de los vinos envejecidos.

El envejecimiento sobre lías combinado con el uso de chips, permite suavizar los aportes de la madera [18], lo que ayuda a reducir su impacto organoléptico y evitar el problema cada vez más extendido, de los vinos maderizados, en los que los perfiles aromático varietal y fermentativo, quedan completamente eclipsados bajo los típicos aromas de tostados y especiados, procedentes de la madera de roble.

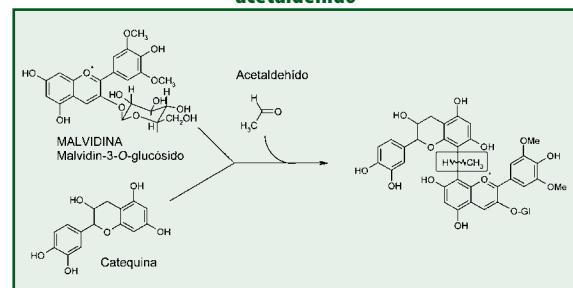
Por otra parte la liberación en el vino durante la autolisis de una carga coloidal tan importante, supone un incremento de la estructura en boca, acentuando la sensación de untuosidad y de densidad [19]. Esto contribuye notablemente a un aumento de la permanencia en boca de los vinos y por tanto a una mayor complejidad, y como consecuencia de la interacción de los polisacáridos liberados durante la autolisis y la fracción polifenólica (procianidínica y elágica) se consigue una mejora en la astringencia [20]. Además la repercusión en la mayor estabilidad de color en presencia de autolisados de levaduras, se fundamenta en la protección de la estabilidad coloidal que produce la presencia en el vino de polisacáridos y manoproteínas.

6.4. Microoxigenación

La **microoxigenación** es una técnica de reciente desarrollo, pero de extendida aplicación en la elaboración de vinos tintos. Su uso durante la etapa de desarrollo celular al inicio de la fermentación permite acelerar el crecimiento y reproducción celular. En las fases finales de la fermentación, cuando las condiciones del mosto son marcadamente anaerobias, permite la síntesis de ácidos grasos insaturados y otros esterolos que son imprescindibles para el correcto funcionamiento celular [21, 22].

Además de la utilidad de las aplicaciones de oxígeno como activadores de fermentación, también existe otra faceta de la microoxigenación [23-25] en el envejecimiento de los vinos (especialmente de la fracción fenólica) y en la estabilidad de la materia colorante. Durante el envejecimiento en barrica de los vinos tintos se produce una serie de reacciones de evolución de la fracción fenólica. De estas son fundamentalmente importantes las reacciones de polimerización entre antocianos y procianidinas. Esta polimerización supone la síntesis de formas de color de mayor estabilidad y persistencia en el vino, y que a su vez implica un desplazamiento hipsocrómico de la λ_{max} de absorción de la antocianina. Debido a esto, los vinos tintos jóvenes tienen tonalidades violáceas y durante el envejecimiento tienden hacia los tonos anaranjados y tejas. Normalmente estas reacciones de polimerización son lentas, sin embargo se ven notablemente aceleradas en presencia de acetaldehído.

Figura 2
Formación de pigmentos poliméricos mediada por acetaldehído



El acetaldehído actúa como molécula puente facilitando la unión de antocianos con procianidinas entre posiciones nucleofílicas de sus anillos aromáticos [26]. Estas moléculas además de ser estructuralmente más estables, poseen una mayor estabilidad de color frente a cambios de pH y son menos sensibles a decoloración por SO₂ [27-30].

La naturaleza de las moléculas sintetizadas se ha estudiado detalladamente por diversos autores [31, 32] y se han propuesto distintos modelos de unión entre distintos isómeros de catequinas y antocianos (Figura 2). El factor fundamental es la protección 7 que produce la procianidina sobre el antociano, debido al impedimento estérico que supone frente al ataque

nucleófilo por moléculas de agua [33-38]. Este ataque nucleófilo en antocianos libres supone el primer paso en su evolución a pseudobases carbinol y calconas (formas no coloreadas) y por tanto sin un papel importante en el color de los vinos.

6.5. Levaduras seleccionadas para crianza sobre lías

Uno de los principales problemas de la crianza sobre lías de vinos tintos es el desarrollo de aromas desagradables especialmente de reducción y la dificultad de dirigirla sin producir desviaciones organolépticas. Una forma tradicional de reducir los problemas de la crianza sobre lías, intentando aportar solo restos de levaduras, es la crianza sobre lías finas, que supone trasegar el vino tras la fermentación y dejarlo en contacto solo con las levaduras que se encuentran en suspensión. De este modo se reduce la cantidad de levaduras con las que se va a realizar la crianza y se eliminan otros contaminantes que aumentan las posibilidades de generar aromas de reducción y sulfhídricos.

Otra forma tecnológicamente más interesante, es el aporte postfermentativo de levaduras especialmente seleccionadas para facilitar la crianza sobre lías. Esto permite poner en contacto el vino terminado, con levaduras de una única especie, que se han producido exógenamente y que incluso pueden ser pasterizadas para reducir contaminaciones bacterianas.

La selección de levaduras para ser utilizadas en crianza sobre lías debe considerar una baja adsorción de antocianos en paredes celulares, ya que las cepas de levadura tienen una notable capacidad para adsorber antocianos, especialmente derivados cinamílicos [39], que son los que presentan rojos más azulados. Se pueden seleccionar levaduras que adsorban antocianos en porcentajes próximos al 1%, presentando muchas cepas comerciales valores entre el 3 y el 6% [40] para el contenido de antocianos totales, pero que pueden oscilar del 10 al 30% para los derivados cinamílicos.

En la selección de levaduras para crianza sobre lías se deben buscar cepas con una rápida autolisis y que liberen fragmentos de polisacáridos de pequeño peso molecular, lo suficientemente grandes para modificar densidad y estructura en los vinos, pero lo suficientemente pequeños para que sean estables en dispersión coloidal en el vino y que no precipiten o causen turbideces. Se ha estudiado por varios autores la evolución de la fracción de polisacáridos con pesos moleculares entre 3000 y 75000 Dalton por considerarse los polímeros de tamaños mayores que pueden ser soportados en dispersión coloidal en los vinos.

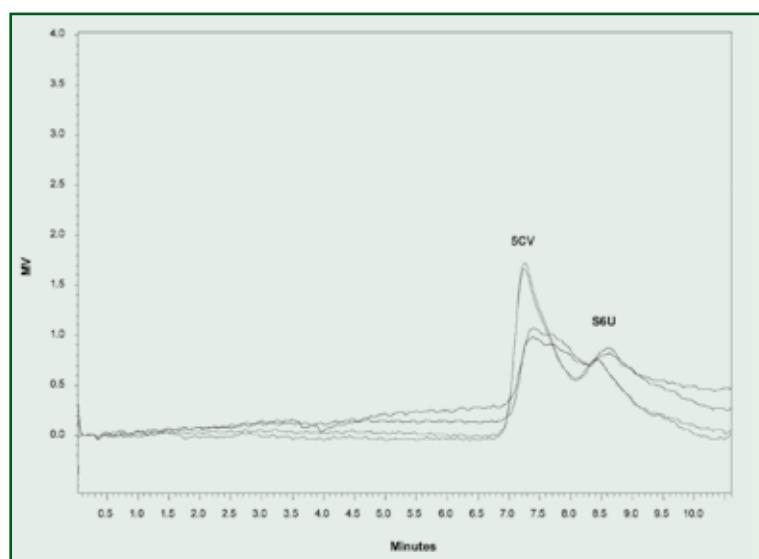
La técnica habitualmente empleada para la separación de polisacáridos en vinos es la precipitación en medio apolar ácido (por ejemplo, utilizando etanol acidificado con ácido clorhídrico). Así, se consigue

forzar la insolubilización de los polisacáridos, evitando la precipitación de sales de ácidos orgánicos como tartratos y malatos.

Posteriormente los precipitados se deshidratan para eliminar el etanol y se resuspenden en agua, para realizar un fraccionamiento por tamaño molecular mediante cromatografía de exclusión molecular. La detección se realiza mediante detectores de índice de refracción.

El seguimiento mediante esta técnica de la liberación de polisacáridos en autolisados en medios modelo permite seleccionar levaduras que liberen fragmentos de polisacáridos de un tamaño molecular adecuado y que esta autolisis sea lo más rápida posible. La Figura 3 muestra las diferencias en la liberación de polisacáridos por dos cepas de *Saccharomyces* un testigo comercial la cepa S6U de Lallemand Inc. (Canadá) y otra levadura, seleccionada para la vinificación de vinos tintos en Rioja (cepa 5CV). Se puede observar a igual tiempo de autolisis, una mayor liberación de polisacáridos por la cepa 5CV.

Figura 3
Separación cromatográfica de polisacáridos para las cepas S6U y 5CV en medio autolítico Feuillat

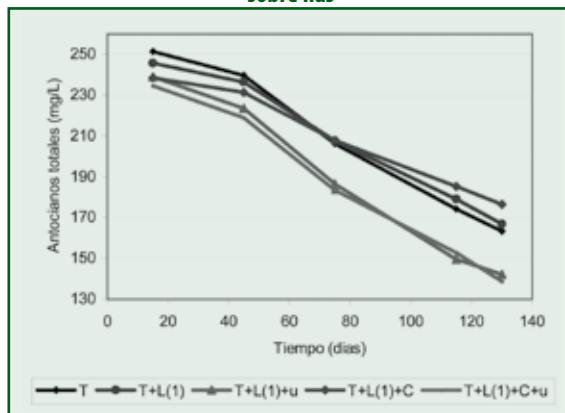


La separación se ha realizado por cromatografía de exclusión molecular con una columna Ultrahydrogel 250 (Waters, Milford, MA) con separación isocrática utilizando NaNO_3 0,1 M como eluyente y detección por índice de refracción.

Además del uso de levaduras seleccionadas de rápida autolisis, el proceso puede ser facilitado a nivel industrial con la adición de β -glucanasas, enzimas que hidrolizan los β -glucanos, polisacáridos de estructura fibrilar que junto con la quitina ayudan a configurar la estructura de la pared celular, formando un entramado que soporta las manoproteínas.

Los sistemas de envejecimiento que asocian el uso de chips, microoxigenación y lías buscan emular de manera artificial la crianza en barrica, produciendo evoluciones importantes en tiempos más cortos y especialmente reduciendo costes. Una de las fracciones más sometidas a variación es la polifenólica y en especial la materia colorante. La figura 4 muestra la evolución del contenido de antocianos totales monoméricos durante el envejecimiento con crianza sobre lías con dosis de 1 g/L en cuatro ensayos distintos en los que se ha utilizado también microoxigenación y chips (Tabla 1). La crianza de vinos tintos en general, supone una pérdida de antocianos monoméricos, bien porque polimerizan a formas más estables, bien porque son degradados o evolucionan a formas no coloreadas. Se puede observar que el contenido inicial en todos los casos estudiados oscila entre 230 y 250 mg/L y tras 130 días de envejecimiento el contenido de antocianos monoméricos oscila entre 140 y 180 mg/L

Figura 4
Antocianos totales en ensayos de envejecimiento con crianza sobre lías



Antocianos totales en ensayos de envejecimiento con crianza sobre lías con una levadura seleccionada en dosis de 1g/L frente a testigo sin adición (T), uno de los ensayos se ha adicionado además con 1g/L de chips (T+L(1)+C), en otro se ha aplicado microoxigenación en dosis de 3mL O₂ por L y mes (T+L(1)+u) y en otro se ha aplicado microoxigenación y chips simultáneamente a la crianza sobre lías, en las dosis indicadas. Antocianos determinados mediante cromatografía HPLC-PDA, en columna Novapack C18 300 mm (Waters, Mildford, MA) con separación en gradiente utilizando HCOOH: H₂O/MeOH como eluyente y detección mediante array de diodos.

Sin embargo, los polisacáridos liberados durante

Tabla 1 Ensayos de crianza sobre lías en vinos tintos con microoxigenación y chips.			
Ensayo	Lías (g/L)	Chips (g/L)	Microoxigenación (mL de O ₂ por L de vino y mes)
T	-	-	-
T+L(1)	1	-	-
T+L(1)+u	1	-	3
T+L(1)+C	1	1	-
T+L(1)+C+u	1	1	3

la crianza sobre lías tienen un efecto protector, que permite una mayor persistencia en el vino de los antocianos monómeros, responsables de los colores azulados de los vinos tintos jóvenes. En la figura 1 se observa que inicialmente el testigo (T) presenta un mayor contenido de antocianos que el resto de los ensayos, por los antocianos que son retenidos en las lías adicionadas, pero el testigo tiende a perder antocianos monómeros más rápido que los vinos con lías y a partir del día 70 los de crianza sobre lías tienen más antocianos monómeros que el testigo por el efecto protector de los polisacáridos liberados.

En los vinos en los que la crianza sobre lías se acompaña de microoxigenación hay una pérdida más rápida de antocianos monoméricos porque esta técnica favorece la formación de polímeros de antocianos con otros flavonoides, ver figura 4.

6.6. Conclusiones

El uso combinado de las técnicas de crianza sobre lías, microoxigenación y chips es una alternativa interesante y de bajo coste a la crianza convencional en barrica. Las mejoras afectan a la estabilidad de color, al incremento de la estructura y al perfil organoléptico. El uso de levaduras seleccionadas con baja adsorción de antocianos y rápida autolisis es el complemento adecuado para acelerar esta técnica de crianza mejorando sus inconvenientes.

Bibliografía

- 1. Feuillat, M. and Charpentier, C.** Autolysis of yeast in Champagne. *Am. J. Enol. Vitic.* 38(1):6-13. 1982.
- 2. Charpentier, C., Nguyen Van Long, T., Bonaly, R. and Feuillat, M.** Alteration of cell wall structure in *Saccharomyces cerevisiae* and *Saccharomyces bayanus* during autolysis. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 24:405-413. 1986.
- 3. Lurton, L., Seguin, Y. P., Feuillat, M.** Etude de la protéolyse au cours d'autolyse de levures en milieu acide. *Sci. Alim.* 9:111-124. 1989.
- 4. Charpentier, C., and Feuillat, M.** Yeast Autolysis. In: Fleet, G. H. *Wine microbiology and biotechnology*. Harwood Academic Publisher. Churc. 225-242. 1992.
- 5. Arnold, W. N.** Autolysis. In: Arnold, W. N. *Yeast cell envelopes biochemistry, biophysics and ultrastructure*. Vol 2. CRC Press, Boca Raton. 93-103. 1980.
- 6. Babayan, T. L. and Bezrukov, M. G.** Autolysis in yeasts. *Acta Biotechnol.* 5:129-136. 1985.
- 7. Martínez, A.** Estudio de la autolisis de levaduras durante la elaboración de vinos de cava. *Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.* 2000.
- 8. Pueyo, E., Polo, C. and Martín, P. J.** Changes in the amino and composition of the nitrogenous fraction during the ageing of wine with yeast. *J. Agric. Food Chem.* 46:4042-. 2000.
- 9. Charpentier, C. and Freyssinet, M.** The mechanism of yeast autolysis in wine. *Yeast.* 5:5181-5186. 1989.
- 10. Guilloux-Benatier M., Guerreau, J. and Feuillat, M.** Influence of initial colloid content on yeast macromolecule production and on the metabolism of wine microorganisms. *Am. J. Enol. Vitic.* 46(4):486-492. 1995.
- 11. Ferrari G., Feuillat M.** L'élevage sur lies des vins blancs de Bourgogne. 1ère partie: Etude des composés azotés, des acides gras et analyse sensorielle des vins. *Vitis.* 27:183-193.1988.
- 12. Feuillat, M., Freyssinet, M., Charpentier, C.** *L'élevage sur lies des vins blancs de Bourgogne.* 2ème partie: Evolution des macromolécules (polysaccharides et protéines). *Vitis.* 28:161-176.1989.
- 13. Chung, S. H.** Contribution à l'étude de la formation des composés volatils au cours de l'autolyse de levures de vinification. *Thèse de doctorat, université de Bourgogne, Dijón.* 1986.
- 14. Lubbers, S., Charpentier, C., Feuillat, M. and Voilley, A.** Influence of yeast walls on the behavior of aroma compounds in a model wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 45(1):29-33. 1994.
- 15. Feuillat, F., Moio, L., Guichard E., Marinov, M., Fournier, N. and Puech, J. L.** Variation in the concentration of ellagitanins and cis- and trans-b-methyl-g-octolactone extracted from oak wood under model cask for wine conditions. *Am. J. Enol. Vitic.* 48:509-515. 1997.
- 16. Feuillat, M.** Élevage des vins blancs: incidence aromatique des fermentations en fût et d'autolyse des levures. *Revue Française d'Oenologie.* 174:19-23. 1999.
- 17. Blanchard, L., Tominaga, T. y Dubordieu, D.** Formation of furfuralthiol exhibiting a strong coffee aroma during oak barrel fermentation from furfural released by toasted staves. *J. Agric. Food Chem.* 49:4833-4835. 2001.
- 18. Zamora, F.** La crianza de vino tinto sobre lías; una nueva tendencia. *Enólogos.* 19:24-28. 2002.
- 19. Fornairon-Bonnefond, C., Camarasa, C., Moutonet, M. and Salmon, J. M.** New trends on yeast autolysis and wine ageing on lees: A bibliographic review. *J. Int. Vigne. Vin.* 36:46-69. 2002.
- 20. Feuillat, M., Escots, S., Charpentier, C. y Dulau, L.** Élevage des vins rouges sur lies fines. Interêt des interactions entre polysaccharides de levure et polyphénols du vin. *Rev. Oenol.* 98:17-18. 2001.
- 21. Henry, S. A.** The membrane lipids of yeast: biochemical and genetics studies. In: *The molecular biology of the yeast Saccharomyces: Metabolism and Gene Expression*. Cold Spring Harbor, New York. 101-158. 1982.
- 22. Macy, J. and M. W. Miller.** Anaerobic growth of *Saccharomyces cerevisiae* in the absence of oleic acid and ergosterol? *Arch. Microbiol.* 134:64-67. 1983.
- 23. Moutonet, M., Ducournau, P., Chassin, M. y Lemaire, T.** Appareillage d'apport d'oxygène aux vins. Son intérêt technologique. *Oenologie.* 95, 5ème Symposium Internationale d'Oenologie. Ed. Lavoisier. Paris. 411-414. 1995.
- 24. Vivas, N., Zamora, F., Glories, Y.** Incidence de certains facteurs sur la consommation de l'oxygène et sur le potentiel d'oxydoréduction dans les vins. *J. Int. Sc. Vigne Vin.* 27:23-34. 1993.
- 25. Vivas, N., Glories, Y.** Les phénomènes d'oxydoréduction liés à l'élevage en barrique des vins rouges:

- aspects technologiques. *Rev. Fr. OEnol.* 142:33-38. 1993.
- 26. Saucier, C., Little, D. and Glories, Y.** First evidence of acetaldehyde-flavanol condensation products in red wine. *Am. J. Enol. Vitic.* 48:370-374. 1997.
- 27. Rivas-Gonzalo, J. C., Bravo-Haro, S. And Santos, C.** Detection of compounds formed through the reaction of malvidin-3- monoglucoside. *J. Agric. Food Chem.* 43:1444-1449. 1995.
- 28. Timberlake, C. F., Bridle, P.** Interactions between anthocyanins, phenolic compounds and acetaldehyde and their significance in red wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 27:97-105. 1976.
- 29. Bakker, J., Picinelli, A., and Bridle, P.** Model wine solutions: color and composition changes during aging. *Vitis.* 32:111-118. 1993.
- 30. Somers, T. C., Evans, M. E.** Spectral evaluation of young red wines: anthocyanin equilibria, total phenolic, free and molecular SO₂, "Chemical age". *J. Sci. Food. Agric.* 28:279-287. 1977.
- 31. Escribano-Bailón, T., Álvarez-García, M., Rivas-Gonzalo, J. C., Heredia, F. J. and Santos-Buelga, C.** Color and stability of pigments derived from the acetaldehyde-mediated condensation between malvidin-3-O-glucoside and (+)-catechin. *J. Agric. Food Chem.* 49:1213-1217. 2001.
- 32. Es-Safi, N. E., Fulcrand, H., Cheinier, V. and Montouzet, M.** Studies on the acetaldehyde-induced condensation of (-)-epicatechin and malvidin 3-O-glucoside in a model solution system. *J. Agric. Food Chem.* 47:2096-2102. 1999.
- 33. Brouillard, R. and Dubois, J. E.** Mechanism of the structural transformations of anthocyanins in aqueous media. *J. Am. Chem. Soc.* 99:1359-. 1977.
- 34. Brouillard, R. and Delaport, B.** Chemistry of anthocyanin pigments. II. Kinetic and thermodynamic study of proton transfer, hydration and tautomeric reactions of malvidin 3-glucoside. *J. Am. Chem. Soc.* 99:8461-. 1977.
- 35. Brouillard, R., Delaport, B. and Dubois, J. E.** Chemistry of anthocyanin pigments. III. Relaxation amplitudes in pH jump experiments. *J. Am. Chem. Soc.* 100:6202-. 1978.
- 36. Brouillard, R. and Lang, J.** The hemiacetal-cis-chalcone equilibrium of malvin, a natural anthocyanin. *Can. J. Chem.* 68:755-. 1990.
- 37. Cheminat, A. and Brouillard, R.** PMR investigation of 3-O-(β-D-glucosyl) malvidin structural transformations in aqueous solutions. *Tetrahedron Lett.* 27:4457-. 1986.
- 38. Mazza, G. and Brouillard, R.** Color stability and structural transformations of cyanidin-3,5-diglucoside and four 3- deoxyanthocyanins in aqueous solutions. *J. Agric. Food Chem.* 35:422-. 1987.
- 39. Morata, A., Gómez-Cordovés, M. C., Suberbiola, J., Bartolomé, B., Colomo, B., Suárez, J. A.** Adsorption of anthocyanins by yeast cell walls during the fermentation of red wines. *J. Agric. Food Chem.* 51 4084-4088. 2003.
- 40. Morata, A., Gómez-Cordovés, M. C., Colomo, B., Suárez, J. A.** Cell wall anthocyanin adsorption by different *Saccharomyces* strains during the fermentation of *Vitis vinifera* L. cv Graciano grapes. *European Food Research and Tech.* In press. 2004.

V.7. Envejecimiento de vinos tintos en sistemas alternativos a las barricas de roble.

Parámetros básicos y edad química

- 227** 7.1. Introducción
- 229** 7.2. Materiales y métodos
- 229** 7.3. Resultados y discusión
- 232** 7.4. Conclusiones
- 233** Bibliografía

María del ÁLAMO SANZA¹, José Antonio FERNÁNDEZ ESCUDERO²,
Sagrario MERINO GARCÍA, Ignacio NEVARES DOMÍNGUEZ¹,
Luis Manuel NAVAS GRACIA, Luis Miguel CÁRCEL CÁRCEL¹

⁽¹⁾E.T.S. Ingenierías Agrarias (Palencia). Universidad de Valladolid. Palencia

⁽²⁾Estación Enológica de Castilla y León (Rueda, Valladolid)

*Original publicado en
VITICULTURA / ENOLOGÍA
Profesional, N° 104 mayo/
junio 2006*

La aparición en el mercado de nuevos sistemas de envejecimiento del vino hace que sea necesario estudiar su evolución para así conocer la influencia del sistema empleado sobre las diferentes características del vino. En este trabajo se presentan los resultados del seguimiento de los parámetros básicos y edad química de un vino tinto envejecido durante 12 meses empleando diferentes sistemas de envejecimiento fabricados con roble americano. Los resultados permiten conocer la influencia que ejerce el sistema (barricas y depósitos a los que se añaden trozos de madera de distinto tamaño: astillas y travesaños) en la evolución de los parámetros. Se ha encontrado que el vino tratado con barricas es el que evoluciona más lentamente, seguido del tratado con travesaños y astillas. El vino guardado con astillas es el que presenta menor extracto, menor acidez total y menor contenido en polifenoles y antocianos, siendo el que presenta los mayores niveles de pH, edad química, así como del color azul y amarillo. Los vinos tratados con travesaños muestran una evolución intermedia entre lo encontrado para el vino envejecido en barricas y con astillas.

7.1. Introducción

La crianza en barrica se considera una técnica que permite mejorar la calidad de los vinos y favorece su evolución organoléptica. Este hecho es debido a los diversos procesos que se producen en la barrica: estabilización de la materia colorante del vino, disminución de la astringencia, progreso de la clarificación espontánea y aportación de compuestos propios de la madera que enriquecen el aroma del vino. La composición química de la madera es un factor primordial de calidad, ya que parte de sus compuestos pasarán al vino, confiriéndole propiedades organolépticas propias. Dentro de los compuestos químicos de la madera se distingue entre componentes primarios (compuestos poliméricos) y secundarios (su proporción es mucho menor que los anteriores). Los compuestos primarios son celulosa, hemicelulosa y lignina y los principales secundarios son compuestos fenólicos de bajo peso molecular (ácidos y aldehídos fenólicos), estilbenos, taninos hidrolizables, compuestos volátiles y componentes minerales como calcio, magnesio y potasio (FERNÁNDEZ Y CADAHIA, 1999). Por lo tanto, la forma en la que se van a producir los fenómenos propios del envejecimiento depende en gran medida no sólo del tipo de madera, sino también de la relación superficie de madera que está en contacto con el vino.

Actualmente existen en el mercado técnicas alternativas a la crianza de vino en barrica de roble, técnicas creadas con el fin de simplificar el proceso asegurando que se transfieren al vino características de la madera. Una de estas técnicas consiste en la adición de pequeños trozos de madera de roble (astillas, chips) o travesaños (staves, stixs) al vino contenido en un depósito de acero inoxidable. Estas alternativas tienen gran difusión en países vitivinícolas como Chile, Australia y Argentina entre otros, y están permitidas por la Oficina Internacional de la Vid y el Vino (OIV) por no implicar problemas para la salud; sin embargo, no son prácticas admitidas en la Comunidad Europea. Por todo ello, se hace muy necesario conocer la influencia de estas técnicas en las características que adquiere el vino durante su envejecimiento con el fin de caracterizar las diferencias que aportan frente al sistema tradicional. Algunos autores han estudiado los efectos que produce la adición de trozos de madera al vino o las características que adquieren los vinos fermentados con astillas y travesaños, encontrándose que las mayores diferencias se centran en la composición fenólica (SPILLMAN 1999, PIRACCI y col. 2001a y b, MERINO 2003, GARCÍA, 2004).

La capacidad de envejecimiento de un vino depende de su capacidad para hacer frente a la leve oxidación propia de este período, capacidad determinada fundamentalmente por el contenido fenólico, su canti-

dad y el equilibrio entre los distintos componentes. El estado en que se encuentra un vino tinto sometido a un proceso de envejecimiento se puede evaluar con un método espectral propuesto por SOMERS Y EVANS (1977), así se obtiene la edad química de un vino (i, ii) que podría definirse como su potencial de envejecimiento. Los parámetros i e ii expresan el grado en que los pigmentos poliméricos reemplazan a los antocianos en el curso de las reacciones del envejecimiento, con lo cual proporcionan una idea de los cambios del color del vino a lo largo del envejecimiento.

En este trabajo se presentan los resultados del seguimiento de los parámetros básicos y de edad química de un vino tinto envejecido durante 12 meses empleando diferentes sistemas fabricados con madera de roble americano. Este estudio se hace necesario durante el envejecimiento con el fin de conocer la influencia del sistema empleado sobre las características que adquiere el vino. Los resultados permiten conocer la influencia que ejerce el sistema de envejecimiento (barricas y depósitos a los que se añaden trozos de madera de distintos tamaños: astillas y travesaños). Se ha encontrado que el vino tratado en barricas evoluciona más lentamente que el tratado en los sistemas alternativos, siendo el guardado con travesaños el que presenta unas características más cercanas al vino de las barricas.

Tabla 1
Resultados del análisis de varianza

	Tiempo		Sistema		Tiempo x sistema	
	F	p level	F	p level	F	p level
Tartárico	40,84	0,0000	6,65	0,0010	1,27	0,2309
Glicerol	1,60	0,1312	1,08	0,3681	0,57	0,9523
K	9,69	0,0000	0,11	0,9531	1,00	0,4940
Grado	6,34	0,0000	23,81	0,0000	1,02	0,4735
ES	23,52	0,0000	26,80	0,0000	1,77	0,0420
AT	3,70	0,0009	29,52	0,0000	1,51	0,1048
AV	18,21	0,0000	23,00	0,0000	2,01	0,0169
SO ₂ L	13,15	0,0000	1,78	0,1674	1,53	0,0965
SO ₂ T	35,67	0,0000	5,81	0,0022	1,02	0,4750
Azúcares	19,81	0,0000	7,55	0,0004	1,27	0,2350
Dens	22,16	0,0000	68,98	0,0000	1,66	0,0607
pH	23,36	0,0000	12,50	0,0000	0,53	0,9713
PT	2,08	0,0426	2,02	0,1266	0,76	0,7933
Ant	59,23	0,0000	3,88	0,0160	1,86	0,0303
%Am	36	0,0000	8	0,0002	1	0,4921
%R	24,7	0,0000	3,5	0,0254	0,7	0,8438
%Az	23,7	0,0000	2,5	0,0708	0,63	0,9206
i	114,53	0,0000	1,68	0,1876	1,38	0,1649
ii	80,44	0,0000	2,439	0,0789	1,498	0,1090

7.2. Materiales y métodos

7.2.1. Muestras

Se ha contado con un vino tinto perteneciente a la Denominación de Origen Cigales, elaborado con uvas de la variedad Tinto Fino de la cosecha 2002 y con las características adecuadas para ser envejecido (5,5 g/l de acidez total, 0,52 g/l de acidez volátil, 1 g/l de azúcares reductores, 13,3% como grado alcohólico, el 53% de la intensidad de color pertenece al color rojo base del vino, siendo el 34% y el 14% para la componente amarilla y azul respectivamente). Tanto la fermentación alcohólica como la maloláctica se realizaron en depósitos de acero inoxidable, controlando la temperatura 25 y 20 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ respectivamente. El vino se clarificó con 400 mg/l bentonita y 10 mg/l gelatina, posteriormente se estabilizó por refrigeración a -4°C y se sulfitó con 33 mg/l de metabisulfito potásico ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$).

Este vino fue tratado durante un año con diferentes sistemas de envejecimiento por duplicado: barricas, depósitos con trozos pequeños de madera (astillas o chips) y depósitos con trozos grandes de madera (travesaños o staves), fabricados por la misma tonelería con roble americano de grano fino (*Q. alba*), con un período de secado de 24 meses. La relación [superficie de madera/volumen de vino] se calculó para que fuera la misma en los sistemas alternativos (astillas y travesaños) que en la barrica.

Todos los sistemas se situaron en la misma bodega, bajo las mismas condiciones de humedad y temperatura (65-75% y 12-16°C). Los sistemas de envejecimiento se muestraron mensualmente durante un año, además se realizó el seguimiento de la evolución del vino en un depósito de acero inoxidable (control) resultando un total de 85 muestras.

7.2.2. Parámetros básicos y edad química

Los azúcares reductores (Azúcares, g/l), el extracto seco (ES, g/l), el grado alcohólico (Grado % v/v), la densidad relativa (Dens) y el potasio (K, mg/l) fueron determinados según los métodos de la OIV (OIV, 1990). La acidez volátil (AV, g/l de ácido acético), la acidez total (AT, g/l de ácido tartárico) y el ácido tartárico (Tartárico g/l) se analizaron siguiendo los métodos CEE (CEE, 1990). El ácido málico (Málico, g/l) y glicerol (Glicerol, g/l) analizados por métodos enzimáticos. La medida del pH se realizó con un pHmetro CRISON, SO_2 libre y combinado ($\text{SO}_2\text{-L}$ y $\text{SO}_2\text{-C}$, mg/l) determinados por el método de Paul (OIV, 1990), y SO_2 total, se ha considerado como la suma del libre y combinado ($\text{SO}_2\text{-T}$, mg/l). Los polifenoles totales (PT, mg/l de ácido gálico) y los antocianos totales (Ant, mg/l de malvidina 3-glucosido) se analizaron por el método de Paronetto (PARONETTO, 1977). Los parámetros de edad química se determinaron siguiendo el método propuesto por SOMERS Y EVANS i

(relación de los pigmentos poliméricos con respecto a los antocianos del vino), ii (relación de los pigmentos poliméricos con respecto a los antocianos del vino en forma flavilium) (SOMERS Y EVANS, 1977). La intensidad de color (IC), el porcentaje de amarillo (% Am), el rojo (% R) y el azul (% Az) siguiendo el método de Glories (GLORIES, 1984a y b).

La medida del color se realizó con un espectrofotómetro Safas UV-visible, usando cubetas de cuarzo de 1 mm de paso óptico.

7.2.3. Análisis estadístico

Se ha empleado el programa STATISTICA 5.5 (1997 Inc, USA) para el análisis estadístico.

7.3. Resultados y discusión

Los datos obtenidos se han tratado estadísticamente con el fin de conocer la influencia del sistema de envejecimiento en la evolución del mismo vino durante un año y también en el depósito control de acero inoxidable. Se ha realizado un análisis de varianza de medidas repetidas (MANOVA) donde los factores son el sistema de envejecimiento (barricas, astillas, travesaños) y el tiempo de envejecimiento (12 meses). Las relaciones entre variables y su influencia en la evolución del vino, se han analizado mediante un análisis multivariante de componentes principales.

El Cuadro 1 recoge los resultados obtenidos del análisis de varianza de medidas repetidas (MANOVA). Se ha encontrado que el tiempo de contacto con la madera es el factor que define la variación de las variables estudiadas durante el envejecimiento en el vino (excepto para el glicerol), con una significación superior al 95% (Cuadro 1). Se han encontrado diferencias significativas (significación superior al 99%) entre el vino de los distintos sistemas de envejecimiento en lo que se refiere a las variables siguientes: tartárico, grado alcohólico, extracto seco, acidez total, acidez volátil, SO_2 total, azúcares, densidad, pH, IC, %Am, y con una significación del 95% para los antocianos totales, %R y %Az. El tipo de madera sólo influye de forma significativa (95%) en la variación de la acidez volátil, extracto seco y antocianos totales.

La evolución del grado alcohólico (Gráfico 1a) muestra tendencias significativamente diferentes en el vino guardado en cada uno de los sistemas estudiados (Cuadro 1), significación superior al 99%. Durante el año de envejecimiento, el grado alcohólico del vino criado en barricas es mayor que el del vino tratado con astillas, siendo los menores valores para el vino tratado con travesaños. Este resultado se puede explicar teniendo en cuenta la evaporación que se produce en las barricas debido a su porosidad, pérdida de agua que implica un aumento del grado alcohólico del vino.

Gráfico 1

Evolución del grado alcohólico (a) y el extracto (b) durante el año de estudio en el vino tratado en los diferentes sistemas de envejecimiento

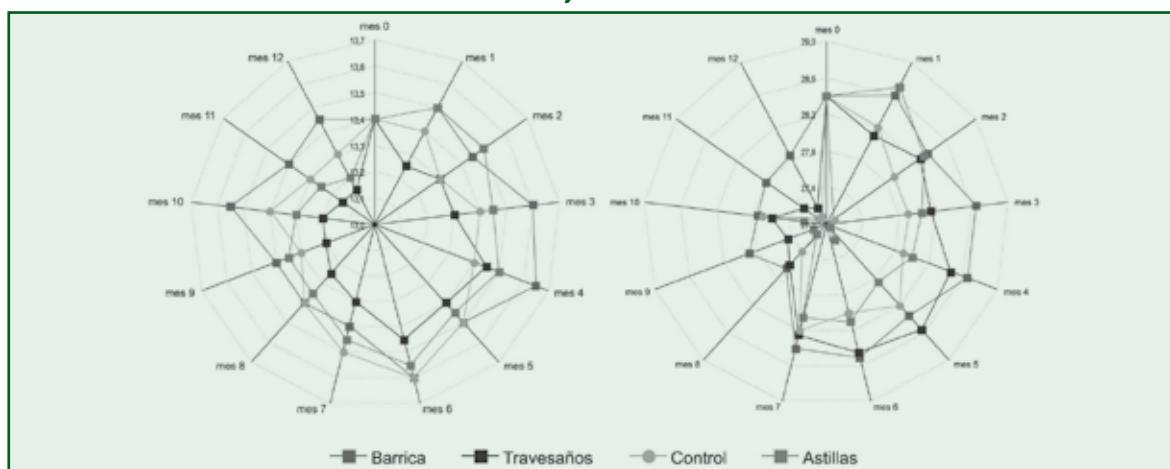
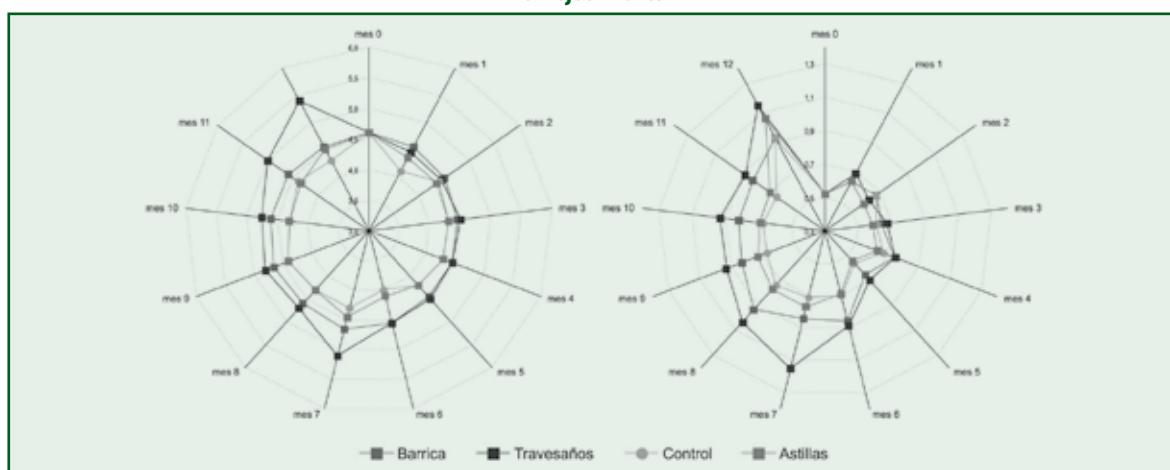


Gráfico 2

Evolución de la acidez Total (a) y volátil (b) durante el año de estudio en el vino tratado en los diferentes sistemas de envejecimiento



Los vinos envejecidos en barricas y los guardados con travesaños mantienen durante el envejecimiento unos niveles en extracto seco significativamente más altos que los vinos tratados con astillas, resultado más evidente en los primeros 6 meses de estudio (Gráfico 1b). Por lo tanto, al principio del envejecimiento se produce una mayor extracción de los componentes de la madera en el vino envejecido en barricas y en contacto con travesaños, mientras que a partir del séptimo mes de estudio el extracto seco disminuye de forma más acusada en el vino en contacto con travesaños. Es interesante destacar que la diferencia de extracto seco es significativamente diferente en cada uno de los sistemas de envejecimiento estudiados (Cuadro 1). Aspecto que coincide con los mayores contenidos encontrados en compuestos fenólicos de bajo peso molecular procedentes de la madera en el vino tratado con travesaños (del ALAMO y col., 2004).

En el gráfico 2a se puede apreciar que durante el año de envejecimiento la acidez total se mantiene más

baja en el vino tratado con astillas y en el guardado en ausencia de madera (testigo) con respecto a los vinos envejecidos en barrica y a los tratados con travesaños, siendo estos últimos los que presentan la mayor acidez total. Estas diferencias en la evolución de la acidez total del vino en cada uno de los sistemas son muy significativas (Cuadro 1). Este resultado puede ser explicado teniendo en cuenta que en los depósitos con astillas el vino sufre más fácilmente la precipitación tartárica. La acidez volátil del vino tratado en los diferentes sistemas aumenta progresivamente durante la crianza (Gráficos 2a y 2b), resultado que está de acuerdo con lo obtenido por numerosos autores (MARTÍNEZ y col., 1998, HIDALGO, 2003). Los mayores niveles pertenecen a los vinos tratados con travesaños, siendo significativamente superiores a los del vino guardado en barricas y de los tratados con astillas (Cuadro 1). Estas diferencias se pueden explicar porque los travesaños ceden mayor cantidad de grupos acetilo procedente de la hemicelulosa (CHATONNET, 1993).

En el gráfico 3a se observa que la densidad del vino durante el envejecimiento baja, ya que la clarificación espontánea que se produce implica la pérdida de sustancias en suspensión. El vino guardado con astillas es el que presenta la menor densidad durante todo el año, el menor extracto seco y la menor acidez total de los tratados con madera, por ello cabe pensar que se trata de vinos más evolucionados. En otros trabajos realizados sobre la evolución de los compuestos fenólicos del vino en contacto con chips y en barricas, se ha observado que en los vinos tratados con chips aumentan más rápidamente los compuestos muy polimerizados (del ALAMO y col. 2004). También se ha observado que la cantidad de azúcares aumenta ligeramente en el vino envejecido en barricas, mientras que prácticamente se mantiene constante su concentración en el vino tratado en los sistemas alternativos (Gráfico 3b). Este resultado se explica por la cesión de monosacáridos de la madera hacia el vino, fenómeno que ha sido descrito durante el envejecimiento en vinos tintos (del ALAMO 1997, del ALAMO y col. 2000).

Respecto a las variables de color, se ha encontrado que los menores niveles de los modificadores azul y amarillo del color los presentan los vinos envejecidos en barricas, siendo los vinos tratados con travesaños y especialmente con astillas los que mayores tonalidades pardas presentan (Gráficos 4a y 4b). La pérdida de color rojo, debido a la disminución de los antocianos es más evidente en el vino guardado con astillas que en el de los travesaños, manteniendo las mayores tonalidades rojas el vino tratado con barricas (Gráficos 5a y 5b).

De la evolución de los parámetros de edad química, que nos indican el grado en que los pigmentos poliméricos reemplazan a los antocianos libres, se puede observar en los gráficos 6a y 6b que aumentan durante el tiempo de estudio, en menor medida en los vinos de las barricas. Este resultado es más evidente en lo que se refiere a la relación de los pigmentos poliméricos con respecto a los antocianos del vino (parámetro i).

Gráfico 3
Evolución de la densidad (a) y azúcares reductores (b) durante el año de estudio en el vino tratado en los diferentes sistemas de envejecimiento

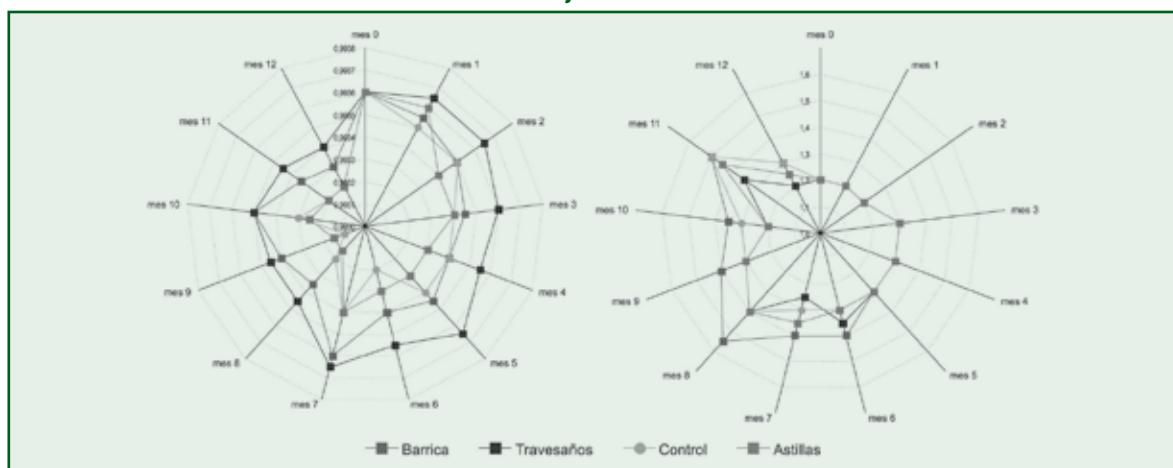


Gráfico 4
Evolución de los modificadores amarillo (a) y azul (b) del color durante el año de estudio en el vino tratado en los diferentes sistemas de envejecimiento

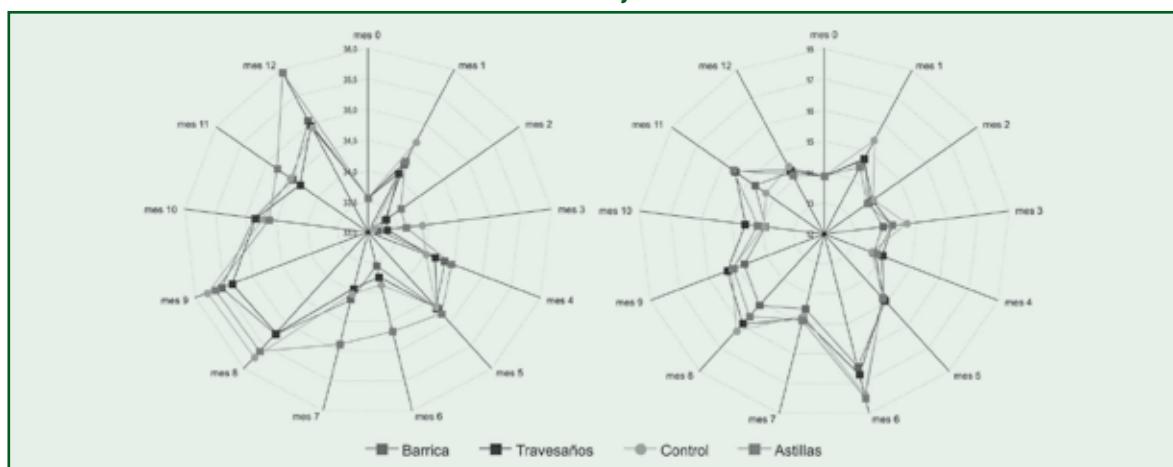
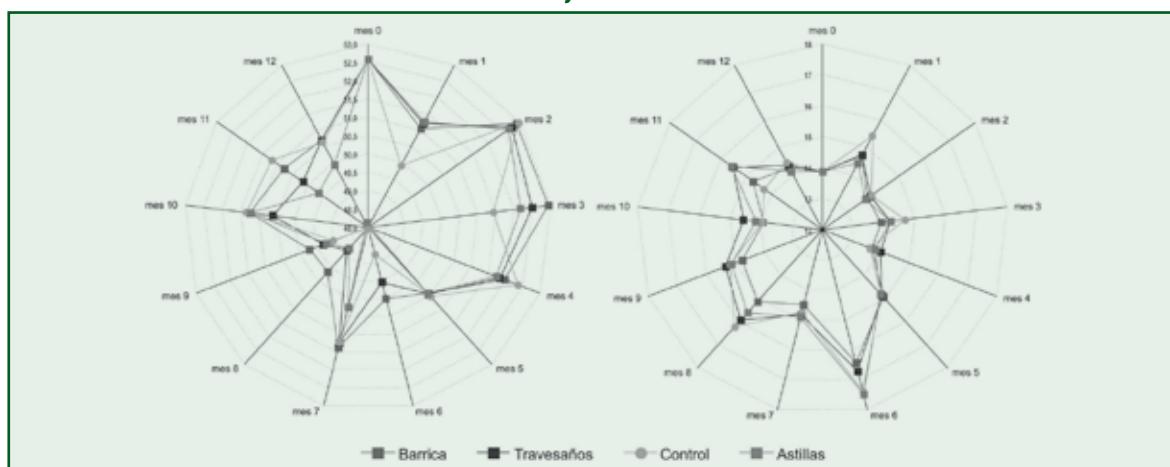
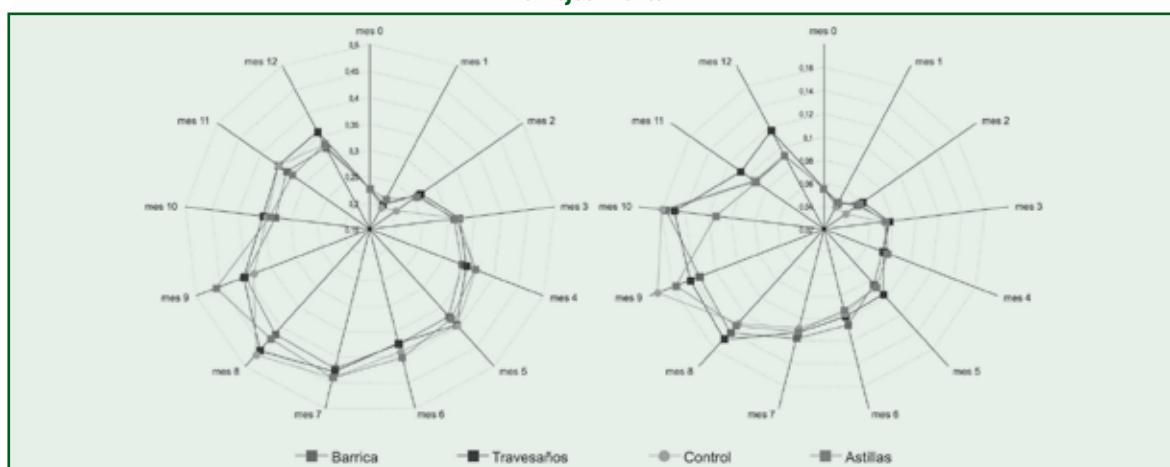


Gráfico 5

Evolución del color rojo (a) y los antocianos totales (b) durante el año de estudio en el vino tratado en los diferentes sistemas de envejecimiento

**Gráfico 6**

Evolución de los parámetros de edad química durante el año de estudio en el vino tratado en los diferentes sistemas de envejecimiento



7.4. Conclusiones

El vino guardado con astillas es el que presenta menor extracto, acidez total, polifenoles, antocianos y los mayores niveles de pH y edad química. Es importante destacar que la mayor intensidad colorante la presentan los vinos tratados en los sistemas alternativos frente al vino envejecido en barricas, concretamente en el porcentaje de color amarillo y azul. Se ha encontrado que las tonalidades pardas son significativamente más ele-

vadas en los vinos guardados con astillas. Los vinos tratados con travesaños y astillas presentan niveles semejantes en color azul siendo superiores a los envejecidos en barricas, sin embargo el vino envejecido en barricas es el que mayores niveles de color rojo presenta durante el año de estudio. Los vinos tratados con travesaños muestran una evolución intermedia entre lo encontrado para el vino envejecido en barricas y con astillas.

Bibliografía

- CHATONNET, P.; BOIDRON, J.N.; DUBOURDIEU, D. (1993).** Influence of ageing and sulfuring conditions of red wines stored in barrels, on their content in acetic acid and ethylphenols. *J. Int. Sci. Vigne Vin.* 27, 277–298, 314–315.
- DEL ÁLAMO, M. (1997).** Envejecimiento en barricas de roble de vino tinto de la D.O. Ribera de Duero. Estudio de la evolución de los monosacáridos y sus relaciones con los compuestos fenólicos y los porcentajes de color. *Tesis doctoral. Universidad de Valladolid.*
- DEL ÁLAMO, M.; BERNAL, J.L.; GÓMEZ-CORDO-VÉS, C. (2000).** Behaviour of monosaccharides and phenolic compounds and color in red wines aged in used oak barrels and in bottle. *J. Agric. Food Chem.* 48(10):4613–4618
- DEL ÁLAMO, M.; NEVARES I.; CÁRCEL, L.M.; NAVAS, L.M. (2004)** Analysis of low molecular weight phenolic compounds in a red wine aging in oak chips. *Anal. Chim. Acta.* 513/1:229–237.
- DIARIO OFICIAL DE LAS COMUNIDADES EUROPEAS. Reglamento (CEE) № 2676/90 de la Comisión de 17 de septiembre de 1990 por el que se determinan los métodos de análisis comunitarios aplicables en el sector del vino.** 3–14 (1990).
- FERNÁNDEZ, J. y CADAHÍA, E. (1999).** Características físicas y químicas de la madera de roble en la fabricación de barricas. *Centro de Investigación Forestal del INIA de La Rioja.*
- GARCÍA CARRANZA, J.** Trabajo fin de Carrera, E.T.S. Ingenierías Agrarias. *Universidad de Valladolid.*
- GLORIES, Y. (1984a).** La couleur des vins rouges. 1ère partie: Les équilibres des anthocyanes et des tanins. *Conn. Vigne Vin* 18 (4):195–217.
- GLORIES, Y. (1984b).** La couleur des vins rouges. 2ème partie: Mesure, origine et interprétation. *Conn. Vigne Vin* 18 (4):253–271.
- HIDALGO TOGORES, J. (2003).** Tratado de Enología, Tomo II. *Ediciones Mundi–Prensa.*
- MARTÍNEZ, J.; SANTOS, C.; BILBAO, A.; MARTÍNEZ, J.; LORENTE, M.; PÉREZ, J.; SUBERVIOLA, J.; MATÍAS, I.; AZNÁREZ, J (1998).** Estudio del envejecimiento en barrica de roble de los vinos tintos de calidad. *CIDA (La Rioja). SIA (Aragón). Departamento de Agricultura, Ganadería y Alimentación (Navarra).*
- MERINO GARCÍA, S.** Trabajo fin de Carrera, E.T.S. Ingenierías Agrarias. *Universidad de Valladolid.*
- OFFICE INTERNATIONAL DE LA VIGNE ET DU VIN (OIV).** Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts. 41–58 (1990).
- PARONETTO (1977)** Paronetto, L., 1977. Polifenoli e Tecnica Enologica. *Selepress, Milan, Italy.*
- PIRACCI, A.; BUCELLI, P.; FAVIERE, V.; GIANNETTI, F.; SCALZO, R.; NOVELLO, E. (2001a)** Frammenti legnosi e vino. Alcune specifiche tecniche di chips e staves di rovere. *L'Œnologo. N.7/8* 97–104.
- PIRACCI, A.; BUCELLI, P.; FAVIERE, V.; GIANNETTI, F.; SCALZO, R.; NOVELLO, E. (2001b)** Frammenti legnosi oak-chips e staves: contributo alla stabilizzazione del colore. *L'Œnologo. N.10* 103–109.
- SOMERS T.C.; Y EVANS, M.E. (1977).** Spectral evaluation of young red wines: anthocyanin equilibria, total phenols, free and molecular SO₂, "chemical age". *J. Sci. Food Agri.*, 28: 279–287.
- SPILLMAN, P. (1999).** Wine quality biases inherent in comparisons of oak chip and barrel systems. *Wine Industry Journal*, 14 (2) March–April.

Anexo. Productos alternativos a la crianza en barrica de los vinos. Influencia de los parámetros de fabricación y de uso

- a3** Introducción
- a4** 1. Situación y evolución de la utilización de sistemas alternativos en el mundo
- a6** 2. Influencia de la naturaleza y el origen de la madera en la composición y calidad de los productos alternativos
- a8** 3. Influencia de la degradación térmica de la madera sobre la composición y calidad de los productos alternativos
- a12** 4. Comparación de las aportaciones al vino de distintos sistemas alternativos. Influencia de las condiciones de utilización
- a17** 5. Conclusiones
- a19** Bibliografía

Introducción

La utilización de madera en diferentes formas (al margen del uso de barricas y otros toneles) para el tratamiento de vinos y bebidas espirituosas es una práctica relativamente antigua. Así pues, no es correcto pensar que esta práctica es reciente y que sólo la encontramos en los países del «nuevo mundo». La utilización de madera para la clarificación del vino se remonta a la antigüedad. En el siglo XIX, encontramos una definición del denominado «vino de virutas», «aquel en el cual se han puesto en remojo virutas de madera de roble (*Quercus sp.*) o de serbal (*Sorbus sp.*) para aclararlo o mejorarlo» (Guimberteau, 1997). No cabe duda de que la madera de roble se ha utilizado desde el siglo XVII para «envejecer artificialmente» vinos y aguardientes (Renouil y Traversay, 1962). Por otro lado, es cierto que el uso más importante se ha desarrollado en Norteamérica, con posterioridad a diversos trabajos experimentales (Singleton y Draper, 1961; Singleton *et al.*, 1971; Singleton, 1974); más tarde, su utilización se ha generalizado en diversos países del «nuevo mundo», y particularmente en Estados Unidos y Australia. A principios de los años setenta, Julius Fessler (Cellulo) fue uno de los primeros en desarrollar un producto industrial a base de serrín de roble americano. En Europa, hasta hace poco tiempo el marco legislativo ha sido contrario a este tipo de prácticas. Desde el punto de vista normativo, la crianza de vinos y espirituosos en continentes de madera no es un tratamiento enológico, sino una forma de conservación previa a la normativa sobre materiales de contacto (RCE 2392/89 de 24 de julio, 1989). El etiquetado puede dar información relativa a la crianza de los productos siempre que dicha información sea verificable (reglamentos CEE 3201/90 de 16 de octubre, 1990; y CEE 2603/95 de 6 de noviembre, 1995). Exceptuando ciertas denominaciones de origen (como Fitou y Bandol en Francia o La Rioja en España), que precisan en normas la duración de la conservación y la naturaleza del continente, es suficiente con que el operador pueda justificar el paso del vino por madera para que esta mención pueda aparecer de forma legal. A partir de 2006, la normativa europea ha evolucionado considerablemente.

En este trabajo, tras recordar el marco normativo actual y los principales tipos de productos alternativos a la crianza en barrica existentes en el mercado, presentaremos los principales factores relacionados con la madera y el proceso de fabricación que pueden influir en la composición y calidad de las interacciones

entre madera y vino. A continuación, describiremos los procesos de selección y fabricación desarrollados en el marco de un programa de fabricación de soluciones alternativas iniciado por PRONEKTAR, filial de la tonería RADOUX (grupo ONEO). Para acabar, y tras precisar los principales factores que influyen en la calidad y la reproducibilidad de la fabricación de estos productos, explicaremos el efecto de las condiciones de utilización de los mismos sobre la composición y calidad de los vinos.

Figura 1
Evolución de la proporción de bodegas que crían los vinos estrictamente en barricas
(fuente Winebusiness.com, Barrel Report 2005)

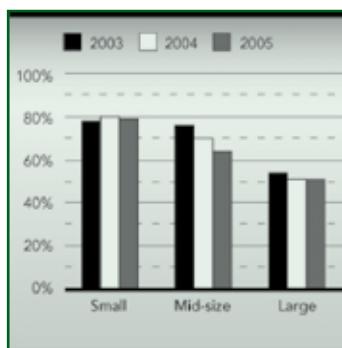


Figura 2
Evolución de la proporción de bodegas que utilizan sistemas alternativos a las barricas
(fuente Winebusiness.com, Barrel Report 2005)

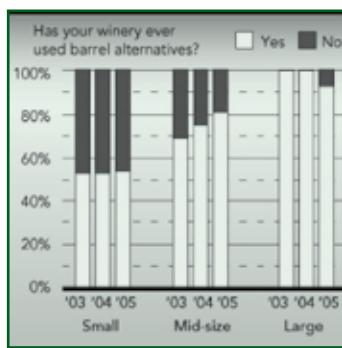
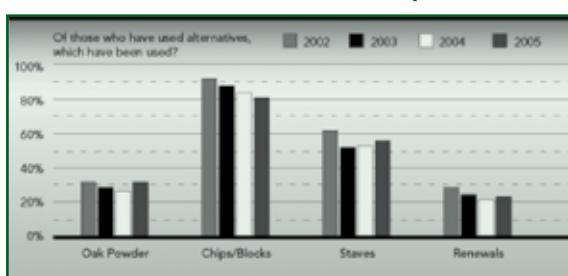


Figura 3
Evolución de la utilización de diferentes tipos de alternativas
(fuente Winebusiness.com, Barrel Report 2005)



1. Situación y evolución de la utilización de sistemas alternativos en el mundo

1.1. Situación y evolución del mercado mundial y sus limitaciones por las normativas.

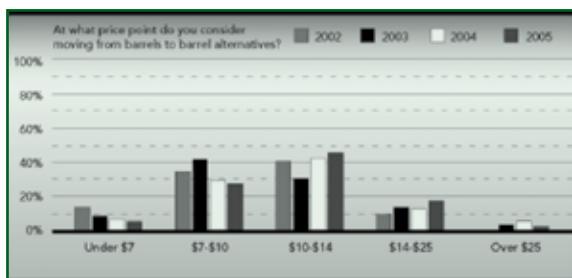
Hasta hace muy poco, los acuerdos comerciales bilaterales reconocían las prácticas enológicas mutuas aceptando las importaciones en territorio europeo de vinos sometidos a estos tipos de tratamientos, existentes desde 1983, pero prohibiendo estas prácticas a los productores europeos. Desde 1993, se podían utilizar «a título experimental» virutas y otros granulados de roble respetando las obligaciones dictadas por el reglamento CEE 822/87, es decir, con un límite de 50.000 hl por año, durante tres años como máximo y con la imposibilidad de exportar fuera del país de producción. Hipócritamente, la «experimentación» ha durado más de diez años... Desde 2006, la normativa ha evolucionado. El reglamento 1507/2006, de 11 de octubre de 2006, modifica el anterior (1622/2000) permitiendo la utilización de trozos de madera de roble más o menos tostados, el 95% de los cuales debe superar 2 mm sin liberar substancias que puedan presentar un riesgo para la salud.

Algunas denominaciones de origen han rechazado este tipo de prácticas.

En Estados Unidos, un mercado extremadamente maduro para la utilización de barricas y otras alternativas, se ha observado en los tres últimos años numerosos cambios (Barrel Report 2005). Resulta interesante repasar estos datos, que podrían avanzar lo que pasará en Europa en el futuro:

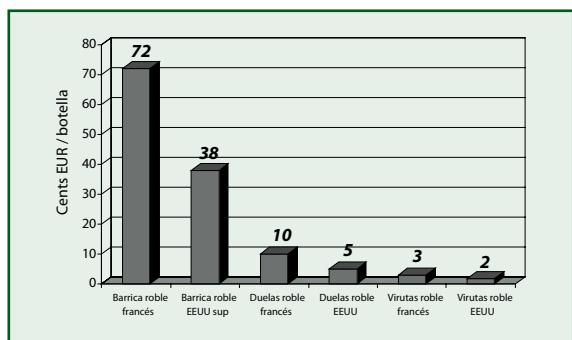
- La utilización de barricas para la crianza de vinos se mantiene constante en las bodegas medianas y pequeñas (< 500.000 cajas/ año), pero disminuye y se estabiliza los dos últimos años en las grandes (Figura 1).
- La proporción de bodegas medianas (de 50.000 a 500.000 cajas/ año) que utilizan soluciones alternativas aumenta de forma sistemática (Figura 2).
- Entre las soluciones alternativas, la utilización de virutas disminuye regularmente mientras que la de duelas de madera francesa aumenta lentamente (Figura 3).
- Desde 2004, en Estados Unidos, el 95% de los vinos de menos de 5 dólares utilizan sistemas de crianza alternativa, pero desde 2003 se detecta una tendencia en su uso (5%) en la gama de precios 10-20 dólares (Figura 4).

Figura 4
Relación entre el precio de venta al consumo de la botella y la utilización de sistemas alternativos (fuente Winebusiness.com, Barrel Report 2005)



Evidentemente es el factor precio, y no otro, el que condiciona la sustitución de las barricas por sistemas alternativos (Figura 5).

Figura 5
Evolución del coste del uso de madera de roble según la fórmula de utilización (barricas amortizadas de forma lineal durante 5 años)



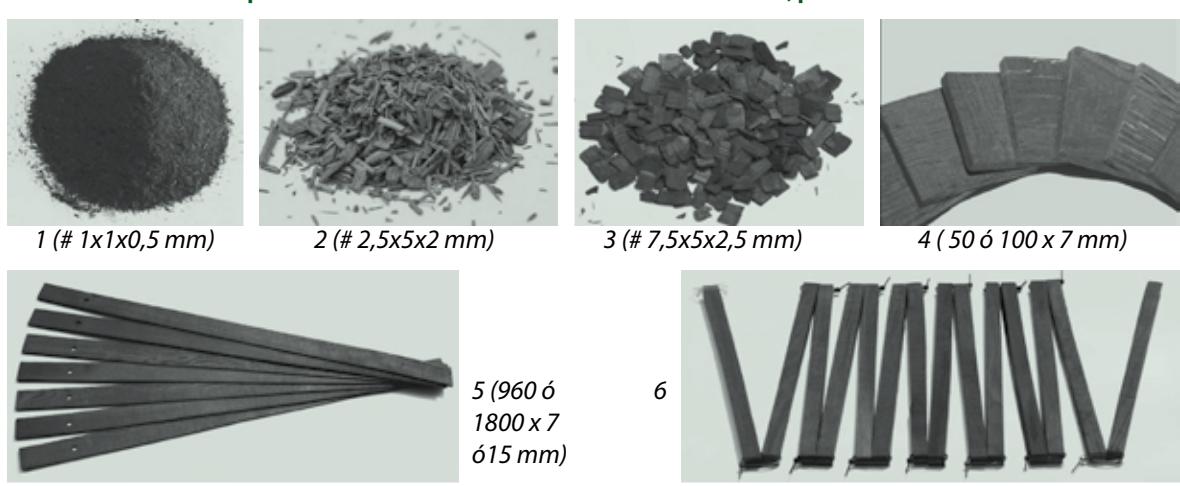
En el caso de los aguardientes, las condiciones de la producción vienen definidas por el reglamento CEE 1576/89, del 29 de mayo de 1989. En lo que concierne a los aditivos, esta normativa remite a la reglamentación comunitaria general o, en su defecto, a las normas nacionales. No obstante, existe una interpretación restrictiva que pretende excluir la posibilidad de añadir sustancias distintas a las materias primas recogidas en la definición del producto. Esta posición

es contestada por el conjunto de países productores de aguardientes de vino, que consideran que ciertas prácticas están autorizadas por la normativa nacional en aplicación del artículo 4 de dicho reglamento (Chatelet, 1997). También están autorizados los productos para «maderación» obtenidos por infusión de virutas de roble no calentadas en agua a una temperatura de entre 95 y 100°C y durante unas 7 h. Se prohíbe el uso de disolventes que no sean agua. La solución obtenida puede estar ligeramente concentrada a presión atmosférica y estabilizada por añadido de alcohol de la misma naturaleza que aquél al que la solución está destinada. Las demás prácticas que impliquen la utilización de taninos, extractos de roble liofilizados o en polvo, o la introducción directa de virutas u otros materiales de la misma naturaleza (dados, planchas, etc.) están prohibidas. La normativa estadounidense (USA 27FCR 5.22 21575) autoriza prácticas similares precisando que tales tratamientos «sólo podrán influir débilmente en las características organolépticas del producto acabado». Según la normativa europea, la utilización de *boisé*s o productos para «maderación» puede no venir especificada en el etiquetado final de los productos comercializados. A la inversa, los whiskys estadounidenses tratados con este tipo de producto (< 2,5%) deben precisar el tratamiento en su etiquetado. En este trabajo no expondremos los resultados de investigaciones específicas sobre el envejecimiento de aguardientes, pero este sector constituye un destacado campo de investigación y desarrollo para los productos alternativos.

1.2. Principales tipos de productos alternativos a la crianza en barrica

La normativa europea en vigor precisa que los fragmentos de madera deben presentar una dimensión superior a 2 mm. En consecuencia, pueden encontrarse diferentes tipos de fragmentos (virutas, granulados, dados, raspaduras...) y de planchas (cortas, largas, segmentos, insertos...) pero normalmente no se encuentra serrín fino (Figura 6).

Figura 6
Principales familias de sistemas alternativos en madera de roble, por orden de tamaño



1: polvo, 2: fragmentos, 3: virutas, 4: segmentos, dados, 5: duelas, 6: insertos para barricas

2. Influencia de la naturaleza y el origen de la madera en la composición y calidad de los productos alternativos

Para respetar el reglamento CEE 1507/2006 de 11 de octubre de 2006, la madera empleada en la fabricación de productos alternativos debe ser siempre de roble *Quercus sp.* que nunca haya sido objeto de tratamientos físicos, químicos o enzimáticos (aparte del secado y el tostado) destinados a modificar su aportación de sustancias extraíbles.

2.1. Influencia del origen botánico y geográfico de la madera de roble

Numerosos trabajos han permitido caracterizar con precisión las diferencias de composición en sustancias extraíbles de las principales especies de roble utilizadas en tonelería y en el sector de alternativos. En Europa, las especies *Quercus petraea* (roble sésil) y *Quercus robur* (roble común o pedunculado) ocupan un área de población que coincide en tanta medida que es muy difícil identificar poblaciones perfectamente puras. En América del Norte, se utilizan distintas especies de roble de hoja caduca que se agrupan en la denominación de robles blancos. Entre las distintas especies que componen este grupo, el roble blanco americano *Quercus alba* es la mayoritaria, pero existen también otras especies mezcladas (como *Quercus macrocarpa*, *Q. garryana*, *Q. lyrata*, *Q. montana*, *Q. lobata*, *Q. bicolor*, por ejemplo) incluidas en la denominación genérica de roble blanco americano pese a poseer propiedades muy diferentes.

Si nos limitamos a las especies europeas y al roble blanco americano, puede decirse que el potencial

aromático de este último es, con mucho, el más elevado en razón de su riqueza natural en *cis* metil-octalactona, el compuesto responsable del aroma característico del roble y que evoca el olor de la nuez de coco. El roble sésil europeo posee de dos a tres veces menos de γ -lactonas que su primo americano, pero de cinco a diez veces más que el roble pedunculado europeo, el menos rico en aromas. En cambio, el roble pedunculado contiene alrededor de un 30 a 50% más de taninos extraíbles (en forma de taninos elágicos) que el roble sésil, que a su vez contiene dos veces más que el roble americano (Tabla 1).

Así pues, la elección de la procedencia botánica del roble influye considerablemente en la composición de las sustancias susceptibles de pasar al vino.

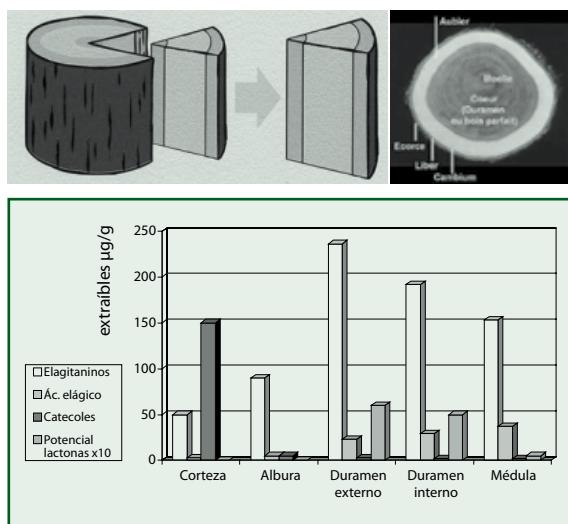
Por lo que respecta a la procedencia geográfica, los trabajos que analizan la selección de madera de roble para tonelería demuestran que existen ciertas diferencias de composición entre robles de una misma especie según la región de procedencia, pero sobre todo según la densidad alta o baja del bosque y la edad de los árboles en el momento de la tala. Estas observaciones siguen siendo enteramente válidas para la fabricación de alternativos. No obstante, dadas las dificultades con que topa la tonelería tradicional a la hora de seleccionar perfectamente las maderas y teniendo en cuenta que la gran mayoría de la madera empleada en la fabricación de productos alternativos procede de residuos de tonelería, sería falso afirmar que los fabricantes están seleccionando por un lado las especies y por otro las regiones o los tipos de bosque. En consecuencia, hay que desconfiar de los etiquetados que especifican una procedencia específica y más aun un tipo botánico preciso.

Tabla 1
Influencia del origen botánico del roble sobre la composición de sustancias extraíbles
(compuestos extraíbles en solución hidro-alcohólica a 12% vol.)
(De Chatonnet, 1991)

Sustancias extraíbles	<i>Quercus petraea</i>	<i>Quercus robur</i>	<i>Quercus alba</i>
Extraíbles totales (mg/g)	90 (15)	140 (7)	57 (34)
Elagitaninos (mg/g)	8 (1,4)	15 (1,5)	6 (2,6)
Catequinos (mg/g)	0,3 (0,003)	0,45 (0,008)	0,45 (0,11)
Metil-octalactonas <i>cis+trans</i> (µg/g)	77 (24)	16 (15)	158 (27)
Eugenol (µg/g)	8 (2)	2 (1,5)	4 (1,5)
Vainillina (µg/g)	8 (3)	6 (2,5)	11 (5,5)

2.2. Importancia del tipo de aserrado y de la selección de la madera en la fabricación de productos alternativos

Figura 7
Evolución de la composición de la madera según su localización radial en un tronco de roble



En el caso del roble europeo, generalmente el despiece de la madera se realiza por el método de rajado, obteniéndose cuartos y luego tablas para dueñas (*meillains*). En el mejor de los casos, una cuarta parte del volumen de madera se aprovecha para producir dueñas para la fabricación de barricas. El resto, que incluye la corteza, la albura, el duramen extremo y el duramen no utilizado, constituye el residuo (75% del volumen). El duramen alrededor de los cuartos puede utilizarse en la fabricación de productos alternativos de calidad, pero es indispensable separarlo perfectamente de la albura y la corteza, que presentan composiciones muy distintas y son susceptibles de comunicar gustos desagradables (Figura 7). Desgraciadamente, en la fabricación de virutas encontramos todavía mucha madera que presenta abundancia de albura o de duramen extremo.

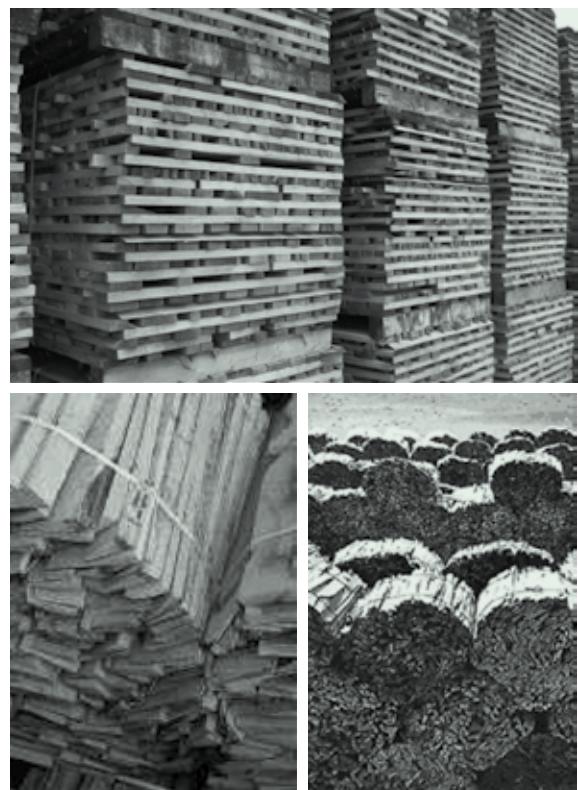
En el caso del roble americano, el despiece se realiza por aserradura, lo que permite un rendimiento más interesante (50-55%). En este caso, la selección del duramen es evidentemente más fácil, pero es indispensable efectuar esta operación correctamente, sin sacrificar demasiado fácilmente la calidad en aras del rendimiento.

2.3. Importancia de las condiciones de secado y maduración

Inmediatamente tras su tala, es imposible transformar un roble en dueñas destinadas a la fabricación de barricas o a la elaboración de soluciones alternativas de buena calidad. En efecto, en esta etapa la madera contiene una gran cantidad de agua (hasta un 70%),

muchos compuestos polifenólicos de gusto amargo (exceso de elagitaninos, cumarinos...) y muy pocos compuestos aromáticos interesantes. Es absolutamente necesario secar la madera para transformarla, y especialmente tostarla (ver más adelante), pero la fase de deshidratación no es suficiente ni mucho menos. Tradicionalmente, las piezas de madera destinadas a tonelería de calidad se depositan al aire libre durante varios años para que pierdan el agua, pero sobre todo para que tenga lugar un conjunto de reacciones físico-químicas indispensables para afinar su calidad. Durante este período, denominado de maduración, la madera pierde el exceso de compuestos tánicos desagradables, estabiliza sus dimensiones y desarrolla enormemente su potencial aromático, especialmente por la transformación de precursores de aromas hasta entonces inodoros, como es el caso de las *cis* metil-octalactonas (Chatonnet *et al.* 1992).

Figura 8
Condiciones de almacenamiento durante el secado natural y la maduración de la madera, comparación entre un sistema de apilamiento cruzado abierto y el almacenamiento clásico en fardos



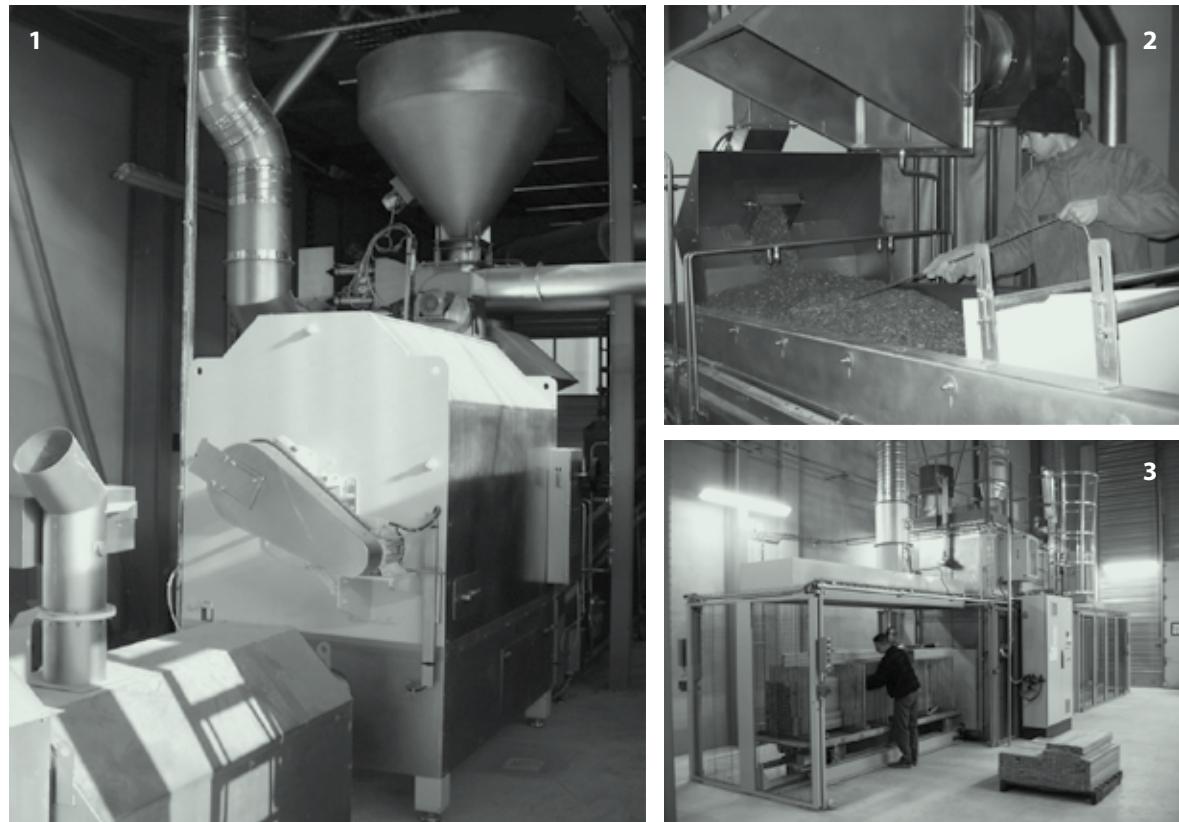
Lo mismo debe ser válido para la madera destinada a la fabricación de soluciones alternativas de buena calidad. Es necesario respetar por un lado un tiempo de secado suficiente (más de doce meses) y apilar las piezas de madera de manera que se optimicen los intercambios entre madera y atmósfera. En el caso de las piezas nobles de tonelería, normalmente se utiliza un apilado cruzado y abierto para facilitar la circulación de aire (Figura 8). Por lo que respecta a los productos

alternativos, sin embargo, en una gran mayoría de los casos se observa un almacenamiento en fardos, con las piezas literalmente pegadas unas a otras; es imposible imaginar que la evolución de la madera almacenada en estas condiciones sea óptima e incluso, en

algunos casos, favorable... Por tanto, para afinar perfectamente la madera antes de su transformación es indispensable utilizar un modo de apilamiento adecuado durante un tiempo de maduración suficiente. Las demás prácticas deben ser desterradas.

Figura 9

Detalle de las instalaciones de torrefacción de PRONEKTAR utilizando un tambor de torrefacción rotativo para las virutas (1 y 2) y un horno de convección para las dueñas (3)



3. Influencia de la degradación térmica de la madera sobre la composición y calidad de los productos alternativos

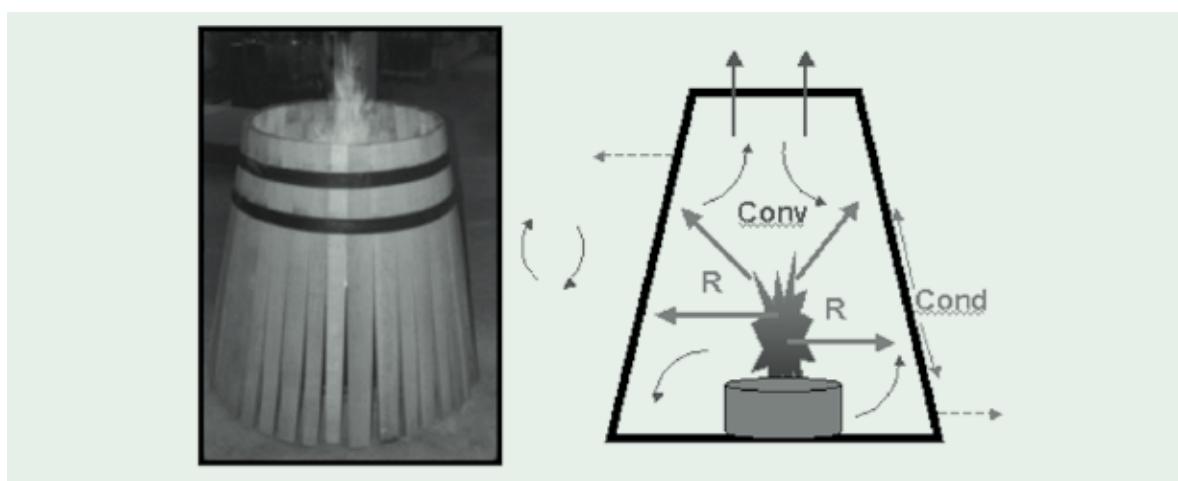
El tostado es una etapa esencial de la fabricación tradicional de barricas, y también de productos alternativos. El tostado permite aumentar la cantidad y la complejidad de las aportaciones del roble al vino al inducir la aparición de nuevas sustancias volátiles y odorantes producidas por la degradación térmica de la madera (Boidron *et al.*, 1988; Chatonnet *et al.*, 1989). El tostado también permite eliminar el exceso de taninos y de sustancias amargas que a veces presenta la madera así como modular la expresión de la madera, a veces excesiva, reduciendo su contenido en γ -lactonas y otros compuestos de carácter vegetal presentes antes del tostado.

3.1. Principales características del tostado, de referencia en tonelería tradicional

En tonelería tradicional, el modo más frecuente de

tostado de barricas recurre a la quema de madera, alimentada por los restos no utilizados. En combinación con la humedad, el calor actúa desde la combadura de la carcasa, facilitando la curvatura de la madera al ablandar la lignina. A continuación, el tostado puede prolongarse para provocar, con ayuda de un fuego a menudo más vivo y con una carcasa que puede estar cerrada total o parcialmente, una degradación térmica superficial de los componentes de la madera de roble. Esta degradación térmica afecta a los principales polímeros parietales de la madera, especialmente a las hemicelulosas y la lignina, para producir un gran número de productos de degradación (Chatonnet y Boidron, 1989, Chatonnet *et al.*, 1989, Cutzach *et al.*, 1997). Algunos de estos compuestos son bien conocidos por ser capaces de afectar, a menudo positivamente, al gusto y el aroma de los productos criados en toneles. Es por ello que se intenta modular simultáneamente la cantidad y la calidad de las aportaciones de la madera al vino jugando con la intensidad del tostado de las barricas.

Figura 10
Principales características del tostado tradicional con fuego



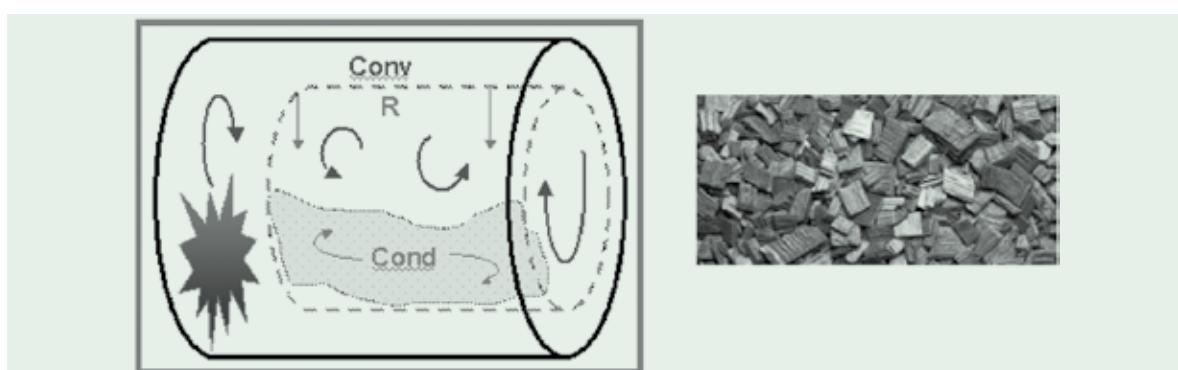
(Intercambios térmicos: Conv = convección, R = radiación, Cond = conducción)

El fuego puede alcanzar una temperatura de 600 a 800°C según la cantidad de madera y de oxígeno. La mayor parte del tostado de la barrica se efectúa mediante radiación térmica (infrarrojos), que tuesta rápidamente la superficie de la madera; a este nivel, al final del ciclo puede alcanzarse una temperatura superior a 230°C. Al estar abierta la carcasa, gran parte del calor generado se disipa en la atmósfera. A continuación, el calor penetra lentamente en la madera, que se caracteriza por tener un reducido coeficiente de conducción térmica: a 15 mm de profundidad la temperatura apenas supera los 105°C. La degradación térmica, pues, es limitada (< 6-8 mm) y graduada, con una cantidad y una naturaleza de sustancias extraíbles muy diferentes según el nivel de temperatura alcanzado desde la superficie hacia el interior de la madera. Cada tonelería utiliza su propio método de tostado; por ello, el perfil de sustancias extraíbles de termodegradación es variable y puede precisarse mediante análisis (Chatonnet *et al.*, 1993).

3.2. Tostado de virutas en tambor por convección

Para el calentamiento de partículas de madera se utiliza un tambor de torrefacción rotativo como los usados en la torrefacción de café o cacao (Figura 11). En estas condiciones, la madera no está directamente en contacto con la fuente de calor como en el caso del tostado de barricas. Un quemador, normalmente alimentado a gas, calienta el aire de una cámara de combustión. El aire caliente a 200-220°C tuesta por convección térmica la madera colocada en un tambor rotativo; el calor penetra y se difunde a continuación por el interior de las partículas por conducción térmica. En estas condiciones, se obtiene un tostado homogéneo en el interior, con un efecto muy débil de gradiente de composición entre la superficie y el interior de las virutas. El tostado se ve facilitado por la mezcla de virutas durante la rotación del tambor, y el aislamiento de éste optimiza el intercambio térmico; en el caso del tostado tradicional con fuego, en cambio, la mayor parte de la fuente térmica se pierde. Los tambores permiten tratar lotes de 60 a 150 kg según los hornos, con programas de subida de la temperatura más o menos complejos.

Figura 11
Principales características del tostado de virutas en un tambor torrefactor



(Intercambios térmicos: Conv = convección, R = radiación, Cond = conducción)

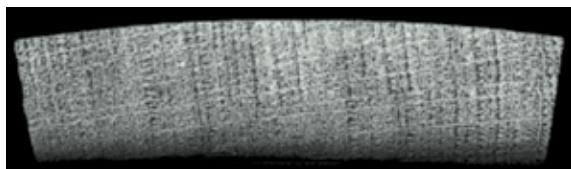
3.3. Tostado de duelas e insertos por convección

Para tostar piezas largas se utiliza exactamente el mismo principio que para las virutas, pero en hornos especialmente adaptados a la geometría de la madera. Para empezar, las duelas se instalan sobre un soporte que permite una fácil circulación del aire caliente alrededor de las distintas piezas minimizando al máximo las diferencias de temperatura en el interior del horno: la calidad y homogeneidad de la circulación del aire caliente en el interior del horno constituye el elemento clave para garantizar la calidad y la reproducibilidad del tostado. En el interior del horno, el tostado se realiza en una atmósfera empobrecida en oxígeno para evitar inflamaciones intempestivas.

A la salida del proceso de tostado, las duelas se enfrian mediante aspiración de humos antes de su descarga, al tiempo que otro lote está en tratamiento.

Figura 12

Diferencias en el aspecto de la progresión de la degradación térmica de la madera, tostada mediante radiación tradicional o mediante convección/conducción industrial para productos alternativos



Gradiente de calor del exterior hacia el interior con el tostado tradicional por radiación



Tostado interior homogéneo de las virutas o duelas gracias a un procedimiento de tostado por convección

3.4. Diferencias de composición entre la madera tostada tradicionalmente en la tonelería, y la tostada industrialmente para fabricar sistemas alternativos

La técnica preferente de tostado industrial de los productos alternativos se basa pues en un intercambio térmico por convección y luego por conducción. En comparación con el tostado tradicional, sea de intensidad ligera, mediana o fuerte, la degradación térmica producida durante el tostado de los productos alternativos se demuestra relativamente diferente.

La figura 13 ilustra algunas de estas diferencias. Se constata que con una intensidad de tostado teóricamente similar, la concentración de aldehídos furánicos, aldehídos fenoles y fenoles volátiles estrictamente generados por la degradación térmica de la madera es muy diferente cuantitativa y cualitativamente de uno a otro procedimiento de tostado y en comparación con el tostado tradicional de barricas. Las diferencias son especialmente importantes en el plano cualitativo (Figura 14). El tostado por convección tiende a favorecer la producción de aldehídos fenoles frente a la de aldehídos furánicos. Pocas condiciones de tostado industrial permiten la producción simultánea de estas dos familias de compuestos en concentraciones relativamente próximas a las que se obtienen con un tostado de intensidad mediana en tonelería tradicional. Sin embargo, es posible obtener perfiles similares desarrollando con rigor el programa de tostado.

Figura 13

Concentración de productos de degradación extraíbles en solución modelada a partir de virutas tostadas teóricamente de manera similar a los procesos de tostado de referencia tradicionales en tonelería

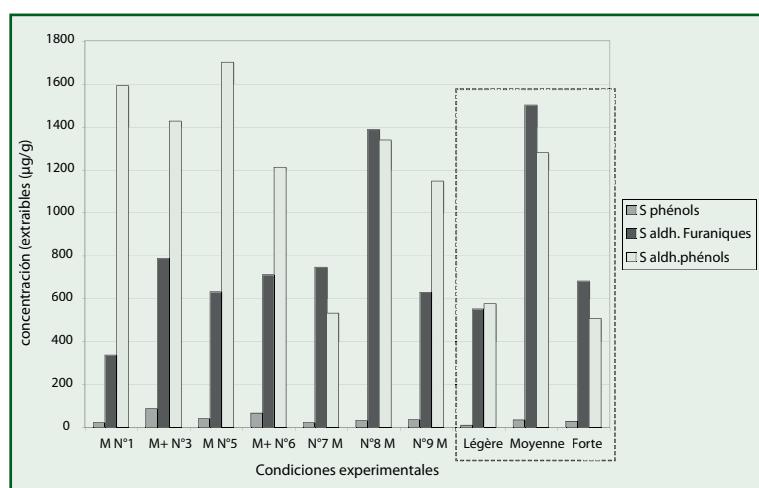
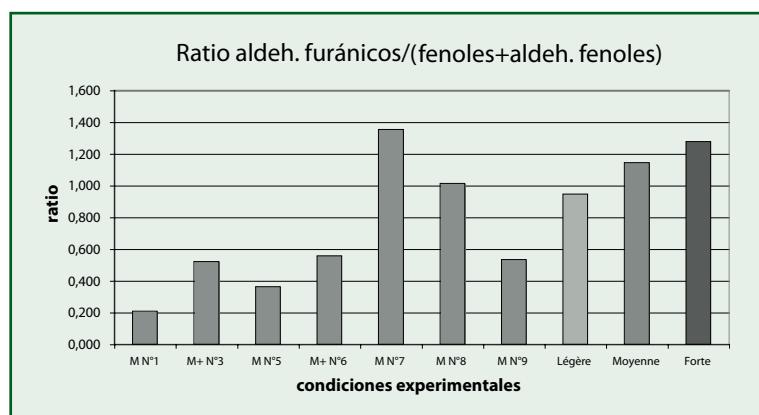


Figura 14

Ratio de aldehídos furánicos y de aldehídos fenoles en virutas tostadas teóricamente de manera similar a los procesos de tostado de referencia tradicionales en tonelería



3.5. Factores de variabilidad del tostado industrial de productos alternativos y medios de gestión

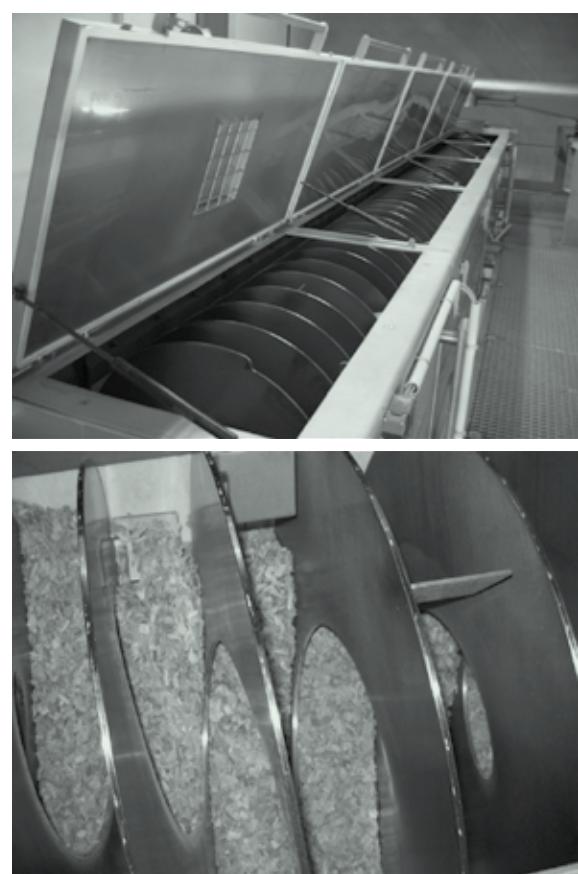
Distintos parámetros pueden afectar a la calidad y reproducibilidad del tostado por convección de las virutas o de las duelas:

- La potencia y la regulación del quemador de gas deben ser suficientes: a menudo nos encontramos con quemadores mal regulados, que provocan sacudidas de calor.
- Cada horno tiene una inercia térmica propia: es decir, los resultados obtenidos entre el primer y el último ciclo de tostado no son idénticos, es necesario ajustar la temperatura del horno para obtener un resultado repetible. Pero, ¿qué pasa con este primer calor generado?
- La calidad de la convección térmica es muy importante para garantizar un tostado homogéneo. En el caso de los tambores rotativos, su dimensión es bastante pequeña y la rotación da pie a mezclas homogéneas. En cambio, en los hornos para duelas, la calidad de la convección térmica es absolutamente crítica para evitar puntos de sobre-tostado y de sub-tostado, lo que requiere de un diseño específico.
- La carga del horno debe ser siempre la misma para obtener un resultado repetible: en sobre-carga o en condiciones de subcarga, el tostado obtenido será diferente.
- La dimensión de las virutas debe ser tan homogénea como sea posible. En efecto, las partículas grandes y pequeñas no evolucionan de la misma manera: así pues, las virutas deben triturarse de la manera más regular posible y a continuación deben someterse a un tamizado perfecto.
- Por último, el nivel de humedad de la madera y la homogeneidad entre lotes son factores muy importantes, pues la cantidad de agua condiciona la eficacia del tostado para la producción de productos de termodegradación. Cuanta más energía aportada a la madera se utilice en primer lugar para evaporar el agua libre, más importante será su humedad y más energía se destinará primero al tostado y luego a la vaporización del agua. Ahora bien, la vaporización del agua es fuertemente endotérmica (2257 KJ/Kg), por lo que una diferencia del 15% de humedad puede suponer una disminución de eficacia térmica significativa. Para el mismo tiempo de tostado, el efecto sobre la producción de compuestos de degradación térmica debido al retraso en la superación de ciertos escalones térmicos, es exponencial.

Para un horno dado, pues, se debe controlar perfectamente la regularidad de la carga (cosa que es sencilla) y el nivel de humedad de las virutas trituradas, algo mucho más complicado. En efecto, para triturarla fácilmente y de manera fácil de reproducir, la madera precisa de un cierto nivel de humedad (25-30%), pero este nivel es incompatible con un tostado eficiente y repetible. Así pues, es indispensable secar convenientemente las virutas antes de su torrefacción.

Para evitar este problema, PRONEKTAR ha desarrollado un innovador sistema de secado en continuo cuya potencia se adapta automáticamente al nivel de humedad de la madera antes de entrar en el tambor de torrefacción (Figura 15); el túnel de tostado en movimiento permite deshidratar y esterilizar en profundidad, a 105°C, las virutas que no van a ser tostadas garantizando unas virutas casi anhidras (< 7%) tras su paso rápido por el tambor de torrefacción para deshidratación final.

Figura 15
Detalle del túnel de secado automático por tostado resistivo (Spirajoule™) de PRONEKTAR



Por otro lado, aparte de la salud de los consumidores, el fabricante también debe asegurarse de que estos procesos no degraden la calidad organoléptica del vino previniendo las posibles contaminaciones asociadas a la presencia de haloanisoles (tri, tetra y pentacloroanisol, tribromoanisol) en las fases de fabricación, almacenamiento y también del transporte de

los productos acabados (riesgo importante de contaminación en las exportaciones en contenedores). Asimismo, durante el triturado puede producirse una contaminación de las virutas por hierro, compuesto que, en combinación con los taninos de la madera, puede producir oxidaciones violentas del vino en combinación con la micro-oxigenación.

Laboratorios independientes deben efectuar análisis regulares para controlar la calidad de los productos intermedios y acabados, con la implantación de una trazabilidad adecuada.

Se trate de virutas o de duelas, las temperaturas que se alcanzan en los hornos no son suficientes para producir la síntesis de fuertes cantidades de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) (Figura 16). Es cierto que el tostado produce una elevación del contenido global de HAP de la madera, pero la formación de moléculas de HAP indeseables (cancerígenas), como el benzo- α -pireno, necesita de niveles térmicos que nunca se alcanzan ($> 380^{\circ}\text{C}$) durante la torrefacción de la madera. Aun así, si el horno no está bien diseñado, si no se limpia perfectamente de manera regular, o si se producen accidentes de quemado, pueden desprenderse partículas de madera atrapadas que han pasado por ciclos repetidos de tostado o pirolisis generándose entonces contenidos excesivos de estas partículas. Una producción bien gestionada permite garantizar niveles de benzo- α -pireno iguales o inferiores a 1ng/g.

4. Comparación de las aportaciones al vino de distintos sistemas alternativos. Influencia de las condiciones de utilización

Según la normativa, las partículas de madera sólo pueden utilizarse con el vino. Pero éste se define legalmente como «el producto resultado de la fermentación de zumo de uva con un contenido adquirido de etanol superior a 5% vol.». En consecuencia, nada se opondría a utilizar las partículas de madera durante la vinificación respetando este límite alcohómetro...

4.1. Comparación de las aportaciones de las virutas con distintos niveles de tostado

Las virutas se utilizan normalmente en maceración con el vino, en bolsas de infusión de diferentes tamaños que se instalan en las cubas. Sin embargo, las virutas también pueden añadirse a la uva o al zumo en fermentación.

Con vino, se utilizan cantidades que varían de 1 a 5 g/l según la etapa de utilización. Durante la fermentación alcohólica y maloláctica, se pueden utilizar fácilmente dosis de 3 a 5 g/l. Con vinos acabados, lo más habitual es usar una dosis de 1 a 3 g/l durante 3 a 6 semanas. Las virutas sólo se utilizan una vez. La figura 17 (a - e) muestra las aportaciones de virutas fabricadas en roble francés o en roble americano, tostadas a tres niveles de intensidad en unas condiciones de extracción modeladas a fin de poderlas comparar objetivamente (20 g/l, dos semanas de maceración a 15°C).

Figura 16

Evolución del contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) indeseables durante el tostado de madera de roble

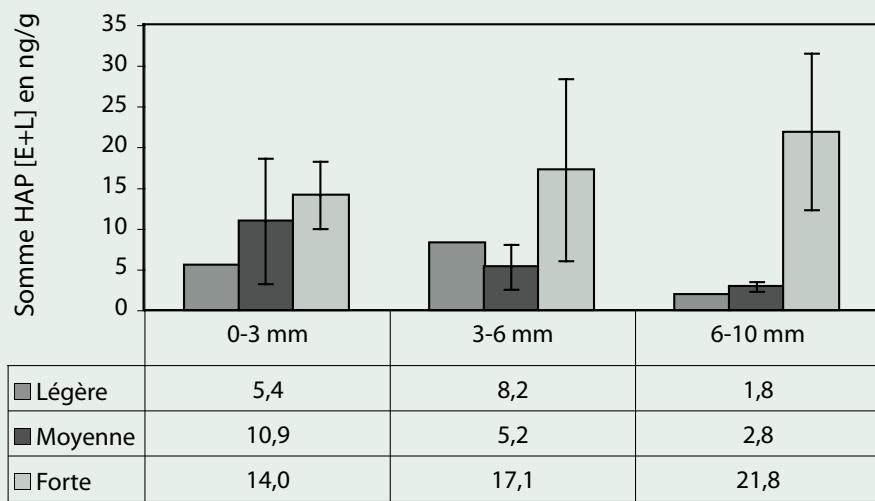
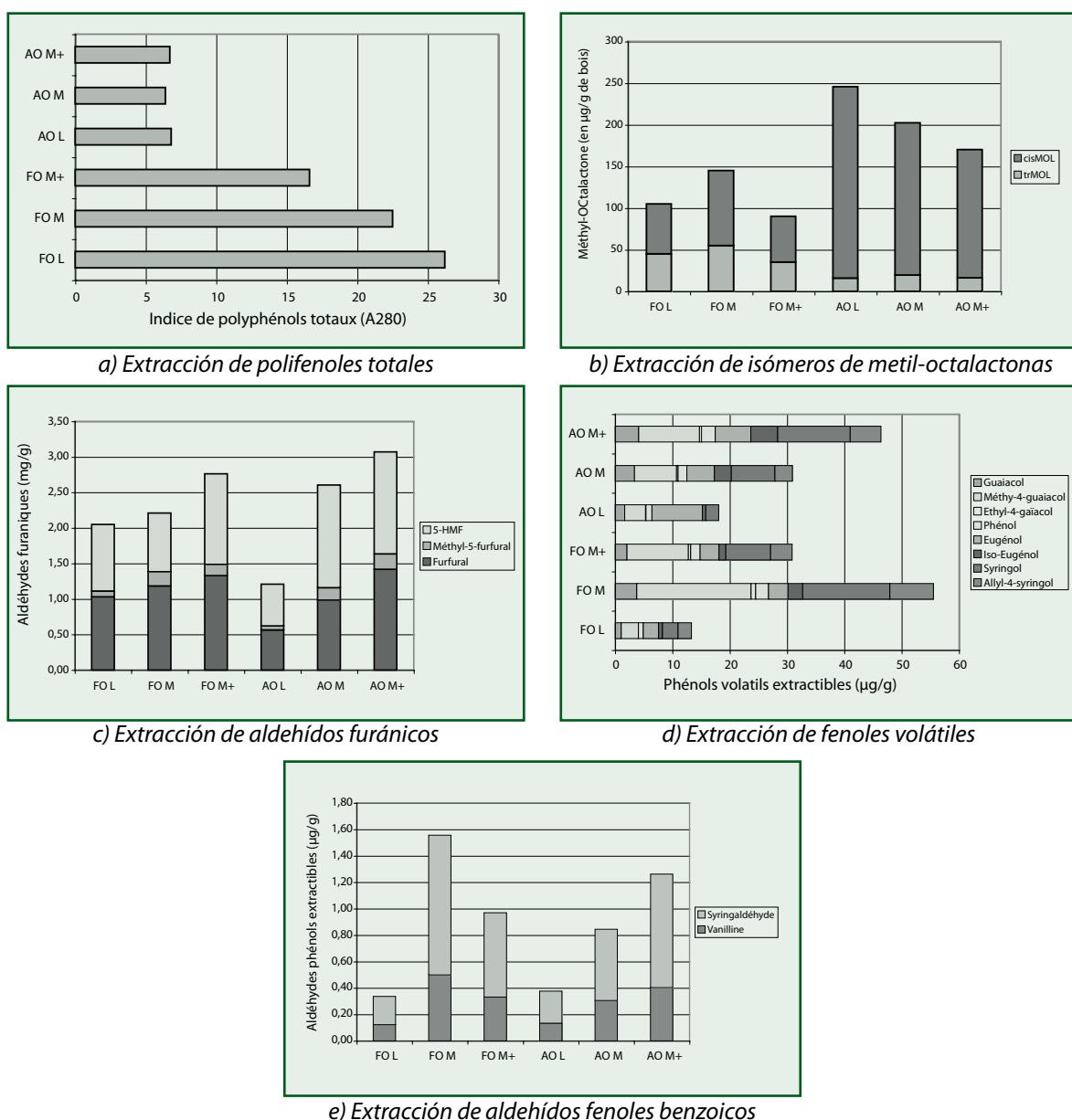


Figura 17
Liberación de compuestos volátiles y de polifenoles a partir de virutas de roble francés o americano con distintas intensidades de tostado



Se observa que la utilización de virutas de roble francés se traduce sistemáticamente en una aportación de taninos (elágicos) más importante que con el roble americano (de tres a cinco veces más). El aumento de la intensidad del tostado disminuye la liberación de taninos a partir de virutas de madera francesa, y apenas modifica la aportación del roble americano.

Respecto a la aportación en isómeros de metil-octalactonas, las moléculas clave del aroma característico «a madera» del roble, se observa que el tostado por convección del roble francés (o europeo) con un tostado ligero o medio tiende a aumentar la concentración de lactonas extraíbles; la concentración disminuye ligeramente a partir del tostado medio+, que corresponde al mantenimiento de la madera en caliente durante un tiempo más prolongado. En tostado tradi-

cional por radiación, se observa un fenómeno similar, pero con una tendencia a la disminución mucho más rápida. Así pues, en un primer momento el tostado convectivo parece favorecer la formación de lactonas a partir de formas precursoras que se degradan o se volatilizan después si la temperatura elevada se mantiene o aumenta. El potencial de metil-octalactonas de las maderas de origen europeo es extremadamente variable. Esta variabilidad aumenta si la madera no se seca y deja madurar durante un tiempo suficiente; en estas condiciones el contenido de lactonas no aumenta y la proporción de isómeros *cis*(+), menos odorantes, es más elevada (relación *cis/trans* < 1) que si la madera se ha secado de forma natural durante un tiempo suficiente (12 meses o más). Con el roble americano, sin embargo, el contenido de lactonas libres y odorantes es siempre muy importante, y el aumento

de la intensidad del tostado disminuye regularmente la aportación.

Sea cual sea el origen botánico, el aumento de la intensidad del tostado genera cantidades aproximadamente equivalentes de aldehídos furánicos. Estos aldehídos son poco o nada odorantes en las concentraciones en que se encuentran en el vino y fácilmente pueden transformarse en alcoholes todavía menos odorantes (Chatonnet *et al.*, 1992). En contraste, si las virutas se utilizan con fines de fermentación alcohólica, o durante la fermentación maloláctica, la interacción entre el 2-furaldehído y el 5-metil-furaldehído proveniente de la degradación térmica de los azúcares y de las hemi-celulosas de la madera con el sulfuro de hidrógeno de origen fermentario puede dar pie a la formación de 2-furanmetanetiol y de 5-metil-3-furanmetanetiol. Estas sustancias poseen unos umbrales de percepción extremadamente bajos (4 y 50 ng/l) y un aroma de «café» que comunica un carácter «torrefacto» que muchas veces se busca (Blanchard, 2000; Tominaga *et al.*, 2000). La formación de estas sustancias odorantes no depende pues únicamente de la aportación de aldehídos furánicos al vino por las virutas tostadas, sino también de la capacidad del vino para hacer evolucionar estas sustancias poco odorantes hacia moléculas extremadamente activas, lo que a su vez depende del estadio en el cual se utilizan las virutas. Por otro lado, estas sustancias son tioles (compuestos azufrados) y por tanto muy sensibles a la oxidación. En consecuencia, una oxigenación mal realizada en presencia de madera puede producir la degradación irreversible de estos compuestos. Esto puede explicar que los mismos productos, y sobre el

mismo vino, produzcan resultados cualitativos extremadamente distintos en etapas diferentes de la vinificación o de la crianza.

Los aldehídos fenoles presentan una síntesis que aumenta con el tostado, con un pico marcado para el roble europeo y una acumulación más importante y gradual con el roble americano. La vainillina es la molécula más odorante, que permite comunicar un carácter «vainilla» muy característico. Este aldehído puede reducirse bioquímicamente en alcohol vainílico muy poco odorante si la aportación es concomitante a la fermentación o a una crianza sobre posos frescos (Chatonnet *et al.*, 1992), lo que puede modificar fuertemente el perfil aromático del vino según el momento en el que se emplean las virutas.

Los fenoles volátiles evolucionan de manera correlativa a los aldehídos fenoles; el aumento del tostado permite la acumulación de eugenol, iso-eugenol con carácter «especiado», y guayacol y metil-4-guayacol con carácter «ahumado» y «vainilla».

Por su aportación en taninos, el roble europeo permite participar de sensaciones gustativas en boca; por su riqueza natural en metil-octalactonas y la complejidad que aporta el tostado, el roble americano permite dopar fácilmente la expresión aromática. La elección del origen botánico, de la intensidad del tostado y de la etapa de empleo de las virutas permitirán pues obtener unas expresiones aromáticas y gustativas totalmente diferentes que deberán adaptarse en función del resultado deseado.

Figura 18
Diferentes tipos de instalación de dueñas e insertos en cubas o barricas usadas



4.2. Comparación de las aportaciones de duelas y virutas

Las duelas están pensadas para ser utilizadas en cubas de gran volumen con un dispositivo de instalación que puede ser de muy simple (a granel) a muy complicado (Figura 18). Estos dispositivos son interesantes cuando las duelas se limpian y conservan sin vino tras su uso, algo que nunca se recomienda; de otra manera, participan poco o nada en la calidad de los intercambios. Las duelas están en contacto durante 3 a 6 meses y a menudo pueden utilizarse dos veces.

La cantidad de madera a utilizar se calca muchas veces del modelo de interacción de una barrica tradicional. En el caso de una barrica bordelesa de 225 l, que ofrece unos 2 m^2 de superficie de intercambio con una profundidad de impregnación del vino en la madera del orden de 5 mm, se obtiene una ratio de unos 31 g/l de vino y de $0,9\text{ m}^2/\text{hl}$. Con las duelas industriales, pueden concebirse distintas dimensiones. Las más clásicas son de 960 x 47 x 7 ó 15 mm de espesor para las duelas cortas (las más corrientes) y de 1500 mm de longitud para las largas.

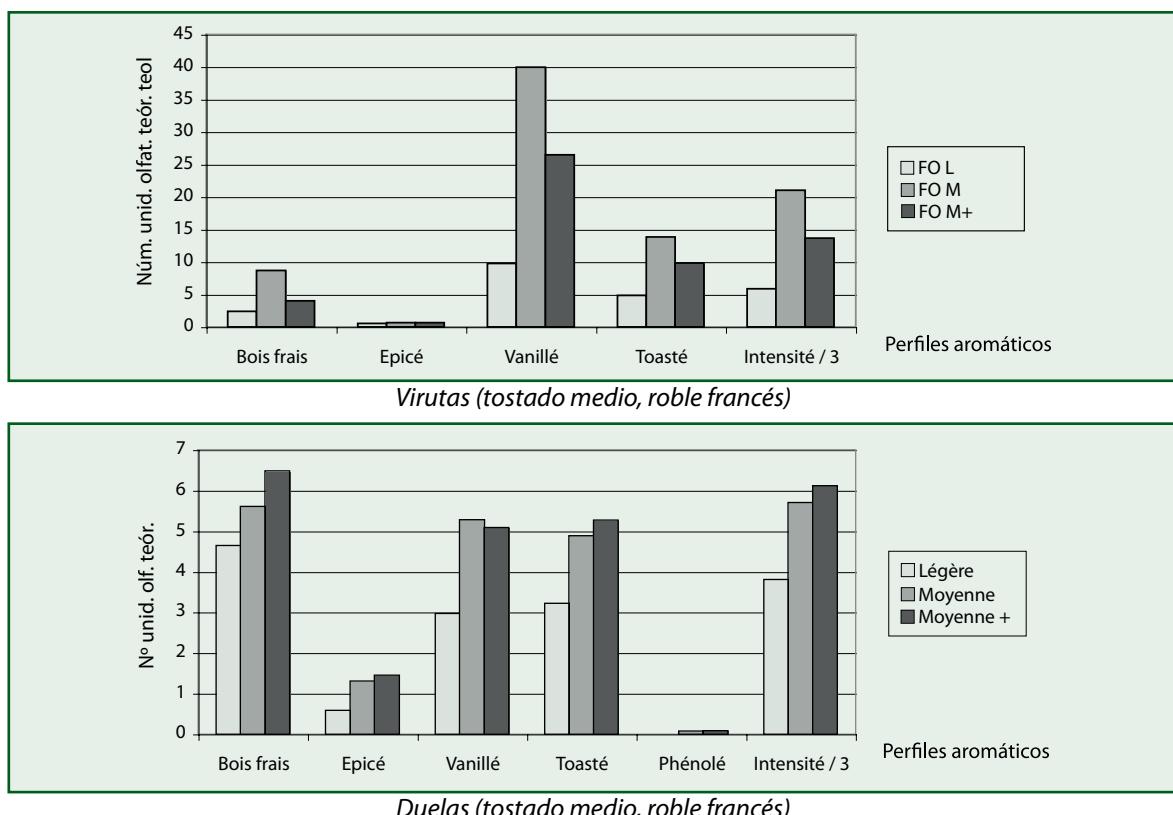
En el caso de las duelas de 960 x 47 x 7 mm, una duela representa del orden de $0,105\text{ m}^2$ para una masa

de madera de 200 g; una duela de 15 mm representa $0,120\text{ m}^2$ para 400 g de madera tostada. Para obtener el 100% del equivalente de una barrica ($0,9\text{ m}^2/\text{hl}$), hacen falta algo menos de 9 duelas/hl que aportan 17 g/l de madera, es decir menos que una barrica. Con duelas de 15 mm, hacen falta algo menos de 8 duelas que aportan al vino tanta madera como una barrica (30 g/l). Así pues, dependiendo de la geometría de las duelas, las condiciones del intercambio no serán las mismas. Las duelas delgadas permiten un intercambio más rápido, pero con una aportación más reducida y fácil de gestionar. Las duelas gruesas producen una extracción más lenta, pero con una cantidad de madera más importante, lo que compensa fácilmente el tiempo de impregnación más prolongado permitiendo en su caso una segunda rotación con otro vino. En la práctica se utilizan unas ratios de duelas que representan entre un 40% y un 60% del equivalente barrica.

Los segmentos son duelas cortadas (por ejemplo, de 57 x 47 x 7 mm) utilizables de la misma manera que las duelas clásicas, pero que ofrecen una mayor superficie de intercambio, del orden del 10%, lo que permite reducir los tiempos de contacto y los costes cuando es necesario ofreciendo un resultado similar.

Figura 19

Comparación de las aportaciones de sustancias volátiles y odorantes de duelas y virutas de un mismo origen de madera de roble, expresadas en unidades olfativas
(Unidad olfativa = concentración extraíble / umbral de percepción)



Madera fresca = metil-octalactonas; Especiado = eugenol + iso-eugenol+guayacol; Vainilla = Vainillina + metil-4-guayacol; Fenolado = fenol +etilfenoles + siringol

En comparación con las virutas, la extracción de compuestos aromáticos y tánicos es mucho más débil y sobre todo progresiva con las duelas (Figura 19), lo que normalmente permite integrar más fácilmente un carácter «madera» a menudo más discreto y mucho más complejo, así como realizar una crianza propiamente dicha. Las virutas son pues herramientas normalmente empleadas para «maderar» más rápidamente y de manera más evidente vinos de gama más baja.

Las duelas también pueden emplearse directamente en barricas usadas con más de dos o tres vinos (hasta cinco), perfectamente mantenidas, para beneficiarse de una micro-oxigenación lenta y enteramente natural compensando la ausencia de los extraíbles de la madera nueva (Figura 18). Las duelas deben haberse limpiado y desinfectado con anterioridad para permitir un intercambio gaseoso suficiente sin riesgos de contaminación microbiológica.

Los insertos (o *sticks*) son duelas recortadas para que puedan instalarse más fácilmente en barricas (230x22x7 mm, por ejemplo), bien instalándolas tras haber abierto el fondo (*sticks* largos de alrededor de 480 mm), bien (aún más fácilmente) introduciéndolas ligadas directamente a través del agujero de desagüe. En la práctica se utilizan kits de 8 a 24 *sticks* por barrica (0,33 a 0,10 m²/225 l) durante 3, 6 o 12 meses según la cantidad de madera nueva aportada. Para obtener buenos resultados, siempre es recomendable utilizar un tiempo tan largo y una cantidad de madera nueva tan reducida como sea posible.

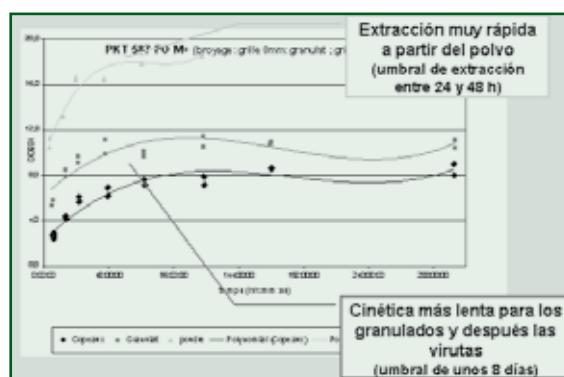
Si con las virutas no es razonable prever un riguroso proceso de selección de la materia prima puesto que se trata pura y simplemente de desperdicios, las duelas pueden ser objeto de una selección mucho más fina. Así pues, en un futuro próximo, y a imagen y semejanza de lo que ha sucedido en la tonelería tradicional, es posible imaginar la selección de duelas de grano fino, de tipos de bosques o de procedencias geográficas específicas de roble europeo que podrán producir resultados en el vino sensiblemente diferentes y sobre todo mejores.

4.3. Utilización de polvos de roble

El reglamento CEE que regula la utilización de partículas de madera de roble no concierne al polvo de roble, por lo que no nos extenderemos en este punto. Estas partículas, dado que no se tuestan, pueden proceder de las serraduras o del polvo de aspiración de la tonelería. En este caso, el polvo no tostado es madera de roble, pero también puede contener una parte de polvo contaminante no deseado. Cuando el polvo se tuesta, es porque normalmente procede del triturado de virutas o más bien de duelas, por lo que estrictamente no presenta ningún inconveniente.

El pequeño tamaño del polvo permite una superficie de intercambio extremadamente grande y por tanto rápidas velocidades de extracción. En comparación con las virutas (10x7x2,5 mm), los granulados (residuos de virutas 5x5x1 mm) presentan una cinética de extracción bastante similar a la salida de la infusión; la extracción se estabiliza en unos 8 días y la concentración final en sustancias extraíbles es idéntica (Figura 20). A idéntica concentración, el polvo (1,5x1,5x1 mm) presenta una extracción mucho más intensa y rápida, y la estabilización de la extracción se alcanza alrededor de las 48 horas (Figura 20). Así pues, podría utilizarse esta alternativa para un maderaje rápido, pero disminuyendo las concentraciones en un factor de dos a tres. Sin embargo, el principal interés de este tipo de producto reside en la posibilidad de utilizarlo en vinificación, añadiéndolo directamente durante la maceración a unas concentraciones que pueden variar de 100 a 400 g/hl en función de la aplicación.

Figura 20
Comparación de la cinética de extracción de distintos tipos de partículas de madera de roble



4.4. Interés de la utilización de madera no tostada durante la vinificación y la crianza

Las virutas de madera de roble europeo no tostado se utilizan a veces para reforzar la estructura tánica y facilitar la expresión «afrutada» del vino sin aportar demasiados aromas de torrefacción. El principal interés de la madera no tostada reside en su mayor liberación de taninos elágicos hidrolizables (vescalagina, castalagina y accesoriamente roburinas). Estos compuestos fenólicos son interesantes para acelerar los procesos de estabilización oxidativa de la materia colorante de los vinos tintos por oxidación acoplada; facilitan la peroxidación del alcohol del vino y la aparición de etanal, que acelera la co-pigmentación entre taninos de la uva y antocianos a fin de obtener un color más intenso y estable. Estos taninos, directamente sin oxidación e indirectamente en su forma oxidada, también atrapan y oxidan el exceso de compuestos azufrados volátiles responsables de olores de reducción desagradables o que enmascaran el carácter «afrutado» del vino. Utilizados en combinación con aeración

o micro-oxigenación, estas reacciones de los taninos elágicos se intensifican notablemente.

No obstante, es necesario recordar que los taninos elágicos de la madera tienen un gusto relativamente amargo, fácilmente detectado si el vino tratado no presenta una estructura polifenólica intrínseca suficiente. Por otro lado, a veces la madera no tostada puede contener cantidades excesivas de *trans* 2-nonenal, responsable de los desagradables olores de «plancha» y «madera vegetal» que sólo el tostado permite eliminar (Chatonnet y Dubourdieu, 1996). Más tarde, la oxidación acoplada favorece la evolución del color y la destrucción de los compuestos azufrados no deseables (Figura 21), pero esta acción no es específica de los tioles no deseables. También existen compuestos azufrados muy interesantes en el plano organoléptico, responsables de gran parte del carácter «afrutado» de los vinos tintos jóvenes, y que conviene proteger tanto como sea posible. El 3-mercaptop-hexanol-1 es una de estas moléculas (Blanchard, 2000). La combinación de oxígeno disuelto y de taninos elágicos con un sulfitado reducido produce una rápida desaparición de este compuesto y, por tanto, una disminución del carácter «afrutado», resultado contrario al objetivo buscado (Figura 22).

Figura 21
Evolución del contenido de metanetiol en solución modelo con o sin oxígeno y con o sin presencia de taninos elágicos de roble (5 mg/l)

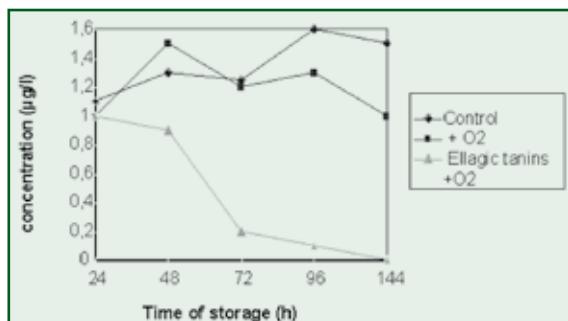
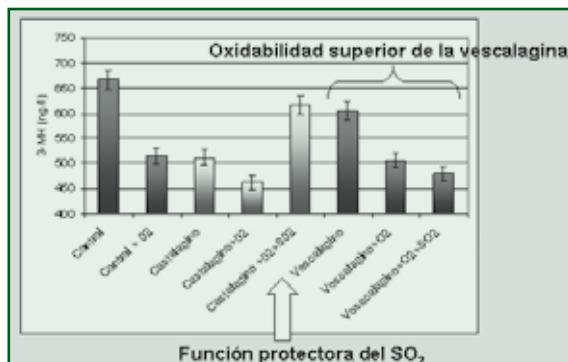


Figura 22
Influencia de la presencia de taninos elágicos (vescalagina y castalagina) en presencia de oxígeno disuelto y de dióxido de azufre, sobre la evolución del contenido de 3-mercaptop-hexanol-1 de un vino tinto



Así pues, hay que ser prudente con la pareja taninos de roble (virutas no tostadas)/oxígeno para evitar desarrollos no deseados e irreversibles. Vale más ir poco a poco que intentar obtener demasiado rápidamente un resultado fácil.

Por otro lado, las virutas no tostadas deben estar perfectamente deshidratadas (< 7%) y desinfectadas en profundidad (temperatura 105°C) para evitar su contaminación por hongos no deseados capaces de biosintetizar sustancias organolépticamente desagradables como los cloroanisoles o la geosmina.

5. Conclusiones

La utilización de sistemas alternativos a la crianza tradicional en barricas de madera de roble constituye un nuevo campo de evolución de la enología. La diversidad de productos y de combinaciones imaginables permite obtener resultados interesantes tanto en el plano técnico como en el organoléptico.

Ningún producto o tipo de producto constituye una solución ideal. A menudo, es una combinación de maderas de orígenes botánicos y con intensidades de tostado diferentes, empleadas a veces en distintas etapas de la vinificación o de la crianza, la que permite obtener los resultados más interesantes. También es posible combinar la exuberancia aromática natural de ciertos orígenes con la complejidad que comunica un buen nivel de tostado y la potencia tánica de la madera poco o nada tostada, para producir una combinación perfectamente exitosa.

Sin embargo, la facilidad de uso y las ventajas económicas no deberían prevalecer sobre la razón. La crianza en barrica tiene la ventaja de ser una práctica auto-limitante al ser compleja y costosa; la moda de los vinos jóvenes maderados en barricas ha desaparecido con rapidez, pues los resultados eran malos y los costes prohibitivos. Éste no es el caso de las soluciones alternativas. Así, no sería bueno que su facilidad y flexibilidad de empleo produjeran una banalización del «gusto maderado fácil» y, a su vez, una saturación del consumidor, quien no tardaría en rechazar pura y simplemente todos los vinos de carácter «maderado», incluidos los más nobles criados en toneles. Es pues indispensable que la normativa de etiquetado permita al consumidor distinguir inmediatamente los vinos realmente criados en madera de los obtenidos con ayuda de procedimientos alternativos, evitando engaños y respetando el trabajo de los productores que hayan decidido utilizar una técnica mucho más compleja y costosa.

En definitiva, los sistemas alternativos basados en madera de roble deben utilizarse para algo más que para aportar un simple carácter «maderado, tostado» demasiado evidente. Para obtener este resultado, la utilización de extractos líquidos sería más eficaz y eco-

nómica.... Por otro lado, ¿será ésta la próxima etapa de la «evolución» de la práctica enológica? La madera utilizada de manera inteligente y respetando todas sus propiedades es un aliado indefectible de la calidad del

vino, más allá de su evidente aportación aromática. Los enólogos deben pues comprender cómo mejorar su utilización para sacarle el mayor partido, en aras únicamente de la calidad y de la originalidad del vino.



Bibliografía

- BLANCHARD L., 2000**, Recherche sur la contribution de certains thiols volatils à l'arôme des vins rouges. Etude de leur genèse et de leur stabilité. *Thèse Université de Bordeaux II, N°773*.
- BOIDRON J.N., CHATONNET P. et PONS M., 1988**, Influence du bois de chêne sur certaines substances odorantes des vins. *Conn. Vigne et Vin*, 22, 275-294.
- CHATONNET P., 1991**, Incidence du bois de chêne sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins – *Applications technologiques Thèse DERUB Université de Bordeaux II N°2*.
- CHATONNET P., BOIDRON J.N. y DUBOURDIEU D., 1994**, Evolution de certains composés volatils du bois de chêne au cours de son séchage – *Premiers résultats, J. Int. Sc. Vigne et Vin* 28, 4, 359-380.
- CHATONNET P. y BOIDRON J.N., 1989**, Influence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique 1^e Partie: Définition des paramètres thermiques de la chauffe des fûts en tonnellerie, *Conn. Vigne et Vin*, 23 1-11.
- CHATONNET P., BOIDRON J.N. y PONS M., 1989**, Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 2^e partie: Evolution de certains composés en fonction de l'intensité de brûlage, *Conn. Vigne et Vin*, 23 4 223-250.
- CHATONNET P., BOIDRON J.N. y DUBOURDIEU D., 1992**, Incidence des conditions de fermentations et d'élevage des vins blancs secs en barriques sur leur composition en substances cédées par le bois de chêne. *Sc. Alim.* 12 665-680.
- CHATONNET P., BOIDRON y J.N. DUBOURDIEU D., 1993**. Maîtrise de la chauffe de brûlage en tonnellerie: Application à l'élevage des vins en barriques. *Rev. Fr. Oenol.* 144 41-54.
- CHATONNET P., DUBOURDIEU D., 1996**. Odeur de « planche » dans le bois de chêne: les responsables identifiés. *Rev. Oenol.* 82, 17-19.
- CUTZACH I., CHATONNET P., HENRRY R., DUBOURDIEU D., 1997**. Identification of volatile compounds with a « *toasty* » aroma in heated oak wood in barrel making. *J. Agric. Food Chem.* 45 2217-2224.
- GUIMBERTEAU G., 1997**. Copeaux: la dépénalisation? *L'Amateur de Bordeaux*, 57, 34-36.
- RENOUIL Y., TRAVERSAY P., 1962**, Dictionnaire du vin. Féred (ed.), Burdeos, 413.
- SINGLETON V.L y DRAPER D.E., 1961**. Amer. *J. Enol. Vitic.* 12 152.
- SINGLETON V.L., SULLIVAN A.P., KRAMER C.. 1971**. Amer. *J. Enol. Vitic.* 22 161.
- SINGLETON V.L., 1974**. The Chemistry of Winemaking A.D. Webb (ed.) ACS (pub.) Washington.
- TOMINAGA T., BLANCHARD L., DARRIET P., DUBOURDIEU D., 2000**. A powerful aromatic volatile thiol, 2-furanmethanethiol, exhibiting roasted coffee aroma in wines made from several *Vitis vinifera* grape varieties. *J. Agric. Food Chem.* 46 5 1799-1802.

¿QUÉ SON LOS ENCUENTROS ENOLÓGICOS?

Los Encuentros Enológicos de La Fundación para la Cultura del Vino son una serie de congresos abiertos, con vocación informativa, pedagógica y de divulgación para conocer en profundidad los temas de mayor actualidad e interés para el sector vitivinícola. Cada edición está dedicada a tratar en profundidad un tema concreto solicitado por los propios asistentes en los congresos anteriores.

Está dirigido a profesionales técnicos del mundo del vino: viticultores, responsables de viñedo, enólogos, directores técnicos de bodega, profesionales independientes, consejos reguladores, asociaciones profesionales, industrias afines, responsables de formación de centros de estudios vitivinícolas, alumnos de distintas materias de viticultura y enología...

Las exposiciones, desarrolladas por ponentes de reconocido prestigio en cada uno de sus ámbitos, van seguidas de un debate abierto que dará cabida a un intercambio de ideas y opiniones entre profesionales, tanto oradores como oyentes, las cuales permitirán llegar a una síntesis de conclusiones que aporten valor al sector en su conjunto.

