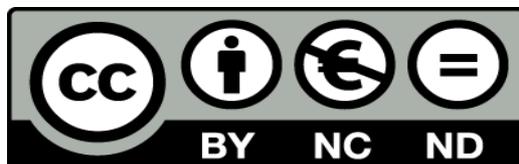




UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TESIS DOCTORAL

Título
Nuevos orígenes de la madera de roble para la crianza de vinos tintos de la D.O.Ca Rioja
Autor/es
M^a Sonia Ojeda García
Director/es
Juana Martínez García
Facultad
Titulación
Departamento
Agricultura y Alimentación
Curso Académico
2011-2012



Nuevos orígenes de la madera de roble para la crianza de vinos tintos de la D.

O.Ca Rioja, tesis doctoral

de M^a Sonia Ojeda García, dirigida por Juana Martínez García (publicada por la Universidad de La Rioja), se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported. Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

- © El autor
- © Universidad de La Rioja, Servicio de Publicaciones, 2013
publicaciones.unirioja.es
E-mail: publicaciones@unirioja.es

UNIVERSIDAD DE LA RIOJA
DEPARTAMENTO DE AGRICULTURA Y ALIMENTACIÓN

**NUEVOS ORIGENES DE LA MADERA DE ROBLE PARA LA
CRIANZA DE VINOS TINTOS DE LA D.O.Ca. RIOJA**

TESIS DOCTORAL

SONIA OJEDA GARCÍA

LOGROÑO, MAYO 2012

Dña. JUANA MARTINEZ GARCIA, Investigadora del Servicio de Investigación y Desarrollo Tecnológico Agroalimentario del Gobierno de La Rioja, adscrita al Instituto de Ciencias de la Vid y del Vino,

CERTIFICA:

Que la presente memoria titulada: “**Nuevos orígenes de la madera de roble para la crianza de vinos de la D.O.Ca. Rioja**”, ha sido realizada bajo su dirección por **Dña. SONIA OJEDA GARCIA**, en el Centro de Investigación y Desarrollo Agrario de La Rioja, y reúne las condiciones exigidas para optar al grado de Doctor por la Universidad de La Rioja.

Logroño, 25 de Mayo de 2012

Juana Martínez García

Este trabajo ha sido realizado teniendo como base el Proyecto de Investigación “**Estudio de la potencialidad enológica de nuevos orígenes de la madera de roble para la crianza de vinos de calidad**”, financiado por la Consejería de Agricultura, Ganadería y Medio Ambiente del Gobierno de La Rioja durante los años 2006-2009. También se ha contado con una beca predoctoral INIA desde 2005 hasta 2009 sobre “**Factores de calidad en la crianza de los vinos en barrica**”. El trabajo se ha llevado a cabo en la Sección de Viticultura y Enología del Servicio de Investigación y Desarrollo Tecnológico Agroalimentario de la Consejería de Agricultura, Ganadería y Medio Ambiente del Gobierno de La Rioja

***A Diego y Richar,
A mis padres y a mi hermana***

AGRADECIMIENTOS

Cuando he pensado en escribir los agradecimientos a todos los que de una forma u otra han contribuido a la realización de este trabajo no he podido evitar recordar mi primer día de trabajo en el CIDA. En aquel momento no imaginaba que esos años que allí pasé iban a ser tan importantes en mi formación, tanto profesional y académica como personal.

Por ello, en primer lugar quiero agradecer a mi directora de Tesis, la Dra. Juana Martínez, la oportunidad que me brindó y la confianza que depositó en mi a la hora de realizar este trabajo. Han sido años de mucho trabajo, y sin su apoyo y orientación nada de esto habría sido posible.

Quiero igualmente agradecer, a mi compañera de fatigas y también amiga Pilar Rubio, por los ánimos y ayuda constante a lo largo de todos estos años. Ha sido un placer trabajar contigo.

No quisiera olvidar en mi reconocimiento a todos los compañeros de la Sección de Viticultura y Enología del CIDA que han hecho posible de una manera u otra este trabajo. A Pilar Santamaría y Ana Rosa por su ayuda desinteresada, especialmente en los últimos momentos de la redacción de la Tesis. A Enrique y Rosa por haber confiado en mi a la hora de realizar este trabajo, y a Sergio por su apoyo en los momentos claves. A los compañeros de la bodega, los “Antonios”, con los que tantos ratos he pasado, así como a todo el personal del laboratorio, Laura, Patri, Araceli, Isabel, Beatriz...

También quiero agradecer al INIA por la financiación de la beca que hizo posible la realización de esta tesis doctoral.

Mi especial agradecimiento a mi familia, en particular a mis padres y hermana, porque sin ellos nunca hubiera llegado donde estoy. A Richar, por estar siempre conmigo, en los buenos y malos momentos vividos durante el desarrollo de esta tesis, confiar en mi y animarme cuando me venía abajo. Y a mi hijo Diego, el motor de mi vida y al que en tantos momentos he privado de mi compañía para realizar esta tesis.

Por último, quiero dedicar con gran orgullo este trabajo a todas las personas que lo hicieron posible y en especial a mi abuelo Teodoro, que me transmitió su sabiduría, amor y vivencias sobre el mundo de la viña y del vino.

1.- INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.- LA SITUACION VITIVINÍCOLA.....	3
1.1.1.- La vitivinicultura a nivel mundial y situación en España	3
1.1.2.- Importancia de la vitivinicultura en la Denominación de Origen Calificada Rioja	3
1.1.3.- La Denominación de Origen Calificada Rioja.....	6
1.2.- LA BARRICA DE MADERA DE ROBLE.....	8
1.2.1.- Historia y situación actual de la barrica de roble	8
1.2.2.- Especies de roble y orígenes geográficos de las maderas utilizadas para la fabricación de barricas	11
1.2.2.1.- Las maderas tradicionales: roble americano y roble francés ...	11
1.2.2.2.- Las maderas de nuevos orígenes: roble español y roble húngaro	12
1.2.3.- Características físico-mecánicas de la madera de roble.....	14
1.2.3.1.- Estructura de la madera de roble.....	14
1.2.3.2.- Propiedades físicas de la madera de roble.....	17
1.2.3.3.- Composición química de la madera de roble.....	19
1.2.4.- Fabricación de la barrica	23
1.2.4.1.- Selección de los árboles y corte de la madera.....	23
1.2.4.2.- Secado de la madera	24
1.2.4.3.- Curvado y tostado de la madera.....	25
1.2.4.4.- Acabado de la barrica.....	26
1.3.- MODIFICACIONES EN EL VINO DURANTE LA CRIANZA.....	27
1.3.1.- Crianza en barrica	27
1.3.1.1.- Modificaciones del color	29
1.3.1.2.- Modificaciones gustativas.....	32
1.3.1.3.- Modificaciones aromáticas	34
1.3.1.4.- Riesgos que pueden tener lugar durante la crianza.....	36
1.3.2.- Envejecimiento en botella	37
1.3.2.1.- Etapas de la evolución en botella	38
1.3.2.2.- Fenómenos producidos durante el envejecimiento en botella..	39
1.3.2.3.- Factores que intervienen en la crianza en botella.....	41

1.3.2.4.- Riesgos que pueden producirse durante el envejecimiento en botella.....	42
2.- OBJETIVOS	45
3.- MATERIALES Y MÉTODOS	49
3.1.- MATERIALES: VINO Y BARRICAS EMPLEADAS EN EL ENSAYO	51
3.1.1.- Características del vino inicial	51
3.1.2.- Características de las barricas.....	52
3.2.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DEL ENSAYO	53
3.3.- METODOLOGÍA ANALÍTICA.....	54
3.3.1.- Análisis físico-químicos	54
3.3.1.1.- Parámetros clásicos o generales.....	54
3.3.1.2.- Parámetros de color y compuestos fenólicos	58
3.3.1.3.- Compuestos volátiles aportados por la madera	66
3.3.1.4.- Polifenoles de bajo peso molecular	67
3.3.2.- Análisis organoléptico.....	69
3.3.3.- Tratamiento estadístico	69
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	73
4.1.- CRIANZA EN BARRICA	75
4.1.1.- Parámetros generales del vino.....	75
4.1.1.1.- Influencia el origen de la madera de roble	75
4.1.1.2.- Evolución durante dos años de crianza en barrica	78
4.1.1.3.- Estudio estadístico de los resultados mediante análisis multivariante	81
4.1.2.- Parámetros cromáticos del vino	83
4.1.2.1.- Influencia el origen de la madera de roble	83
4.1.2.2.- Evolución durante dos años de crianza en barrica	89
4.1.2.3.- Estudio estadístico de los resultados mediante análisis multivariante	99
4.1.3.- Compuestos volátiles aportados por la madera de roble.....	101

4.1.3.1.- Aldehídos furánicos y benzóicos y derivados	101
4.1.3.1.1.- Influencia del origen de la madera de roble.....	101
4.1.3.1.2.- Evolución durante dos años de crianza en barrica ...	105
4.1.3.2.- Lactonas.....	108
4.1.3.2.1.- Influencia del origen de la madera de roble.....	108
4.1.3.2.2.- Evolución durante dos años de crianza en barrica ...	112
4.1.3.3.- Fenoles volátiles.....	114
4.1.3.3.1.- Influencia del origen de la madera de roble.....	114
4.1.3.3.2.- Evolución durante dos años de crianza en barrica ...	120
4.1.3.4.- Estudio estadístico de los resultados mediante análisis multivariante	125
4.1.4.- Polifenoles de bajo peso molecular.....	127
4.1.4.1.- Ácidos fenólicos	127
4.1.4.1.1.- Influencia del origen de la madera de roble.....	127
4.1.4.1.2.- Evolución durante dos años de crianza en barrica ...	132
4.1.4.2.- Flavonoides y estilbenos	139
4.1.4.2.1.- Influencia del origen de la madera de roble.....	139
4.1.4.2.2.- Evolución durante dos años de crianza en barrica ...	143
4.1.4.3.- Estudio estadístico de los resultados mediante análisis multivariante	146
4.1.5.- Análisis sensorial	
4.1.5.1.- Influencia del origen de la madera de roble	148
4.1.5.1.1.- Vinos con 6 meses de crianza en barrica.....	148
4.1.5.1.2.- Vinos con 12 meses de crianza en barrica	152
4.1.5.1.3.- Vinos con 18 meses de crianza en barrica.....	154
4.1.5.1.4.- Vinos con 24 meses de crianza en barrica.....	156
4.1.5.2.- Evolución durante dos años de crianza en barrica	158
4.2.- ENVEJECIMIENTO EN BOTELLA.....	161
4.2.1.- Parámetros generales y de color del vino.....	161
4.2.1.1.- Influencia del origen de la madera de roble y evolución en botella.....	161
4.2.1.2.- Evolución durante un año de crianza en botella	165
4.2.1.3.- Estudio estadístico de los resultados mediante análisis multivariante	173
4.2.2.- Compuestos volátiles aportados por la madera de roble	176

4.2.2.1.- Influencia del origen de la madera de roble y evolución en botella.....	176
4.2.2.2.- Evolución durante un año de crianza en botella	180
4.2.2.3.- Estudio estadístico de los resultados mediante análisis multivariante	189
4.2.3.- Polifenoles de bajo peso molecular.....	191
4.2.3.1.- Influencia del origen de la madera de roble y evolución en botella.....	191
4.2.3.2.- Evolución durante un año de crianza en botella	194
4.2.3.3.- Estudio estadístico de los resultados mediante análisis multivariante	203
4.2.4.- Análisis sensorial.....	205
4.2.4.1.- Vinos con 6 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella.....	205
4.2.4.2.- Vinos con 12 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella.....	210
4.2.4.3.- Vinos con 18 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella.....	213
4.2.4.4.- Vinos con 24 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella.....	217
5.- CONCLUSIONES	223
6.- BIBLIOGRAFÍA	229

1.- INTRODUCCIÓN

1.1.- LA SITUACIÓN VITIVINÍCOLA

1.1.1.- La vitivinicultura a nivel mundial y situación en España

La superficie vitivinícola mundial ocupaba unas 7.495.000 ha en el año 2011, con una disminución del 1,2% con respecto al año anterior. España es el país con mayor superficie vitícola del mundo, seguida por Francia e Italia, y cuenta con 1.032.000 ha, lo que supone el 13,8% de la superficie vitícola mundial (OIV, 2012). En cuanto a producción de uva, España ocupa el quinto puesto, con un 8,8% de la producción mundial, siendo Italia el mayor productor con un 11,6% (OIV, 2011).

La producción mundial de vino en el año 2011 fue de 265,7 millones de hectolitros, aumentando con respecto al año anterior. España se sitúa en el tercer lugar en cuanto a producción mundial de vino con 34 millones de hectolitros, siendo Francia e Italia, por este orden, los mayores productores (OIV, 2012).

El consumo mundial de vino en 2011 aumentó ligeramente, situándose en 242 millones de hectolitros, frente a los 240 del año anterior. España se posicionó en séptimo lugar, siendo Francia y Estados Unidos los mayores consumidores. En cuanto a exportaciones de vino, España se encuentra en segundo lugar, detrás de Italia, que es el mayor exportador, mientras que los principales importadores son Alemania y Reino Unido (OIV, 2012).

El sector vitivinícola español está regulado a nivel nacional por la Ley 24/2003 de 10 de julio de la Viña y del Vino (BOE de 11 de julio), y por el Reglamento (CE) 479/2008 del 29 de abril de 2008 por el que se establece la organización común del mercado vitivinícola, y que se aplica desde el 1 de agosto de 2008 (Diario Oficial L 148/1 de 6/6/2008).

1.1.2.- Importancia de la vitivinicultura en la Denominación de Origen Calificada Rioja

En la última década la superficie de viñedo se incrementó en la D.O.Ca. Rioja en unas 9.000 ha, situándose en las 62.143 ha actuales, de las cuales 58.375 ha son de variedades tintas y 3.768 ha son de variedades blancas (Consejo Regulador de la D.O.Ca.Rioja, 2012). Un dato significativo es que desde el año 1983 la superficie de

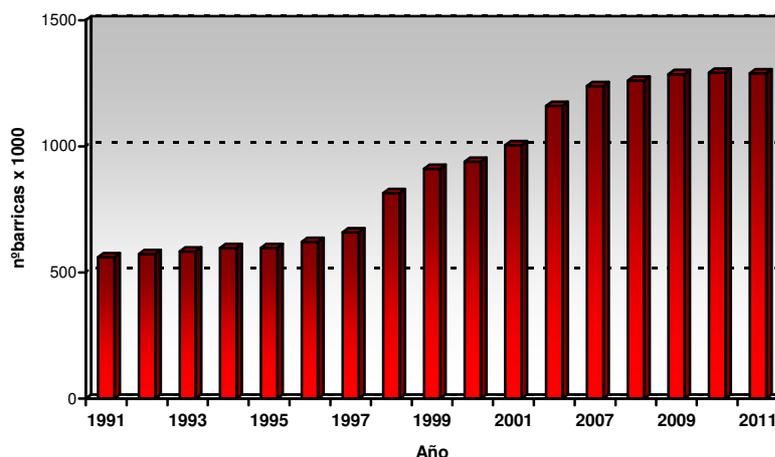
Introducción

variedades tintas se ha duplicado, manifestando una clara tendencia a la concentración de la producción de este tipo de variedades, y entre ellas preferentemente el Tempranillo, con un 81% de la superficie de viñedo de la D.O.Ca. Rioja (Consejo Regulador de la D.O.Ca.Rioja, 2012).

En los últimos años se aprecia una tendencia al aumento de la elaboración de vinos tintos, y un descenso de blancos y rosados. De tal manera, que desde 2004 la situación se puede considerar estabilizada, y se caracteriza por la elaboración de un 90% de vino tinto, un 4% de rosado y un 6% de blanco (Barco, 2008).

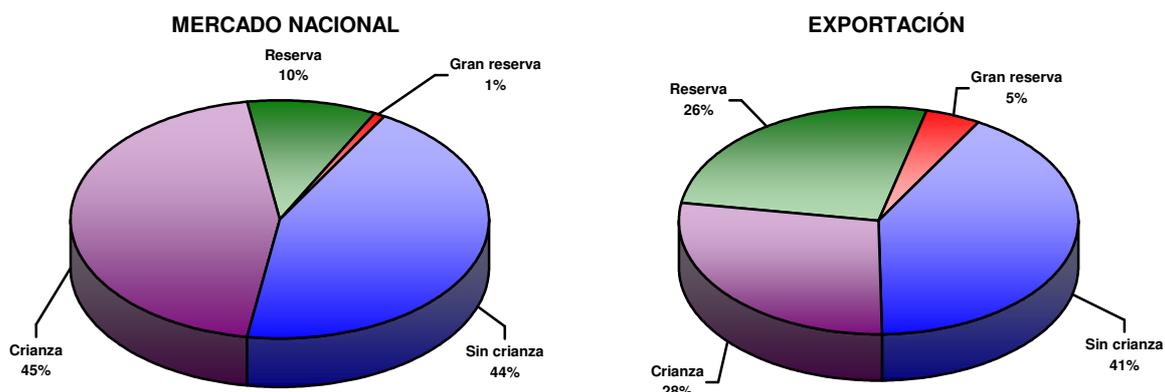
Otra tendencia observada, teniendo en cuenta los tipos de elaboradores, es el descenso de los cosecheros para aumentar el número de criadores. En el período 1983-2007 los cosecheros redujeron a la mitad el volumen elaborado, suponiendo el 5,8% de la elaboración total, las cooperativas se mantienen en torno al 30% y las bodegas de crianza han duplicado su participación, transformando el 62% de la producción. Esta pérdida de protagonismo de los cosecheros viene dada por dos causas, el cese de la actividad de muchos de ellos, y el cambio de muchos otros hacia la producción de vinos de crianza. De esta forma, se puede apreciar la importancia que ha adquirido en los últimos años la crianza del vino ya que el número de bodegas de crianza ha ascendido de 141 en 1993 a 382 en 2011, mientras que las existencias de vino criado lo han hecho de 130 millones de litros en 1993 a 281 millones en 2011. Por otra parte, como se puede observar en la Figura 1, el parque de barricas también ha aumentado más del 50% en los últimos años contando con 1.290.226 barricas de 225 litros a fecha 31 de diciembre de 2011, lo que supone un descenso de 2.035 respecto al año anterior. Esto parece indicar que puede estar cambiando la tendencia en cuanto al parque de barricas, ya que es la primera vez en años que su número desciende con respecto al año anterior (Consejo Regulador de la D.O.Ca.Rioja, 2012).

Figura 1. Evolución del parque de barricas en la D.O.Ca. Rioja



En cuanto a la comercialización, desde el año 1980, las ventas de vino de Rioja han crecido con una tasa anual de variación del 4,1%, es decir, de vender apenas 100 millones de litros entonces, se han superado los 268 en 2011. En cuanto al destino de las ventas, también ha habido un cambio significativo, ya que en 1990 el 75% del vino se dirigía al mercado interior y ahora esta proporción se reduce hasta el 66%, lo que corrobora la estrategia de internacionalización del mercado de Rioja que se está aplicando en la Denominación. Otro cambio sustancial es el principal destino de las exportaciones, que ha pasado en los últimos años de Alemania al Reino Unido, pero sobre todo, cabe destacar el espectacular aumento protagonizado por China, que se ha colocado en el 10º puesto del ranking de exportaciones de Rioja con el mayor precio medio de venta. También, en Estados Unidos ha crecido considerablemente la exportación de Rioja, colocándose en el tercer puesto. En cuanto al tipo de vino comercializado, según datos del Consejo Regulador de la D.O.Ca. Rioja, en el año 2011 se vendieron 268.905.537 litros, de los cuales un 43% fueron de vino sin crianza, un 39% de vino de crianza, un 16% de reserva y un 2% de gran reserva. En la Figura 2 se representa la comercialización de vinos de la D.O.Ca. Rioja en 2011 por categorías en el mercado interior y exterior. De estos datos se desprende que se vende más vino con crianza que sin ella, y por lo tanto se aprecia la importancia de este proceso en la Denominación de Origen Calificada Rioja (Consejo Regulador de la D.O.Ca.Rioja, 2012).

Figura 2. Comercialización de vino por categorías en la D.O.Ca. Rioja durante el año 2011



1.1.3.- La Denominación de Origen Calificada Rioja

El 9 de junio de 1925 se dictó la Real Orden de creación de la “Denominación de Origen Calificada Rioja”, se trataba de un texto vago sin apenas concreciones normativas. Por ello, un año más tarde, el 22 de octubre de 1926 se firmó un Real Decreto por el que se creó el “Consejo Regulador de la Denominación de Origen Rioja”, que tenía por objetivos fundamentales delimitar geográficamente la Denominación de Origen vinícola Rioja y elaborar un Reglamento. Pero este organismo no fue reconocido hasta el año 1953 con la aprobación de un Reglamento para tal fin. El 20 de noviembre de 1970 se aprobó el Reglamento de la Denominación de Origen y de su Consejo Regulador, el cual dejó claras las competencias de este órgano. A partir de ese momento, en los años setenta y ochenta, se produjeron grandes cambios en el sector, construyéndose bodegas nuevas, incrementándose los precios y aumentando las ventas de vino. En 1991 a la D.O. Rioja se le concedió la categoría de “Calificada” mediante la Orden Ministerial del 3 de abril de 1991, siendo la primera Denominación en España que ostentaba ese calificativo. En la última década se han producido grandes cambios, al crearse en 2003 la Organización Interprofesional del Vino de Rioja, asumiendo la Interprofesional la gestión y el Consejo Regulador las labores de control y sanción. Actualmente el Reglamento de la Denominación de Origen Calificada Rioja y de su Consejo Regulador se rige por la Orden APA/3465/2004 de 20 de octubre (Alonso, 2009).

La región vitivinícola de Rioja es una zona privilegiada para el cultivo de la vid. Está situada a ambos márgenes del Río Ebro, limitando al norte con la Sierra de Cantabria y al sur con la Sierra de La Demanda. La superficie amparada por la D.O. Ca. Rioja actualmente

es de 62.143 hectáreas distribuidas en tres Comunidades Autónomas: La Rioja (42.221 ha), Álava (13.300 ha) y Navarra (6.622 ha). (Figura 3)

Figura 3. Mapa de la Denominación de Origen Calificada Rioja



Las variedades de vid autorizadas en la D.O.C.a. Rioja son las siguientes: Tempranillo, Garnacha tinta, Graciano, Mazuelo y Maturana tinta, entre las tintas y Viura, Malvasía, Garnacha blanca, Chardonnay, Sauvignon blanc, Verdejo, Maturana blanca, Tempranillo blanco y Turruntés, entre las blancas. De todas ellas, las variedades de cultivo mayoritario son Tempranillo entre las tintas y Viura entre las blancas.

Los tipos de vinos protegidos en la D.O.C.a. Rioja son los siguientes:

- **Vinos tintos:** los vinos elaborados con uva desgranada deberán llevar como mínimo un 95% de uva tinta de las variedades autorizadas, mientras que en los vinos elaborados con uva entera será del 85%.
- **Vinos rosados:** elaborados con un mínimo del 25% de uva de las variedades tintas autorizadas.
- **Vinos blancos:** elaborados exclusivamente con las variedades blancas autorizadas. Se debe tener en cuenta que cuando se empleen uvas de las variedades Chardonnay, Sauvignon blanc y Verdejo, no podrán ser predominantes en el producto final.

Introducción

Los tipos de vinos acogidos en la D.O.Ca. Rioja en función del proceso de envejecimiento seguido son los siguientes:

- **Vinos jóvenes**: vinos en su primer ó segundo año que no han pasado por bodega.
- **Vinos de “Crianza”**: vinos en su tercer año que han pasado como mínimo un año en bodega y algunos meses en botella. En vinos blancos el período mínimo de envejecimiento en bodega es de seis meses.
- **Vinos de “Reserva”**: vinos envejecidos durante un período mínimo de tres años, de los cuales uno como mínimo será de crianza en bodega, completando el resto del período en botella. En vinos blancos el período de envejecimiento es de dos años, de los cuales como mínimo seis meses en botella.
- **Vinos de “Gran Reserva”**: vinos que han permanecido como mínimo dos años en bodega y tres en botella. En vinos blancos el período de envejecimiento es de cuatro años, de los cuales seis meses como mínimo deben ser en bodega.

Según el Reglamento de la D.O.Ca. Rioja podrán utilizar las indicaciones “Reserva” y “Gran Reserva” solamente los vinos de añadas concretas que hayan adquirido una armonía en el conjunto de sus cualidades organolépticas.

1.2.- LA BARRICA DE MADERA DE ROBLE

1.2.1.- Historia y situación actual de la bodega de roble

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 que existe sobre este tema data del III Milenio a.C. en Mesopotamia, donde no existían viñas y el vino era producto de lujo que se importaba de las montañas, es decir, de la zona norte-noroeste (Siria y Armenia), considerada área originaria de la vid. El vino viajaba en ánforas de barro cocido de 10 litros de capacidad (Hidalgo, 2003).

Posteriormente, los mercaderes fenicios comercializaron el vino por toda la cuenca del Mediterráneo, evolucionando los recipientes vinarios hacia volúmenes más pequeños, para que fueran manejables por una o dos personas, y contruidos con materiales resistentes a los frecuentes golpes y caídas que sufrían en su manipulación y su transporte, ya fuera en barco, caballerías o carretas. Por ello, la evolución de los envases de transporte pasó desde la tinaja de barro y las ánforas, hasta los recipientes que solucionaron el

problema de fragilidad, como fueron los pellejos u odres para vino, fabricados en cuero, que aunque presentaban resistencia en el transporte, aportaban olores y sabores extraños al vino (Hidalgo, 2003; Martínez, 2004).

El primer testimonio sobre la utilización del tonel para el transporte de vino data del año 51 a.C., en los Comentarios de Julio César sobre “La Guerra de Las Galias” (Gautier, 2000 y 2003). Durante la época romana y la caída del Imperio Romano, 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 muy abundante en el entorno, de fácil manejo, resistente y poco permeable. Por ello, en esta época aparecieron un gran número de recipientes (barricas, barriles, pipas, toneles...), todos ellos con capacidades comprendidas entre los 200 y los 500 litros (Martínez, 2004).

En España, después de la caída del Imperio Romano, se utilizaron para el transporte del vino recipientes de diferentes maderas (cerezo, castaño, haya y fresno), debido a que el roble empezaba a escasear por las talas frecuentes de robledales con destino a la construcción naval. Otra opción fue importar la madera desde el continente americano, tal como ocurrió en las tonelerías de Jerez, las cuales se surtieron durante años de este roble americano, que llegaba a los puertos próximos como materia prima para la industria naval (Hidalgo, 2003).

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. El roble era abundante en Europa y mecánicamente era 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, ganando 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 (Cadahía et al., 2008; Fernández-Golfín y Cadahía, 1999).

Cabe destacar que, mientras en Inglaterra y España los robledales explotados no se volvieron a reponer por comodidad y porque se empezó a importar roble del continente americano, por su parte Francia, ante las necesidades de roble que precisaba para la construcción naval impulsó una política de cultivo del roble en su territorio. Así, en el año 1661, el ministro francés Colbert reglamentó el cultivo del roble, existiendo actualmente en Francia una superficie de 2,5 millones de hectáreas de robledales en plena producción, gestionadas por L'Office National des Forêts. Por el contrario, en España en la actualidad

Introducción

no existen robledales cultivados, y sí las mismas especies que los robles franceses ó europeos, en individuos aislados de crecimiento espontáneo, y salpicados dentro de los bosques del norte (Hidalgo, 2003).

A partir del siglo XVI se generalizó el uso de madera para el transporte marítimo del vino al Nuevo Mundo, y entonces se observó que los vinos se clarificaban mejor y se conservaban durante más tiempo cuando permanecían en recipientes de madera. Para evitar que se avinagraran, se acabaron poniendo en botella, lo cual dio lugar a la crianza mixta de los vinos (Cadahía et al., 2008; Hidalgo, 2003).

Fue en Burdeos, en 1836 donde se diseñaron las primeras barricas para la crianza de los vinos, que fueron llamadas barricas bordelesas de 225 litros. En España, los pioneros en su introducción en los años 1850-1860, fueron Luciano Murrieta, fundador de Bodegas Marqués de Murrieta en Logroño, y el enólogo francés Jean Pineau, que asesoraba a Marqués de Riscal (Palacios, 1991).

A partir de la década de los noventa y en la actualidad, la barrica ha resurgido de manera importante convirtiéndose en una moda a nivel mundial, después de que a mediados del siglo XX, el uso de recipientes de madera sufriera un notable abandono debido a la proliferación de otros materiales como el cemento y el acero inoxidable (Vivas et al., 1991; Gautier, 2000 y 2003; Singleton, 2000).

Además, la crianza en barrica en los últimos años ha cambiado, sustituyéndose la utilización generalizada de barricas viejas por la crianza en barricas nuevas. Por ello, el sector bodeguero ha invertido en la renovación de barricas para mantener la calidad. La tendencia en España a utilizar barricas nuevas ha ido ligada en parte al aumento del uso de barricas de roble francés, a pesar de que en nuestro país tradicionalmente se han utilizado barricas de roble americano en todas las zonas vinícolas, principalmente por su inferior coste económico. Además, a todo esto se ha unido la reciente autorización en la Unión Europea del uso de fragmentos de madera de roble como alternativa a la crianza en barrica para la elaboración de vinos (Reglamento CEE 1507/2006). Como consecuencia de esta situación, en Francia se ha detectado un desequilibrio entre la madera disponible y el número de barricas fabricadas (Cadahía et al., 2008; Cadahía y Fernández de Simón, 2004; Fernández de Simón y Cadahía, 2007). Este fenómeno ha creado una necesidad de búsqueda de nuevas fuentes de madera de calidad para tonelería, con el propósito de preservar las actuales áreas proveedoras, y por otra parte la búsqueda de nuevas y provechosas aplicaciones para algunas masas forestales hasta ahora no usadas en

tonelería. Por ello, se ha contemplado la utilización de roble español como posible alternativa al francés y americano habitualmente utilizados (Cadahía et al. 2003; Cadahía et al., 2008; Cadahía y Fernández de Simón, 2004; Fernández de Simón y Cadahía, 2007), además de los robles europeos, sobre todo de Hungría, Polonia y Rusia, por tener un coste económico más reducido que el roble francés y además ser de la misma especie que éste. Actualmente, se están desarrollando numerosos estudios sobre nuevas fuentes de madera para crianza del vino, de otras especies diferentes al roble, como son el castaño, cerezo y acacia, con resultados bastante interesantes (Sanz et al., 2010a y b, 2011a y b, 2012).

1.2.2.- Especies de roble y orígenes geográficos de las maderas utilizadas para la fabricación de barricas

1.2.2.1.- Las maderas tradicionales: roble americano y roble francés

Son pocas las especies de árboles cuya madera presenta las características físicas y químicas adecuadas para la fabricación de barricas, siendo los robles los únicos que cumplen los requisitos necesarios.

El género *Quercus*, al cual pertenece el roble, está formado por más de 600 especies. En Europa, el género *Quercus* está representado por 29 especies y 4 subgéneros, de los cuales el subgénero *Quercus Oersted* incluye las dos principales especies utilizadas en tonelería: *Quercus petraea* ó *sessilis* y *Quercus robur* ó *pedunculata*. Estas se encuentran repartidas por todo el continente europeo, aunque es en Francia donde mayor volumen de madera para tonelería se produce (Cadahía et al., 2008; Fernández de Simón y Cadahía, 2007). En España, según el Tercer Inventario Forestal (2002) disponemos de 440.000 ha de estas dos especies de roble, dominando *Quercus petraea* en la zona noreste, y *Quercus robur* en la zona noroeste del país (Hidalgo, 2003).

En América se cultivan del orden de 24 especies de roble, divididas en dos grandes grupos, los “Robles blancos” (subgénero *Quercus Oersted*) y los “Robles rojos”. Únicamente los robles blancos se emplean para la fabricación de barricas. La especie más importante y empleada en tonelería es *Quercus alba* ó también llamado roble blanco verdadero, y se cultiva en la costa este de los Estados Unidos, siendo las principales zonas Missouri, Ohio, Illinois, Tennessee, Oregón, etc... (Cadahía et al., 2008; Fernández de Simón y Cadahía, 2007; Fernández-Golfín y Cadahía, 1999; Hidalgo, 2003; Martínez, 2006).

Introducción

Según Fernández de Simón (2004 y 2007), las especies de roble clásicamente consideradas en la industria tonelera, pertenecen en su mayoría al grupo de los robles blancos, y son *Quercus robur* L. y *Quercus petraea* Liebl. procedentes de los bosques de Francia y del este de Europa, y *Quercus alba* L. de la costa este de los Estados Unidos (Figura 4).

Figura 4. Ejemplares de roble americano *Quercus alba* (A) y de roble francés *Quercus petraea* (B)



1.2.2.2.- Las maderas de nuevos orígenes: roble español y roble húngaro

La utilización de robles alternativos como el español y el húngaro (Figura 5), se ha empezado a plantear como solución a la necesidad de búsqueda de nuevas fuentes de madera de calidad para tonelería, con el propósito de preservar las actuales áreas proveedoras y de la búsqueda de nuevas y provechosas aplicaciones para nuestras áreas forestales.

En España, además de las especies *Quercus petraea* y *Quercus robur*, existe la especie *Quercus pyrenaica* Wild., también conocida como rebollo, que es autóctona de la Península Ibérica. El rebollo, se distribuye por Francia, España, Portugal y Marruecos, pero es en la Península Ibérica donde ocupa extensiones más importantes, en especial en el cuadrante noroccidental, pero sobre todo en la Comunidad de Castilla y León, donde se encuentran el 50% de los pies inventariados. Según el Tercer Inventario Forestal (2002) su masa forestal se evalúa en 1.090.716 ha, más del doble que las correspondientes al conjunto de *Q.petraea* y *Q.robur*. Este dato es engañoso, ya que la madera realmente aprovechable para tonelería en la actualidad es mucho menor, porque la mayoría de los árboles están en terreno salvaje y su madera no es apta para la fabricación de barricas, ya que no cumple los requisitos mecánicos necesarios (diámetro suficiente, fuste recto y ausencia de nudos) (Cadahía et al., 2008; Fernández de Simón, 2004 y 2007).

Desde hace algunos años el Centro de Investigación Forestal (CIFOR-INIA) viene desarrollando diversos estudios sobre las características de las maderas de roble, en especial de roble español (Cadahía et al., 2001a; Cadahía et al., 2003; Fernández de Simón et al., 1996a, 1998 y 2003b). Los primeros resultados obtenidos han mostrado que la madera de roble español *Q.pyrenaica* tiene una calidad enológica similar e intermedia entre la francesa y la americana, de reconocido prestigio en la crianza de vinos (Cadahía y Fernández de Simón, 2004; Fernández de Simón y Cadahía, 2007). Posteriormente, se realizaron ensayos de crianza con vinos de diferentes denominaciones de origen españolas (Ribera de Duero, Navarra, Rioja,...) con barricas de roble español de diferentes especies (*Q.petraea*, *Q.robur* y *Q.pyrenaica*) procedentes del País Vasco en comparación con el roble francés y americano, que confirmaron los resultados favorables observados para el roble español (Cadahía et al., 2008). Igualmente, las últimas experiencias con barricas de roble español (*Q.petraea*) de otras procedencias (Navarra) en vinos de diferentes zonas (Navarra, Rioja,...) han mostrado las posibilidades de estas maderas para su empleo en la crianza de los vinos de calidad (Fernández de Simón y Cadahía, 2007; Martínez et al., 2007).

Por otra parte, en los últimos años los robles de los países del este europeo (Rusia, Hungría, Rumanía, Polonia...) están empezando a utilizarse en el sector tonelero, debido al desequilibrio detectado en Francia entre la madera disponible y el número de barricas fabricadas, así como a los cambios políticos producidos en dichos países. Estos robles tienen un menor coste económico y son de la misma especie que los robles franceses, por lo que pueden ser una fuente interesante de madera para fabricar barricas. Los pocos estudios que existen sobre el roble húngaro, indican que los vinos envejecidos en este tipo de madera presentan características muy diferentes respecto a otros robles, observándose diferencias muy significativas con respecto al vino envejecido en roble americano (del Álamo et al., 2002; Towey, 1997). En composición volátil y características organolépticas, es más parecido al roble francés que al americano o al español (Esteruelas et al., 2005).

Figura 5. Ejemplares de roble húngaro *Quercus robur* (A) y de roble español *Quercus pyrenaica* (B)



Introducción

Aunque las diferentes especies de roble tienen características comunes, hay que tener en cuenta que existe una gran variabilidad entre árboles de la misma especie, del mismo origen e incluso entre árboles que han crecido en el mismo bosque, y que la estructura y composición química de la madera de roble va a venir condicionada por dicha variabilidad, además de los tratamientos silvícolas y las técnicas de procesado de la tonelería (Chatonnet y Dubourdieu, 1998; Fernández - Golfín y Cadahía, 1999; Fernández de Simón et al., 1996 a, b y c; 1998; 1999a ; Feuillat et al., 1999; Mosedale et al., 1999). En la Tabla 1 se muestran las diferencias más importantes entre las cuatro especies de roble estudiados en este trabajo (Fernández de Simón y Cadahía, 2007; Fernández-Golfín y Cadahía, 1999; Hidalgo, 2003; Martínez, 2004 y 2006):

Tabla 1. Características de la madera de roble de diferentes especies

PROPIEDADES	R. Americano (<i>Q. alba</i>)	R. Francés (<i>Q. petraea</i>)	R. Húngaro (<i>Q. robur</i>)	R. Español (<i>Q. pyrenaica</i>)
<i>Densidad</i>	Mayor	Menor	Menor	Menor
<i>Resistencia</i>	Mayor	Menor	Menor	Menor
<i>Porosidad</i>	Baja	Media	Alta	Media-Alta
<i>Permeabilidad</i>	Baja	Media	Alta	Media-Alta
<i>Secado</i>	Lento	Más rápido	Más rápido	Más rápido
<i>Técnica de corte</i>	Aserrado	Hendido	Hendido	Hendido
<i>Grano</i>	Medio-Grueso (2-5 cm.)	Fino-Muy fino (1-2 cm.)	Medio-Grueso (>4 cm.)	Fino-Muy fino (1-2 cm.)
<i>Taninos mayoritarios</i>	Gálicos	Elágicos	Elágicos	Elágicos
<i>Polifenoles totales</i>	Bajo	Medio	Alto	Alto
<i>Elagitaninos</i>	Bajo	Medio	Medio-Alto	Alto
<i>Cis-whiskylactona</i>	Alto	Medio	Bajo	Medio
<i>Eugenol</i>	Alto	Medio	Medio-Bajo	Medio
<i>Vainillina</i>	Alto	Medio-Alto	Medio	Medio

1.2.3.- Características físico - químicas de la madera de roble

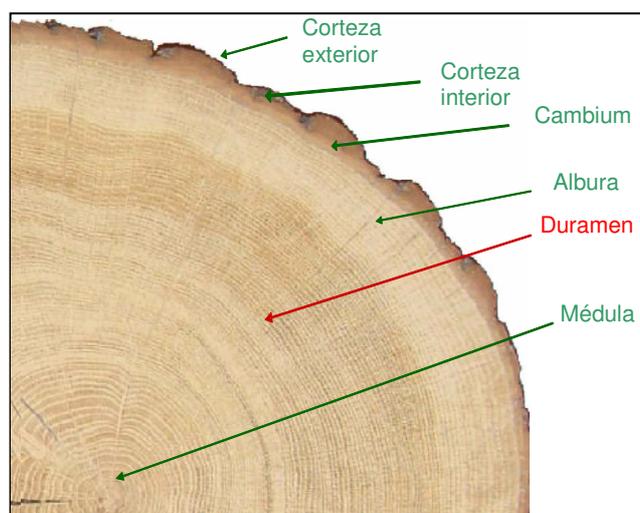
1.2.3.1.- Estructura de la madera de roble

ESTRUCTURA MACROSCÓPICA

La sección transversal de un tronco de roble presenta de fuera hacia dentro una serie de zonas perfectamente diferenciadas (Figura 6), destacando las siguientes estructuras (Hidalgo, 2003):

- Corteza muerta o exterior: protege a la madera de las inclemencias del clima, así como de las agresiones mecánicas.
- Corteza interior ó viva: realiza funciones conductoras de la savia elaborada desde las hojas hacia el resto de la planta.
- Cambium: ocasiona el crecimiento en espesor de la madera, en regiones templadas en primavera y en verano, que es cuando está activa.
- Albura: zona exterior de la madera que contiene células vivas encargadas de la función de conducción de la savia, así como del almacenamiento de las sustancias de reserva.
- Duramen: de color más oscuro y de mayor grosor que la albura, formado por células muertas y cuya función es ser el soporte mecánico del árbol. Esta zona es la que se utiliza para la fabricación de barricas.
- Médula: se sitúa en el centro del tronco, y está formado por un tejido blando alrededor del cual se produce el primer crecimiento en espesor del tallo recién formado.

Figura 6. Corte transversal de un tronco de roble (Autor Juan Tazón. CIFOR-INIA)



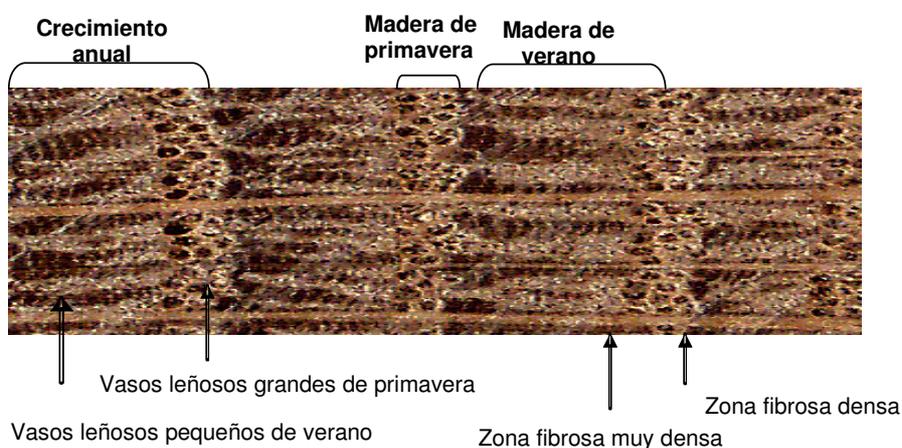
Otros elementos que se observan a simple vista al seccionar el tronco del roble son los anillos de crecimiento (Figura 7), situados de forma concéntrica, los radios leñosos, situados de forma radial, y los posibles nudos de la madera. Los anillos de crecimiento se forman a partir del cambium, y aumentan el espesor del tronco anualmente, formando madera nueva hacia el interior y corteza hacia el exterior. La actividad del cambium se produce solamente cuando las condiciones climáticas son favorables, primavera y verano, correspondiendo cada anillo de crecimiento a un año de vida del árbol. Dentro de cada anillo

Introducción

de crecimiento se distinguen dos zonas diferenciadas, la madera de primavera con gran cantidad de vasos gruesos y paredes celulares delgadas y que es de color más claro, y la madera de verano que es más densa, fibrosa y poco vascularizada con vasos de muy pequeño tamaño y menos numerosos (Fernández de Simón y Cadahía, 2007; Fernández-Golfín y Cadahía, 1999; Hidalgo, 2003; Martínez, 2004).

La velocidad de crecimiento determina la anchura del anillo, que en tonelería es conocida como “grano”, y viene determinada por la especie botánica, la zona geográfica de crecimiento y los tratamientos silvoculturales. Una madera es de grano fino cuando la velocidad de crecimiento es lenta, la anchura del anillo es pequeña, hay mayor proporción de madera de primavera y mayor porosidad. El predominio en los anillos de madera de primavera o de verano va a influir en la calidad físico-mecánica de la madera para tonelería. Aún así, la anchura del anillo es un criterio insuficiente por si mismo para explicar una propiedad tan importante de la madera como es su porosidad, ya que influyen otros factores como son la anchura de la madera de primavera y la frecuencia y el espesor de las tilosas (Fernández de Simón y Cadahía, 2007).

Figura 7. Anillos de crecimiento. Corte transversal de la madera de roble (Autor Juan Tazón. CIFOR-INIA)



Los radios leñosos son unas estructuras que se sitúan en forma de estrella partiendo desde dentro del tronco en sentido radial. Tienen gran influencia en las propiedades físicas y mecánicas de la madera, en especial en su permeabilidad.

Un nudo es la base de una rama que ha sido embebida por la madera del tronco, por adición, año a año, de los sucesivos anillos de crecimiento. La influencia de un nudo en las

propiedades mecánicas de la madera es fundamentalmente debida a la interrupción de la continuidad y cambio en la dirección de las fibras asociado con el nudo. El problema del nudo en la fabricación de la duela viene, por una parte por la pérdida de resistencia mecánica que provoca con el consiguiente riesgo de rotura de la duela en el momento de su curvado, y por otra parte está el hecho de que al tener el nudo una estructura anatómica similar a la de la madera pero en dirección cruzada supone una penetración de líquidos.

ESTRUCTURA MICROSCÓPICA

La madera presenta una estructura tubular orientada en dos sentidos, una principal según el eje del árbol formada por vasos, parénquimas, traqueadas y fibras libriformes, y otra secundaria colocada en sentido radial y perpendicular a las anteriores, agrupándolas en forma de paquetes, denominándose radios leñosos. Cada uno de los elementos tubulares o célula, tiene su pared constituida por tres elementos químicos fundamentales: la celulosa, la lignina y la hemicelulosa (Fernández-Golfín y Cadahía, 1999; Hidalgo, 2003).

Otro elemento importante en la estructura microscópica de la madera son las tílides, que obstruyen parcialmente los vasos en sentido longitudinal. La madera de primavera presenta unas tílides muy anchas y visibles, mientras que la madera de verano tiene menor número de ellas. Entre los diferentes orígenes de roble para tonelería también hay diferencias en función de la cantidad de tílides que posee cada una. Por una parte, los robles europeos presentan tílides poco abundantes y poco espesas con un alto riesgo de fugas. Por ello, en los robles europeos se cortan las duelas por hendido, ya que de esta forma presentan una superficie de contacto con el vino paralela a los radios medulares, que disminuye el riesgo de fugas. Por otra parte, el roble americano presenta muchas tílides y muy espesas, lo que hace que sea poco permeable al líquido y el riesgo de fugas sea mínimo. Por esta razón, el roble americano se corta por aserrado (Zamora, 2003a).

1.2.3.2.- Propiedades físicas de la madera de roble

Las propiedades físicas de la madera de roble de interés en enología y tonelería son las siguientes (Fernández-Golfín y Cadahía, 1999; Hidalgo, 2003; Martínez, 2004):

- Color: el color de la madera se debe fundamentalmente a las sustancias que la impregnan, variando según la especie, la edad y las condiciones de crecimiento, siendo por lo general más oscuro el duramen y más clara la albura. El color puede variar con el tiempo, debido a la oxidación en presencia de la luz de algunas sustancias.

Introducción

- Estructura, textura y grano: aspectos dependientes de la ordenación o distribución de los elementos anatómicos de la madera. La estructura y el grano ya se han definido anteriormente, mientras que la textura es la relación que existe dentro del anillo de crecimiento entre la anchura de la zona de verano y la anchura total del anillo.
- Densidad: se define como la masa por unidad de volumen a un contenido de humedad dado. Está muy relacionada con la porosidad y la permeabilidad. Cada especie se caracteriza por poseer una densidad diferente, si bien puede variar en cierta medida en función de la posición dentro del árbol, condiciones de crecimiento, edad, etc...
- Porosidad: se define como el volumen de huecos que existen en un volumen aparente unitario de madera seca. La madera de roble posee una porosidad aproximada de 0,5 clasificándose entonces como porosa, siendo bastante permeable en sentido longitudinal y menos o poco en sentido radial y tangencial. La porosidad de una madera por si sola no explica la aptitud enológica de la misma.
- Permeabilidad: este aspecto responde a la facilidad de un material de dejarse atravesar por un fluido. La permeabilidad longitudinal frente a los líquidos es entre 20 y 500 veces superior a la transversal. Por ello, en enología la permeabilidad que interesa es la transversal, ya que la conducción longitudinal no es posible por cuanto en contacto con el vino sólo está la cara radial, ya que la madera destinada a duelas se corta en sentido radial.
- Propiedades conductoras: la madera es un mal conductor del calor debido a su porosidad y a la escasez de electrones libres. La propiedad conductora con cierto interés en enología es la de aislamiento térmico, ya que influye en el momento del secado y curvado de la duela.
- Propiedades mecánicas: la madera de roble presenta una elevada resistencia mecánica, que le permite soportar los frecuentes golpes que se producen durante las operaciones de manipulación, así como tener una buena aptitud al curvado sin que aparezcan roturas o microfisuras.

A pesar de esta explicación general, hay que tener en cuenta que tanto la estructura como la composición física de la madera dependen en gran medida de la especie de roble, de las condiciones de crecimiento y del tratamiento silvícola (Feuillat et al., 1997; Keller, 1992; Mosedale y Ford, 1996; Moutonet et al., 1999; Pérez-Prieto et al., 2003d; Puech et al., 1999; Vivas et al., 1997).

1.2.3.3.- Composición química de la madera de roble

Al igual que ocurre con las propiedades físicas de la madera y la estructura, sus propiedades químicas también se ven muy influenciadas por la especie y origen de roble, los tratamientos silvícolas y las técnicas toneleras utilizadas. Pero tal vez sea la composición química del roble el factor que más condiciona la calidad enológica y las características físico-químicas del vino. Esto es debido a que durante el período de contacto entre la madera y el vino se produce una extracción y disolución de los componentes de la madera solubles en este, los cuales le comunican al vino aromas y sabores característicos de calidad (Fernández de Simón, 2004 y 2007).

La composición química de la madera sin tostar ni secar se puede dividir en dos fracciones, una mayoritaria compuesta por macromoléculas, y otra minoritaria formada por una fracción soluble extraíble. Dicha clasificación es la siguiente (Fernández-Golfín y Cadahía, 1999; Hidalgo, 2003; Martínez, 2004):

A. FRACCIÓN MAYORITARIA – MACROMOLÉCULAS

Se trata de polímeros que constituyen mayoritariamente la pared celular y representan el 90% de la masa de la madera seca. Son los siguientes:

- Polisacáridos: en este grupo se incluyen la celulosa y la hemicelulosa. Ambos compuestos se encargan de dar resistencia a la madera.
- Lignina: presenta un comportamiento termoplástico que permite el curvado sin rotura de las duelas por el calor. Además es muy importante desde el punto de vista enológico, ya que a partir de ella se forman compuestos tan importantes como la vainillina y el aldehído siríngico.

B. FRACCIÓN MINORITARIA – COMPUESTOS SOLUBLES EXTRAÍBLES

Esta fracción representa el 10% de la masa de la madera seca, presentándose sus componentes en una proporción variable y muy inferior a la de los polímeros anteriormente citados, mezclados con ellos en la pared celular como inclusiones en los lúmenes celulares. No participan en la estructura de la madera. Estos compuestos son los siguientes:

Introducción

- Compuestos fenólicos

- Polifenoles de bajo peso molecular

Caracterizados por poseer en su estructura uno o varios anillos aromáticos con uno más grupos hidroxilo como sustituyentes. Los polifenoles de bajo peso molecular se clasifican en:

- *Ácidos fenólicos*

En este grupo están los ácidos benzóicos y cinámicos, los cuales participan en la formación de ligninas, taninos y cumarinas. Los principales son el ácido gálico y el ácido elágico, los cuales muestran diferencias en concentración en función de la especie, aunque la madera también posee otros ácidos como el vainílico, ferúlico, siringico y sinápico. Estos compuestos pueden encontrarse libres y esterificados.

- *Aldehídos fenólicos*

Los aldehídos fenólicos identificados en la madera de roble pertenecen a la serie benzóica (vainillina y siringaldehído), y a la serie cinámica (coniferaldehído y sinapaldehído). El contenido varía según la especie de roble, pudiendo transformarse en ácidos fenólicos por termodegradación y en fenoles volátiles por descarboxilación.

- *Fenoles volátiles*

Son compuestos que proceden de la termodegradación de la lignina, tales como guayacol, 4-metilguayacol, 4-etilguayacol, isoeugenol, eugenol, 4-vinilguayacol, siringol... De todos ellos el único que se encuentra en la madera no tostada es el eugenol, con aroma característico a clavo de especia. Su concentración está muy influenciada por la especie de roble y su origen geográfico.

El resto de fenoles volátiles son responsables de aromas a humo, farmacia, especias, tostado...

- Taninos

Son de dos tipos, hidrolizables y condensados:

- *Taninos hidrolizables*

Se clasifican en galotaninos y elagitaninos, en función de si, por hidrólisis ácida, liberan ácido gálico o elágico respectivamente. Los elagitaninos, son los compuestos mayoritarios en los extractos de la madera de roble. En la madera de roble se han identificado ocho estructuras diferentes de elagitaninos: vescalagina, castalagina, granidina, roburina A, B, C, D y E. Los elagitaninos son bastante astringentes, mientras que los galotaninos son menos amargos y ácidos. Los elagitaninos son abundantes en la madera de roble, y pueden encontrarse libres o combinados con los polisacáridos de las paredes celulares. Su contenido varía mucho según especies, orígenes, altura, edad y orientación del árbol del que procede la madera (Jordao et al., 2007; Masson et al., 1996). La zona más rica en elagitaninos es la madera de primavera, y el contenido de elagitaninos totales es mayor en los robles europeos que en los americanos (Chatonnet et Dubourdieu, 1998; Quinn et al., 1985; Singleton, 2000). Jordao et al. (2007) encontraron una mayor cantidad de elagitaninos extraíbles en *Quercus pyrenaica* portugués y *Quercus petraea* francés que en *Quercus alba* americano. Por su parte Cadahía et al. (2001b) encontraron que *Quercus pyrenaica* y *Quercus faginea*, ambos españoles, eran más ricos en taninos que *Quercus alba* americano. Mosedale et al. (1996) observaron que dentro de las especies europeas también había diferencias en la concentración de elagitaninos que poseía la madera, siendo más elevada en *Quercus robur* que en *Quercus petraea*.

- *Taninos condensados*

Son oligómeros y polímeros de flavanoles, no encontrándose en grandes cantidades en la madera de roble. Se denominan también catéquicos ó proantocianídicos y son poco frecuentes en la mayoría de especies de roble.

- Compuestos aromáticos

- Compuestos furánicos

Se producen por termodegradación de las hemicelulosas, encontrándose en estado de trazas en la madera sin tostar. Los compuestos que se encuentran en la madera de roble son el furfural, 5-metilfurfural y 5-hidroximetilfurfural, de los que el furfural es el más abundante. Presentan aromas a almendra, almendra tostada y caramelo.

Introducción

Muchos autores consideran estos compuestos como un índice de tostado de la madera, ya que su concentración se incrementa con la intensidad de calentamiento.

- Lactonas

Las encontradas en madera de roble son la β -nonalactona, β -decalactona y la γ -octolactona, aunque la más importante es a β -metil- γ -octolactona ó más comúnmente llamada “whiskylactona”, porque se identificó en dicha bebida. De sus dos isómeros, el cis es diez veces más odorante que el trans. Existe una gran variabilidad entre especies, bosques y árboles en cuanto a contenido en whiskylactona en madera seca (Masson et al., 1996). Los robles americanos tienen la concentración más elevada de esta lactona, así como la mayor proporción entre sus dos isómeros. Entre los robles franceses, la especie *Quercus petraea* tiene una relación cis/trans más elevada que la especie *Quercus robur* (Feuillat et al., 1993). Según Moutonet et al. (1999), la variabilidad en el cociente cis/trans en robles europeos es muy elevada, aunque éste siempre es menor que en el roble americano. Otros autores como Towey (1997) afirmaron que dicha relación no se ve modificada con el tostado, por lo que se puede considerar un diferenciador entre orígenes de roble. Además, este mismo autor determinó que en los robles americanos la relación cis/trans es siempre superior a 5, mientras que en robles franceses y húngaros es inferior a 2 en todos los casos.

- Compuestos terpénicos, norisoprenoides, cetonas cíclicas y heterociclos nitrogenados

En la madera de corazón de *Quercus robur* han sido identificados dos sesquiterpenos y en la de *Quercus alba* americano numerosos terpenos. En cuanto a los norisoprenoides se han encontrado más de 31. El más importante es la β -ionona, identificada en la madera de corazón de roble blanco americano. Las cetonas cíclicas proceden de la degradación térmica de los glúcidos y presentan aromas intensos a tostado y caramelo. Los heterociclos nitrogenados son compuestos del tipo de las piracinas, pirroles y piridinas, que proporcionan aromas a cacao, pan fresco y café.

• Fracción mineral

En la madera de roble se encuentran calcio, potasio, magnesio, manganeso, sílice,... (Fernández-Golfín y Cadahía, 1999). La madera de roble es capaz de ceder ciertos número de elementos minerales que pueden catalizar las oxidaciones de los vinos.

1.2.4.- Fabricación de la barrica

La fabricación de la barrica es un proceso muy importante y que influirá en gran medida en las características del vino que posteriormente se envejecerá en ella. Las propiedades físicas y químicas de los vinos evolucionarán durante el proceso de envejecimiento, condicionando de forma decisiva la aptitud de la madera para su uso enológico. El proceso tonelero comprende los siguientes pasos:

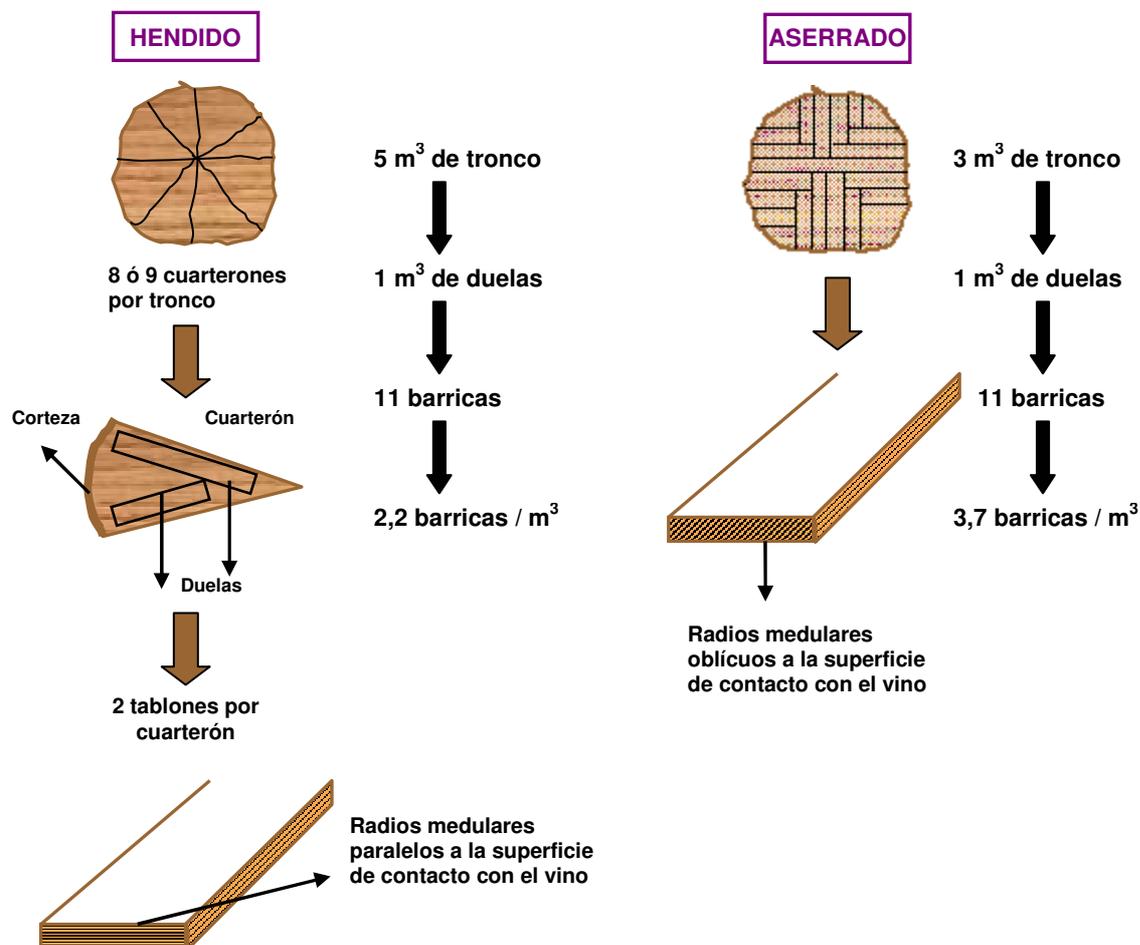
1.2.4.1.- Selección de los árboles y corte de la madera

La selección de los árboles se hace únicamente teniendo en cuenta su aspecto exterior. Se utiliza solamente el tronco inferior sin ramas (supone un aprovechamiento del 40% del árbol), en la zona libre de nudos, heridas o pudriciones.

Para la obtención de las duelas, una vez abatido el árbol, se obtienen unas trozas de longitud adecuada, de las que se elimina la corteza y la albura, ya que en tonelería solo se utiliza el duramen. Estas trozas se dividen en cuarterones procediendo después a la obtención de las duelas. Existen dos sistemas de corte: aserrado y hendido (Figura 8). En el aserrado se realiza el corte paralelo a las fibras, lo que condiciona un mayor riesgo de fugas en la barrica. Mediante el hendido se fragmenta la madera siguiendo los planos cuyas aristas son paralelas a los radios medulares, lo cual tiene como inconveniente su bajo rendimiento, pero otorga a la barrica un bajo riesgo de fugas. La elección de un sistema u otro depende de las características anatómicas de la madera. La madera de roble americano, de estructura menos porosa y con abundancia de tílides, se corta por aserrado. Por el contrario, el roble europeo requiere ser cortado por hendido, por tener una mayor densidad y porosidad, para así asegurar la estanqueidad de la barrica (Chatonnet, 1995; Pérez-Prieto et al., 2003d)

El tipo de corte implica la primera gran diferencia entre los robles europeos y los americanos, ya que en el aserrado el vino tendrá una mayor accesibilidad a los compuestos extraíbles de la madera, que lo condicionará organolépticamente. Por otra parte, una diferencia muy importante es el coste de la barrica, siendo más caras las cortadas por hendido, y por lo tanto las de roble europeo, al ser menor su rendimiento (Cadahía et al., 2008; Pérez-Prieto et al., 2003d; Radoux y Gros, 1994; Zamora, 2000; Zamora, 2003a).

Figura 8 . Tipo de corte de las duelas para tonelería (adaptado de Zamora, 2003b)



1.2.4.2.- Secado de la madera

Las duelas de madera de roble deben ser sometidas a un proceso de secado antes de ser utilizadas para fabricar barricas. La madera reduce durante el secado su humedad de un 35-60% a un 12-18%. El secado más idóneo es el denominado *natural*, que consiste en mantener las duelas apiladas a la intemperie durante un período variable entre 18 y 36 meses. Durante este proceso la madera de roble soporta los procesos de deshidratación, rehidratación y humedad constante, que disminuyen la aparición de fisuras en las duelas. El secado natural, además de una etapa de deshidratación se puede considerar una etapa de curado lenta y compleja, que consigue una disminución del amargor y la astringencia que comunica a los vinos envejecidos, por el descenso de los elagitaninos de la madera, y un aumento de las propiedades aromáticas positivas de los mismos. Además, la pluviosidad, las radiaciones ultravioleta y las variaciones de temperatura hacen que se produzcan

reacciones bioquímicas y lavados de la madera que la modifican positivamente, así como el desarrollo de una intensa actividad fúngica en la superficie de la madera, que produce la degradación enzimática de muchos compuestos y la formación de otros.

Como ya se ha expuesto, el secado natural es el mejor método de secado en cuanto a las modificaciones positivas que produce en la madera, pero este método conlleva unos altos costes de mantenimiento de los stocks de madera inmovilizada durante años. Por esta razón existen métodos de secado alternativos, como el secado mixto, el cual tiene una etapa de secado natural durante unos meses y una fase final de secado en un horno a temperatura y humedad adecuadas, o bien el secado artificial de la madera, el cual se realiza en un horno durante un tiempo reducido. Estos métodos alternativos no son tan buenos como el secado natural, pero reducen el inmovilizado de madera en las tonelerías, abaratando los costes (Cadahía et al., 2008; Hidalgo, 2003; Martínez et al., 2008; Zamora, 2003b). Martínez et al. (2008) confirmaron que el secado natural es más efectivo en cuanto a la reducción del exceso de elagitaninos, especialmente en la madera de roble francés de la especie *Quercus petraea*.

1.2.4.3.- Curvado y tostado de la madera

Para obtener las duelas en forma de huso y curvadas en sentido transversal se realiza el *bojado* de la duela bruta. Posteriormente se seleccionan y clasifican para la construcción de la barrica, para lo cual se necesitan entre 29 y 36 duelas, con un desarrollo lineal de unos 2,2 metros. Este proceso es el *canado*. A continuación, las duelas se colocan en forma de campana o tronco de cono sujetadas por su parte superior por dos aros metálicos, lo cual se conoce como *levantado* (Hidalgo, 2003).

Para domar las duelas y adaptarlas a la forma característica de la barrica es necesario colocar en su interior un brasero de llama viva, donde permanecen un tiempo calentándose y humedeciéndose. El calor que se aplica permite la flexibilización, ya que la lignina, celulosa y hemicelulosa son termoplásticos. Este proceso es el denominado *domado de las duelas* o *tostado de formación*. El nivel de humedad aplicado durante este proceso debe ser el adecuado, porque si es demasiado bajo se corre el riesgo de que las duelas se partan, y por el contrario, si la humedad interna de la madera es alta pueden aparecer ampollas superficiales que podrían fragmentar las duelas (Hidalgo, 2003; Zamora, 2003b).

A la vez que se aplica calor y humedad, se da forma a la barrica tirando de un cable que es lo que se denomina *cintrado*. Cuando la barrica está ya domada y curvada, se

Introducción

procede a aplicar un segundo calentamiento de *tostado*, o *tostado de afinado*, para fijar definitivamente la forma de la barrica, además de aumentar la formación de sustancias aromáticas. Está claro que el tiempo de contacto de la madera con el fuego determinará que estas transformaciones sean de mayor o menor intensidad, y por tanto, el tiempo de tostado influirá sobre el aporte sensorial de la madera al vino (Hidalgo, 2003; Zamora, 2003b). El tostado de la madera puede catalogarse como: ligero, medio o fuerte. Cada tonelería tiene su protocolo de tostado y aplica un tiempo y temperatura diferentes (Cadahía et al., 2008; Martínez, 2004). Durante el proceso de tostado tienen lugar reacciones de hidrotermólisis y pirólisis, entre las cuales se pueden destacar por su importancia:

- Termodegradación de los polisacáridos: A partir de la celulosa y hemicelulosa se forman los aldehídos furánicos (furfural, 5-metilfurfural y 5-hidroximetilfurfural). Aportan aromas a almendra y son los compuestos que más se incrementan con el tostado.
- Termodegradación de la lignina: La degradación de la lignina da lugar a la formación de aldehídos fenólicos, vainillina y siringaldehído principalmente, y sinapaldehído y coniferaldehído en menor proporción. También se forman fenoles volátiles (guayacol, 4-metilguayacol, eugenol,...). Una apreciación es el diferente efecto del tostado sobre el eugenol según la especie y origen del roble (Cadahía et al., 2003 y Chatonnet et al., 1989). También se puede liberar a partir de lignina fenilcetonas (acetovainillina,...).
- Degradación de los lípidos: A partir de esta degradación se produce β -metil- γ -octolactona. La cantidad formada depende del grado de tostado, incrementándose más en tostados ligeros y medios, y del origen y especie de roble (Cadahía et al., 2003; Chatonnet et al., 1989).
- Degradación de elagitaninos: El descenso de elagitaninos en la madera de roble se favorece con el grado de tostado. Como consecuencia de esta pérdida de elagitaninos, se produce una gran disminución de la astringencia y un aumento de ácido elágico, aunque no de una manera proporcional (Fernández-Golfín y Cadahía, 1999).

1.2.4.4.- Acabado de la barrica

Una vez realizado el tostado, se procede al *prensado* para que adquiera su forma definitiva y se ponen los fondos mediante el llamado *fondeado*. Los fondos están realizados con tablas rectas denominadas azuelas y que normalmente no se tuestan. Seguidamente se procede a la colocación de los flejes y al taladrado del orificio de llenado ó “esquive”, el cual se realiza en el centro de la panza de la barrica y normalmente se quema un poco. Finalmente se realizan pruebas de estanqueidad con agua caliente y aire a presión, se pule

el exterior de la barrica, se limpia, se azufra, se marca y por último es embalada con film de plástico (Hidalgo, 2003).

1.3.- MODIFICACIONES DEL VINO DURANTE LA CRIANZA

Existen diferentes tipos de crianza que se pueden aplicar a los vinos, según los envases en los que se realiza y las condiciones de envejecimiento, que se clasifican en los siguientes (Hidalgo, 2003):

- Crianza oxidativa: Los vinos envejecen durante largos períodos de tiempo en condiciones de oxidación, en envases de madera. Este tipo de crianza se aplica a los vinos de Jerez, Oporto,....
- Crianza reductora: Los vinos permanecen en ausencia total de aire, en depósitos herméticos y en botellas, desarrollándose una crianza en ambiente reductor. Muchos vinos elaborados con variedades blancas aromáticas se incluyen en este tipo.
- Crianza mixta: En este tipo de envejecimiento se combina una etapa inicial de envejecimiento oxidativo en barricas de madera, seguida de un período más largo de crianza reductora en botella, donde los vinos terminan de alcanzar su plenitud. Se aplica en vinos de reconocida calidad (Rioja, Burdeos,...).

A continuación, se van a describir las modificaciones que sufre el vino durante la primera etapa de la crianza mixta, es decir durante su paso por barrica, y posteriormente durante el período de envejecimiento en botella.

1.3.1.- Crianza en barrica

La crianza de los vinos en barrica es considerada una etapa de afinamiento indispensable para su posterior envejecimiento en botella.

Durante la crianza en barrica se producen una serie de transformaciones físicas, químicas y biológicas, que mejoran la estabilidad de los vinos, y los modifican sensorialmente (Hidalgo, 2003). Los fenómenos de interacción vino-roble-aire van a depender de la estructura y propiedades físico - químicas de la madera, de las características del vino y su elaboración y de las condiciones ambientales durante la crianza (Cadahía et al., 2008).

Introducción

Los fenómenos más importantes que tienen lugar durante la crianza en barrica son los siguientes (Hidalgo, 2003):

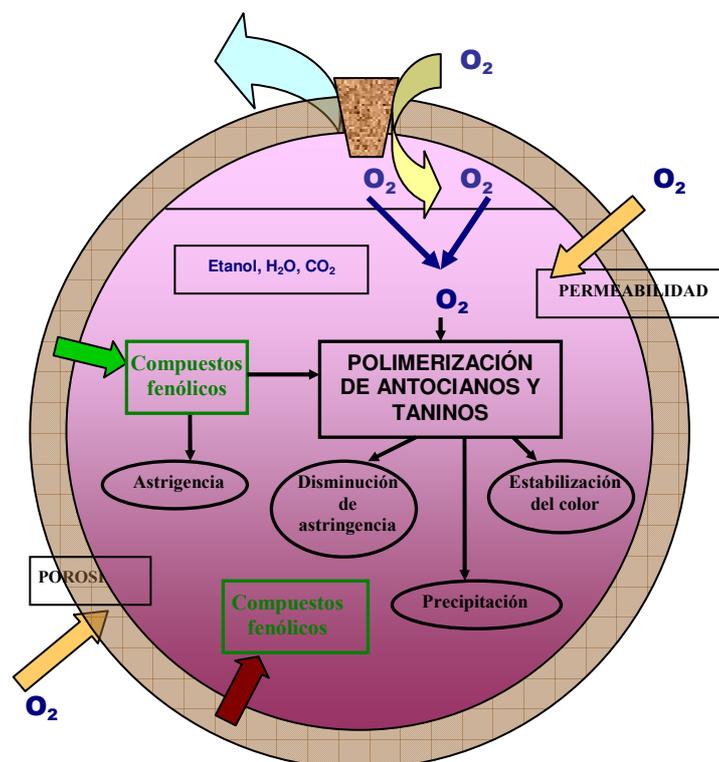
- Entrada de oxígeno a través de la madera y pérdida de vino a través de la misma. La entrada de oxígeno en la barrica hace que se produzcan fenómenos de oxidación, en los que se ven implicados compuestos fenólicos, y están relacionados con modificaciones en el color y en otras características organolépticas del vino. También se produce evaporación del vino a través de las paredes de la barrica.
- Precipitación de sustancias del vino en la barrica. Entre las sustancias que precipitan encontramos materia colorante inestable, bitartratos, levaduras, bacterias, proteínas y taninos. Todos ellos son compuestos que podrían precipitar posteriormente en botella, por lo que la sedimentación en barrica es un proceso favorable para el vino.
- Cesión al vino de sustancias propias de la madera de roble. Por una parte se aportan taninos al vino los cuales pueden aumentar su estructura, ó endurecer excesivamente el paladar. Por otra parte se produce el aporte de compuestos volátiles que proporcionan una mayor complejidad aromática al vino.

El oxígeno es el principal factor que interviene en las modificaciones sufridas durante la crianza en barrica. La cantidad de oxígeno que se disuelve en el vino viene condicionada por diferentes variables que son: el tipo de vino (por ejemplo, los vinos blancos se oxidan antes que los tintos), las manipulaciones del vino (los trasiegos,...), las condiciones de conservación (temperatura y humedad de la bodega), origen y especie de roble de la barrica (el roble europeo es más poroso que el americano, por lo que dejará entrar más proporción de oxígeno y la oxidación será mayor), espesor de la madera de la barrica (cuanto mayor sea el espesor, menor será la permeabilidad), edad de la barrica (la barrica usada tiene sus poros obstruidos por lo que la penetración de oxígeno está limitada), tamaño de la barrica (cuanto más pequeña es la barrica más oxidación se produce), nivel de llenado de la barrica y tipo de cierre.

Las reacciones y modificaciones que pueden producirse en el vino como consecuencia de los fenómenos anteriormente citados pueden afectar tanto al color como al olor y sabor de los mismos.

Un esquema de los fenómenos que se producen durante la crianza de los vinos en barrica se muestra en la Figura 9.

Figura 9. Esquema de los fenómenos durante la crianza de los vinos en barrica de roble
(adaptado de Feuillat et al., 1998)



1.3.1.1.- Modificaciones del color

Los antocianos son las moléculas responsables del color rojo en los vinos tintos y van disminuyendo durante el proceso de crianza incluso llegando a desaparecer, debido a que se ven implicados en reacciones de degradación ó de estabilización. (Hidalgo, 2003; Martínez, 2004; Ribéreau-Gayon et al., 2003)

A.- Reacciones de degradación de los antocianos

La degradación o pérdida de los antocianos puede deberse a diferentes fenómenos:

- Degradación térmica

Las temperaturas elevadas pueden transformar las calconas de color rojo del vino en amarillas y posteriormente en ácidos fenólicos incoloros de forma irreversible, lo cual produce pérdida de color rojo en los vinos.

Introducción

- Degradación oxidativa

Se puede producir una degradación de antocianos en presencia de etanol y con catalizadores como la luz y el oxígeno.

- Degradación de las antocianinas

En medio ácido y acuoso y *en presencia de acetona*, las antocianinas forman complejos anaranjados lo cual hace que se pierda el color rojo característico de los vinos (Glories, 1978).

También se produce la decoloración de los antocianos *en presencia de anhídrido sulfuroso*, pero se trata de un proceso reversible, ya que al pasar un tiempo y disminuir el nivel de sulfuroso, el color se recupera.

Otra forma de pérdida de los antocianos y del color rojo de los vinos es mediante el fenómeno de *copigmentación*, según el cual los antocianos se acomplejan con otros compuestos fenólicos del vino (ácidos cinámicos, flavonoles, flavonoides, elagitaninos,...) produciéndose un aumento de la cantidad de color, conocido como “efecto hipercromo”, así como un cambio de la tonalidad hacia el color azul y púrpura, el llamado “efecto batocromo”.

Además, existe una reacción de las antocianinas con los compuestos que poseen un grupo α -dicarbonilado, tal como el diacetilo, dando lugar a los castavinoles que son sustancias incoloras, pero que mediante la reacción de Bate-Smith pueden otra vez pasar a ser antocianinas coloreadas. Estos castavinoles suponen por ello una importante reserva de materia colorante para el momento de la conservación del vino.

Los antocianos también pueden disminuir por la *precipitación de materia colorante coloidal*.

B.- Reacciones de estabilización de los antocianos

La estabilización de los antocianos puede darse a través de diferentes vías. El color de los nuevos pigmentos varía del malva al naranja, y depende de factores como las condiciones del medio, naturaleza de los taninos....Se caracterizan por ser combinaciones más estables y poco sensibles a la variación del pH y del sulfuroso. Las reacciones son las siguientes:

- Condensación antocianos-taninos.

Los antocianos en su forma catiónica se unen a las procianidinas formando un flaveno incoloro, el cual puede tomar un color rojo después de la oxidación del medio. Además estará en equilibrio en función del pH con sus correspondientes formas carbinol incoloras y quinona de color malva. Según Ribéreau-Gayon et al. (2003), esta reacción podría ser la responsable de la recuperación durante la crianza en barrica del color rojo del vino que se pierde en las maceraciones largas.

- Condensación taninos-antocianos.

Las procianidinas en un medio ácido como es el vino, se pueden hidrolizar formando un carbocatión o catequina activada, reaccionando con los antocianos bajo la forma carbinol y produciendo un complejo incoloro, que con la deshidratación se colorea a rojo anaranjado. Esta reacción ocurre al abrigo del aire y está favorecida por la temperatura, por lo que explicaría la evolución de los vinos en depósito ó botella.

- Condensación antocianos-taninos con un puente de etilo.

El etanal que contiene el vino, proveniente de la oxidación del etanol o de la descarboxilación del ácido pirúvico, reacciona con los taninos cargados negativamente y posteriormente se une con las moléculas de antocianos en forma de carbinol neutra. El polímero formado es de color rojo-malva, muy estable al principio y de estructura muy variable (dímero, trímero, etc...), el cual evoluciona con el tiempo hacia un matiz más oscuro llamado rojo sombra o picota. Esta reacción es muy importante para la estabilización del color del vino en barrica. Por ello, para favorecerla con respecto a las otras, hay que tratar de utilizar barricas nuevas que permitan un aporte adecuado de oxígeno y no excesivo que provocaría una oxidación elevada con la consecuente degradación de los antocianos y pérdida de color. De ahí que actualmente se lleve a cabo la microoxigenación de los vinos en depósito para favorecer esta reacción y estabilizar el color del vino. El resultado de la reacción depende de las cantidades de antocianos y taninos que tenga el vino. Teniendo en cuenta dichas cantidades, en un vino destinado a crianza se pueden encontrar tres posibles situaciones:

Introducción

- *Concentración de antocianos superior a la de taninos*

Se suele dar esta situación en variedades de uva calificadas como poco aptas para la crianza, de las que se obtienen vinos tintos jóvenes muy coloreados pero pobres en taninos. En la crianza, los antocianos se polimerizan con los taninos disponibles, mientras que los antocianos que sobran se oxidan y dan lugar a fenoles incoloros, disminuyendo de forma importante el color. La solución en estos vinos es aportar más taninos.

- *Concentración de antocianos equilibrada con los taninos*

Esta situación es la ideal, ya que en ella se dan todas las reacciones por igual. La relación entre antocianos y taninos es de $\frac{1}{4}$ y raramente se produce, excepto en grandes añadas de grandes vinos.

- *Concentración de antocianos suficiente pero inferior a la de taninos*

Todos los antocianos disponibles pueden ser polimerizados con los taninos, debiendo después de la crianza eliminar los taninos sobrantes mediante una clarificación protéica, ya que de no hacer dicha clarificación los taninos podrían condensarse entre ellos tomando el vino un color anaranjado y un sabor astringente.

1.3.1.2.- Modificaciones gustativas

Los taninos de la uva tienden a polimerizarse entre sí, y a condensarse con los antocianos y con diferentes polímeros vegetales, como proteínas y polisacáridos. (Hidalgo, 2003; Martínez, 2004; Ribéreau-Gayon et al., 2003)

A.- Reacciones de polimerización de los taninos

Las reacciones de polimerización conducen a polímeros homogéneos, es decir a procianidinas polimerizadas, y están favorecidas por la temperatura y el pH ácido del vino. Se producen en presencia y en ausencia de oxígeno:

- En presencia de oxígeno

En presencia de oxígeno y con temperaturas reducidas, el etanol se oxida a etanal, siendo este compuesto capaz de unir mediante puentes de etilo moléculas de procianidinas, formando así un polímero de elevado peso molecular. Se denomina polimerización cruzada, pudiendo los polímeros que se forman precipitar en función de su grado de polimerización y su concentración. Los compuestos que se forman son de color amarillo y menos astringentes que las procianidinas de partida, debido a que su configuración espacial impide la interacción con las proteínas y además, participan en las sensaciones de volumen en la boca. Esta polimerización suele tener lugar durante la crianza de los vinos en barrica, al necesitar la presencia de oxígeno.

- En ausencia de oxígeno

En ausencia de oxígeno y con temperaturas elevadas se produce la polimerización lineal de los taninos. Consiste en la hidrólisis de las procianidinas para formar un carbocatión, el cual reacciona con la carga negativa de otra procianidina. Se forman polímeros de color amarillo en los que la astringencia aumenta con el grado de polimerización, hasta que por su gran tamaño precipitan.

B.- Reacciones de condensación de los taninos

- Con los antocianos

Estas reacciones de condensación con los antocianos ya fueron explicados en el punto anterior referido a la estabilización de los antocianos (1.3.1.1.-B)

- Con las proteínas y los polisacáridos

Los taninos presentan la propiedad de unirse a las proteínas y a los polisacáridos, formando compuestos muy estables, que incluso pueden precipitar. Existen dos tipos de alternativas que dependen del tipo de taninos que se encuentren en el vino:

- *Precipitación de los taninos por las proteínas:* Los taninos del vino tienen la propiedad de coagular las proteínas de la saliva, fenómeno que se denomina astringencia. El tamaño de la molécula ó grado de polimerización tiene mucha influencia en esta

Introducción

propiedad, cuya intensidad aumenta hasta el heptámero y disminuye cuando las moléculas son más voluminosas al aumentar la polimerización.

- *Formación de complejos estables con los polisacáridos:* Los taninos condensados, que son polímeros más ó menos complejos de catequinas (flavanoles) pueden polimerizar con los polisacáridos procedentes de las paredes celulares de los tejidos de la uva ó las paredes microbianas. Cuando los polímeros no son muy complejos, como es el caso de los polisacáridos no precipitan en el vino y contribuyen a aumentar las sensaciones de volumen y carnosidad en boca.

Los taninos condensados, que provienen de la uva, y los hidrolizables, extraídos de la madera, son los principales responsables de la sensación de astringencia de los vinos; mientras que los taninos oligómeros y polímeros formados durante el envejecimiento son más suaves y menos amargos.

1.3.1.3.- Modificaciones aromáticas

Un aspecto fundamental de la crianza en barrica es la disolución de los componentes aromáticos de la madera de roble en el vino, que contribuyen a la riqueza y complejidad aromática. Las principales modificaciones aromáticas durante la crianza son las siguientes:

A.- Disminución de los aromas afrutados

Los aromas afrutados de los vinos, entre los que se encuentran los aromas varietales y los que se forman durante los procesos fermentativos, disminuyen durante la crianza. Los aromas afrutados son característicos de vinos jóvenes, y son debidos principalmente a acetatos y ésteres de alcoholes superiores. Por otra parte, el contenido en ésteres etílicos de ácidos grasos, también responsables de los aromas afrutados y florales, puede aumentar ó disminuir dependiendo de las reacciones de hidrólisis y esterificación que se produzcan.

B.- Aumento de los aromas terciarios debido al aporte de compuestos volátiles de la madera al vino

La madera de roble contiene un gran número de sustancias volátiles, muchas de las cuales se forman durante el tostado de las duelas, que son aportadas al vino aumentando la complejidad aromática de este. El único compuesto de los aportados por la madera que no es positivo respecto a la calidad aromática del vino es el ácido acético. Su origen se

encuentra en la estructura de la hemicelulosa de la madera, que libera grupos acetilo por hidrólisis durante el tostado. En barricas nuevas el incremento de acidez volátil por esta vía puede suponer los 0.15 mg/l, por lo que en principio no supone ningún problema en el vino.

Teniendo en cuenta las concentraciones encontradas en los vinos, los principales compuestos de la madera que participan en el aroma del vino son la β -metil- γ -octolactona, vainillina y eugenol. En la Tabla 2 se resumen los principales compuestos volátiles que el roble aporta al vino, así como sus descriptores aromáticos y su umbral de percepción en el vino tinto (Boidron et al., 1988; Cacho, 2006a; Chatonnet, 1991; Martínez, 2004).

Tabla 2. Compuestos aromáticos aportados al vino por la madera de roble, descriptores aromáticos y umbrales de percepción en vino tinto

FAMILIA	Compuesto	Descriptor aromático	Umbral de percepción
<i>FURANOS</i>	Furfural	Almendra	20 mg/l
	5-metilfurfural	Almendra tostada	45 mg/l
	5-hidroximetilfurfural	Almendra tostada	45 mg/l
	Alcohol furfúrico	Heno	45 mg/l
<i>ALDEHÍDOS FENÓLICOS</i>	Vainillina	Vainilla	320 μ g/l
	Siringaldehído	Sin incidencia aromática	-
<i>LACTONAS</i>	β -metil- γ -octolactona cis	Nuez de coco, resina	74 μ g/l
	β -metil- γ -octolactona trans	Nuez de coco, especias	320 μ g/l
<i>FENOLES VOLÁTILES</i>	Guayacol	Tostado, humo	75 μ g/l
	4-metilguayacol	Madera quemada	65 μ g/l
	4-etilguayacol	Tostado, humo, especias	150 μ g/l
	Eugenol	Clavo de especia	500 μ g/l
	4-vinilguayacol	Clavel, pimienta	380 μ g/l
	4-vinilfenol	Farmacia	1,5 mg/l
	4-etilfenol	Cuero, animal	605 μ g/l
	Fenol	Tinta	25 μ g/l
	Siringol	Humo	200 μ g/l
<i>ÁCIDO ACÉTICO</i>		Vinagre	

Un aporte excesivo en whiskylactona puede ser negativo en la calidad aromática de los vinos, ya que el vino puede convertirse en demasiado amanerado y resinoso (Chatonnet, 1995).

Algunos autores, como Martínez (2004 y 2006), Dubois (1989), Fernández de Simón et al. (2003a) y Spillman et al. (1997), observaron que las concentraciones de vainillina

Introducción

encontradas en los vinos no se corresponden con la percepción del aroma a vainilla, teniendo en cuenta su umbral de percepción. Por ello, proponen la posibilidad de que otros compuestos, como por ejemplo la whiskylactona, actúen en sinergia con la vainillina para dar lugar al aroma de vainilla que se percibe en los vinos.

En el grupo de los fenoles volátiles, existen tres compuestos que no proceden de la madera de roble (4-vinilguayacol, 4-vinilfenol y 4-etilfenol), sino de las transformaciones microbiológicas anteriores ó paralelas a la crianza, que tienen lugar en el vino por acción de las levaduras *Brettanomyces/Dekkera*.

1.3.1.4.- Riesgos que pueden tener lugar durante la crianza en barrica

La crianza en barrica es considerada una práctica muy positiva para incrementar la calidad de los vinos y su estabilidad. A pesar de ello, hay que tener en cuenta que se trata de un proceso que conlleva una serie de riesgos, que se pueden evitar o incluso corregir si se desarrolla adecuadamente.

Las alteraciones que puede sufrir el vino durante la crianza en barrica son las siguientes:

- Oxidación: Se puede deber a la excesiva permanencia del vino en barrica, a la existencia de un espacio vacío importante dentro de la misma o a un sistema de cierre inadecuado. Para evitar estas oxidaciones nocivas se debe proceder al rellenado continuo de la barrica y a un control de la operación de crianza, evitando la formación del espacio de aire producido por las mermas o por la extracción de muestras de la barrica.
- Aumento excesivo de acidez volátil: Está producido por un desarrollo de las bacterias acéticas en la superficie del vino, y en ocasiones viene acompañado de la formación de acetato de etilo que presenta un olor característico y desagradable. La barrica es un recipiente bastante favorable para sufrir esta alteración, ya que el vino está en contacto permanente con el oxígeno y sufre variaciones de temperatura. La crianza de los vinos en barrica requiere una mayor atención entre el final de la primavera y el comienzo del otoño, que es cuando la temperatura de las bodegas y el ritmo de evaporación aumentan, incrementándose también el riesgo de alteración microbiana. Para evitar el aumento en exceso de la acidez volátil, es indispensable rellenar cuidadosamente las barricas, mantener la temperatura de la bodega por debajo de 20°C y la concentración de anhídrido sulfuroso libre a un nivel adecuado.

- Desarrollo de levaduras: La alteración más importante es la generada por *Brettanomyces* / *Dekkera*, que produce fenoles volátiles, compuestos con olores animales desagradables (en especial el 4-etilfenol y 4-etilguayacol) que afectan de forma negativa a las características organolépticas del vino. Estos compuestos se forman mediante un proceso de descarboxilación de los ácidos hidroxicinámicos a vinilfenoles, y la posterior reducción de estos a etilfenoles, por mediación de la enzima vinilfenol reductasa, que la poseen únicamente las levaduras *Brettanomyces*. Este proceso se ve favorecido por la presencia en el vino de azúcares residuales, la utilización de barricas usadas mal mantenidas que albergan microorganismos en su madera, el aporte excesivo de oxígeno, la temperatura elevada de la nave de barricas y los niveles bajos de anhídrido sulfuroso libre.
- Aparición de olores desagradables: Principalmente producidos por la formación de mohos en las bodegas de crianza excesivamente húmedas y en la parte exterior de las barricas con fugas de vino, que pueden contaminar aromáticamente a los vinos, especialmente si existen dentro de los locales materiales tratados con desinfectantes de tipo clorado, aportando los conocidos cloroanisoles.

Para evitar que este tipo de alteraciones se produzcan durante la crianza en barrica, hay que prestar especial atención a diferentes factores. Uno de los más importantes es mantener unas condiciones adecuadas de higiene del local destinado a la crianza; además también hay que desinfectar adecuadamente las barricas durante los trasiegos. Otros factores son la existencia de un nivel adecuado de anhídrido sulfuroso en el vino, y la realización de trasiegos y rellenados de las barricas de forma regular.

1.3.2.- Envejecimiento en botella

El envejecimiento del vino en botella es la segunda etapa del proceso de crianza mixta, que se realiza en condiciones de reducción, y tiene como finalidad que el vino alcance una calidad organoléptica superior a la que posee al acabar el período de barrica. A pesar de ello, en la práctica, el proceso de envejecimiento en botella puede ser beneficioso o perjudicial para la calidad del vino, dependiendo de las características de éste, y en especial de su composición fenólica, lo que hace que no todos los vinos sean aptos para envejecer en dicho envase (Hernández et al., 2007). Además, para lograr un apropiado ambiente reductor, hay que conseguir unas buenas condiciones de crianza en botella (temperatura baja y constante, llenado adecuado de la botella, utilización de un buen tapón, conservación de las botellas en horizontal...).

1.3.2.1.- Etapas de la evolución en botella

La crianza en botella sigue una curva como la que se puede observar en la Figura 10, cuya duración depende de las características del vino y sobre todo de su calidad. Los grandes vinos se caracterizan por un largo período de envejecimiento, contrariamente a los vinos comunes, que necesitan poco tiempo de conservación para llegar a su punto más elevado de calidad. Durante la crianza en botella se pueden distinguir tres fases (Zamora, 2003b):

A.- Fase de maduración

Esta fase comienza tras el embotellado del vino. Al principio el vino pasa por una etapa de oscilaciones, ya que tiene que recuperarse del proceso brusco de embotellado. A partir de ese momento se empiezan a desarrollar unos fenómenos en condiciones de reducción, que posteriormente se comentarán y que incrementan la calidad sensorial del vino.

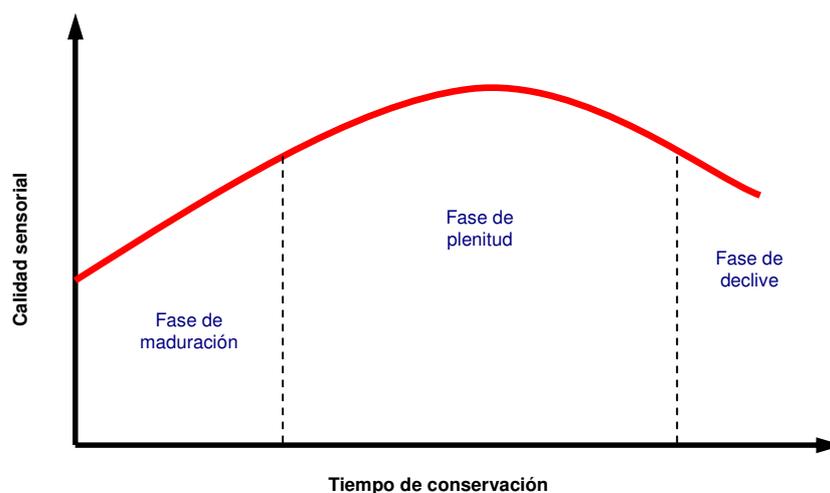
B.- Fase de plenitud

En este momento, el vino alcanza su máxima calidad y coincide con el máximo de la campana.

C.- Fase de declive

El vino, tras alcanzar su máxima calidad, comienza a descender, siendo la duración de este período mayor ó menor dependiendo de las características del vino y de las condiciones de conservación.

Figura 10. Evolución en botella de la calidad sensorial del vino (adaptado de Zamora, 2003b)



Según Dubourdieu (1992), cada vino evoluciona de diferente manera, teniendo cada fase de las comentadas mayor o menor duración. Por ejemplo, los *vinos comunes* entrarían muy pronto en fase de declive, ya que mejorarían muy poco en botella. Los *vinos correctos*, mejorarían durante un tiempo, comenzando posteriormente la fase de declive. Los *vinos de calidad*, después de pasar por una fase de maduración más o menos larga dependiendo del tipo de vino, mantendrían la fase de plenitud largo tiempo, siendo la fase de declive lenta. Los *vinos de más alta calidad* serían vinos que conservarían la fase de plenitud mucho tiempo, durante décadas, siendo su fase de declive muy lenta.

1.3.2.2.- Fenómenos producidos durante el envejecimiento en botella

Durante el envejecimiento en botella, se produce un descenso del potencial redox del vino. Aunque tienen lugar reacciones en ausencia de oxígeno, como ya se ha comentado, existen momentos en que intervienen cantidades muy pequeñas de este compuesto que también influyen en el proceso. Los fenómenos que se producen durante esta etapa de envejecimiento son los siguientes (Hidalgo, 2003; Ribéreau-Gayon et al., 2003):

A.- Evolución de las procianidinas o taninos

La evolución de los taninos en botella al abrigo del aire se puede producir por dos vías:

Introducción

- Polimerización homogénea o lineal de los taninos
- Condensación taninos-antocianos

Ambas reacciones han sido explicadas anteriormente, en los apartados 1.3.1.2.-A y 1.3.1.1.-B de crianza en barrica. En los dos casos se produce una modificación del color hacia matices amarillentos y anaranjados. La polimerización lineal de los taninos da lugar a una disminución de la astringencia del vino debido a la precipitación los los polímeros formados.

B.- Reacciones de los antocianos

Se dan los siguientes procesos:

- Degradación y pérdida de antocianos libres: Produce pérdida de color rojo del vino y su evolución hacia tonos naranjas.
- Mantenimiento de las formas combinadas de los antocianos: Durante el embotellado al menos un 50% de los antocianos se encuentran combinados con los taninos. En botella, una parte de estos antocianos combinados evoluciona hacia tonos teja o ladrillo, formándose complejas estructuras de tipo xantillium, y otra parte precipita en el vino. Ambas reacciones se producen de una forma más lenta que la degradación de los antocianos libres comentados en el párrafo anterior.
- Formación de piranoantocianos: Estos complejos resultan de la combinación entre antocianos, vinilfenol, ácido pirúvico, vinilflavanol y etanol. Presentan un marcado color naranja bastante estable, ya que resiste a las oxidaciones y a las variaciones de temperatura, y es poco decolorable por el anhídrido sulfuroso (Hidalgo, 2003). Existen varios tipos de piranoantocianos:
 - *Las vitisinas:* se forman por cicloadición de una molécula de ácido pirúvico sobre una molécula de antociano, en el caso de la vitisina A, y por cicloadición de acetaldehído sobre una molécula de antociano en el caso de la vitisina B. Se detectan en vinos jóvenes después de la fermentación alcohólica.
 - *Las pinotinas:* se forman por la reacción covalente entre los antocianos y los ácidos hidroxicinámicos (caféico, ferúlico,..), o sus productos de descarboxilación (4-vinilfenoles). Las pinotinas son potencialmente atractivas como marcadores del

añejamiento de los vinos, ya que su concentración aumenta durante el envejecimiento siempre que existan antocianos y ácidos hidroxicinámicos en el vino (Casassa y Catania, 2006).

C.- Precipitación de polifenoles muy polimerizados

Durante en envejecimiento en botella, se produce un debilitamiento progresivo del vino explicado por la precipitación en este envase de polifenoles muy polimerizados. Por ello, es importante que el vino destinado a la crianza en barrica presente una cantidad notable de polifenoles (IPT>70) y un buen equilibrio de antocianos y taninos (la proporción ideal está entre 1 y 4). Cuanto mayor sea la concentración de antocianos y taninos en el vino más tiempo tardará en evolucionar y alcanzar la fase de declive.

D.- Formación de coloides protectores entre polifenoles y polisacáridos

Los polisacáridos presentes en el vino reaccionan con los taninos para formar complejos taninos-polisacáridos, lo que permite que dichos polímeros se mantengan en solución. Además, contribuyen a inactivar los taninos, y por lo tanto, a suavizar el vino, ya que cuando adquieren grandes dimensiones tienden a precipitar. Los grandes vinos se caracterizan por poseer una elevada concentración de polisacáridos, que hacen que su color se mantenga más estable en el tiempo.

1.3.2.3.- Factores que intervienen en la crianza en botella

Durante el envejecimiento en botella intervienen factores importantes que afectan al desarrollo de dicho proceso (Hidalgo, 2003):

- Ausencia de luz: Este factor es bastante importante, ya que la luz acelera el proceso, además de que puede aumentar las posibilidades de que un vino desarrolle la enfermedad de la luz, que se explica en el siguiente apartado.
- Temperatura de la bodega: La temperatura debe mantenerse constante y encontrarse entre 12°C y 15°C, no siendo nunca superior a 18-20°C, ya que el vino evolucionaría rápidamente y de una forma inadecuada.
- Tapado de la botella: Debe utilizarse un tapón adecuado que evite problemas de aromas indeseables. La calidad del taponado condiciona el estado de reducción del vino, es decir, el consumo de oxígeno disuelto y el existente en el hueco del gollete.

Introducción

- Volumen de la botella: Cuanto más pequeña sea la botella, más rápida será la evolución del vino que contiene. La botella habitual es de 750 ml, que es el volumen mínimo para que el vino tenga una evolución adecuada. Los formatos “mágnun” (1 litro y medio), “jeroboam” (3 litros) y “matusalem” (6 litros) son muy adecuados para desarrollar de forma favorable el envejecimiento en este envase.
- Presencia de anhídrido sulfuroso: El problema principal es que su contenido sea demasiado bajo, ya que puede afectar de forma negativa a la evolución del vino en botella. Pero también suponen un problema cuando los valores elevados, por lo que hay que intentar que no supere los 30mg/l de sulfuroso libre, ya que puede dar lugar a la aparición de olores de reducción y quemados.

1.3.2.4.- Riesgos que pueden producirse durante la crianza en botella

El envejecimiento en botella es un proceso delicado que debe desarrollarse en las condiciones adecuadas para evitar problemas en el vino terminado. Algunos de estos riesgos se exponen a continuación:

- Quiebra cúprica: Se da en el vino cuando hay elevadas cantidades de cobre que producen precipitados no deseables en la botella. En la actualidad, gracias a las nuevas instalaciones que han eliminado todo tipo de material de cobre en la bodega (tuberías,...), es muy difícil encontrar este problema en los vinos. Suele darse principalmente en vinos blancos.
- Enfermedad de la luz: Provoca olores desagradables y defectuosos a col cocida por la formación de dimetildisulfuro.
- Formación de aromas de reducción: En especial los grandes vinos, sufren este proceso en el que la calidad sensorial disminuye, porque se produce un fuerte descenso del potencial de óxido-reducción al mantenerse al abrigo del aire, y se generan moléculas de olor desagradable, como los tioles. Además, el vino pierde su carácter afrutado, mostrándose más duro y astringente. Este fenómeno se soluciona aireando el vino una hora antes de ser consumido.
- Oreado: Es el fenómeno contrario a la reducción, ya que se produce cuando el vino se oxida, apareciendo un carácter denominado “rancio” (aromas achocolatados, aromas a manzana recién cortada, amargos, acres, ardientes y duros en boca). Suele darse durante el embotellado del vino, pero una vez que este se pone al abrigo del aire el problema desaparece ya que es un proceso reversible.

- Gusto a tapón: Se produce cuando el cierre de la botella no es perfecto y el vino es contaminado con sustancias malolientes que provienen del corcho y que producen ese gusto a tapón. Estos compuestos son los tricloroanisoles (TCA) o los tetracloroanisoles (TeCA), cuyos umbrales de detección son 5 y 20 ng/l respectivamente.

Como apunte general sobre el envejecimiento en botella, cabe destacar que puede ser un proceso muy positivo y de gran mejora organoléptica para los vinos. A pesar de ello, los vinos duros y excesivamente astringentes, aunque permanezcan un tiempo en botella, mantendrán siempre sus características. En cambio, los vinos con taninos maduros y abundantes, pueden mejorar notablemente en este envase.

2.- OBJETIVOS

Hasta una época bastante reciente, la crianza de los vinos en barrica se ha realizado en las bodegas de forma empírica, ya que muchos de los factores que intervienen en el proceso no eran bien conocidos. Entre dichos factores, uno de los más importantes, que en los últimos años ha sido objeto de numerosos trabajos de investigación, es el origen del roble; siendo principalmente el francés y americano los más estudiados en muchas zonas vinícolas españolas. En base a estos antecedentes, y con el fin de profundizar y completar los estudios existentes acerca de la influencia del origen del roble en la crianza de los vinos, se propuso este trabajo de investigación con el objetivo principal de:

- Valorar la aptitud enológica de la madera de roble de nuevos orígenes: *Quercus pyrenaica* de España (Castilla-León) y *Quercus robur* de Hungría, en comparación con las de uso tradicional en el sector tonelero: *Quercus alba* americano y *Quercus petraea* francés, para la crianza de vinos de la D.O.Ca. Rioja.

Para alcanzar este objetivo principal, se plantearon los objetivos específicos siguientes:

- Estudiar la evolución de la composición físico-química de un vino tinto Tempranillo durante la crianza en barricas de roble de cuatro orígenes diferentes: americano, francés, húngaro y español, y su posterior envejecimiento en botella.
- Determinar las modificaciones de la composición aromática y polifenólica del vino en función del origen del roble y del tiempo de crianza en barrica y botella.
- Evaluar la calidad sensorial del vino a lo largo del período de crianza en barricas de roble de los orígenes considerados y su posterior envejecimiento durante un año en botella.

3.- MATERIAL Y MÉTODOS

3.1.- MATERIALES: VINO Y BARRICAS EMPLEADAS EN EL ENSAYO

3.1.1.- Características del vino inicial

Para el desarrollo del ensayo, se empleó un vino tinto monovarietal de la variedad Tempranillo, cuya uva procedía de la Finca de La Grajera (Logroño), propiedad del Gobierno de La Rioja. Este vino fue elaborado durante la cosecha 2005 en la bodega institucional, que se localiza en la misma Finca, siguiendo el método tradicionalmente utilizado en vinos tintos de la D.O.Ca. Rioja.

El proceso de crianza en barrica se inició en Enero de 2006, tras haber realizado el vino la fermentación maloláctica.

La composición química del vino de partida en el momento en que se introdujo en las barricas para comenzar la crianza era la adecuada para dicho fin, tal como puede observarse en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición química media del vino antes del inicio de la crianza en barrica

Parámetros generales	Vino inicial
Grado alc. (% v/v)	13,4
Extracto seco (g/l)	31,5
pH	3,60
A. Total (g/l)	6,29
A. Tartárico (g/l)	3,37
A. Málico (g/l)	0,15
A. Láctico (g/l)	1,48
Potasio (mg/l)	1184
A. Volátil (g/l)	0,45
SO ₂ L (mg/l)	17
SO ₂ T (mg/l)	22
Azúcares (g/l)	2,19
Turbidez (NTU)	45

Parámetros de color	Vino inicial
D.O. 420 nm	4,260
% color amarillo	24,1
D.O. 520 nm	11,076
% color rojo	64,6
D.O. 620 nm	1,945
% color azul	11,3
Intensidad de color	17,281
Tonalidad	0,384
a*	34,89
b*	10,75
L*	6,24
C*	36,50
H*(°)	17,12

Material y métodos

Compuestos fenólicos	Vino inicial
	74,24
Antocianos (mg/l)	976
Taninos (g/l)	3,37
Catequinas (mg/l)	1722

Compuestos	Vino inicial
Σ Aldehídos furánicos	0,307
Vainillina	0,065
Guayacol	0,055
Σ Etil-fenoles	0,041
Σ Vinil-fenoles	0,337
Fenol	0,073
Eugenol	0,008
Siringol	0,239

3.1.2.- Características de las barricas

Para el desarrollo del ensayo se utilizaron seis barricas nuevas de roble de cuatro orígenes diferentes: americano, francés, húngaro y español. Todas ellas fueron fabricadas por la misma tonelería (Tonelería INTONA S.A. Monteagudo. Navarra). Las principales características de dichas barricas se recogen en la Tabla 4.

Tabla 4. Características de las barricas empleadas

Tipo de roble	Especie	Origen	Grano	Corte duelas	Secado	Tostado	Curvado
Americano	<i>Quercus alba</i>	EE.UU	Medio (2-5 mm)	Aserrado	Natural	Medio	Artesanal (a fuego)
Francés	<i>Quercus petraea</i>	Francia	Fino (1-2 mm)	Hendido	Natural	Medio	Artesanal (a fuego)
Húngaro	<i>Quercus robur</i>	Hungría	Fino (1-2 mm)	Hendido	Natural	Medio	Artesanal (a fuego)
Español	<i>Quercus pyrenaica</i>	España (Castilla-León)	Fino (1-2 mm)	Hendido	Natural	Medio	Artesanal (a fuego)

Todas ellas eran barricas bordelesas de 225 litros de capacidad, con tapón de silicona, y con las dimensiones habituales de las barricas empleadas en la D.O.Ca. Rioja.

3.2.2.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DEL ENSAYO

Durante el período de crianza en barrica se realizaron trasiegos periódicos cada seis meses, que tuvieron lugar en los tiempos siguientes:

- Julio 2006: Primer trasiego (6 meses en barrica)
- Enero 2007: Segundo trasiego (12 meses en barrica)
- Julio 2007: Tercer trasiego (18 meses en barrica)
- Enero 2008: Cuarto trasiego (24 meses en barrica)

El tiempo máximo de permanencia de los vinos en barrica fue de dos años, mínimo requerido por la D.O.Ca. Rioja para que un vino pertenezca a la categoría de “gran reserva” si ha continuado su evolución en botella durante al menos tres años más.

En cada uno de los trasiegos mencionados, se embotellaron 25 botellas de cada barrica individualizada, con el fin de determinar la composición analítica y organoléptica del vino, y continuar el estudio de su evolución en dicho envase.

Después de cada trasiego, para compensar las mermas que se producen por evaporación y adsorción de la madera nueva y reemplazar el vino embotellado, se procedió al relleno de las barricas de cada tipo de roble utilizando una similar, que fue eliminada del ensayo. Por lo tanto, después del último trasiego (Enero de 2008), de las seis barricas iniciales de partida solamente quedaron tres barricas de cada tipo de madera.

En cada uno de los trasiegos efectuados se procedió al lavado de las barricas con agua a presión a una temperatura de unos 80°C. Posteriormente, se quemó una pastilla de azufre con el fin de desinfectarlas y prevenir posibles infecciones microbianas.

Además del mencionado seguimiento de la crianza en barrica, también se estudió el envejecimiento de los vinos obtenidos en cada trasiego tras un año de conservación en botella. Los períodos de envejecimiento estudiados fueron los siguientes:

- Vinos con 6 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella
- Vinos con 12 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella
- Vinos con 18 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella
- Vinos con 24 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella

Material y métodos

La bodega en la que se desarrolló el ensayo está ubicada en el Servicio de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Gobierno de La Rioja (C.I.D.A), en la Finca Valdegón (Agoncillo. La Rioja). Las condiciones ambientales de la nave de crianza de dicha bodega experimental fueron las adecuadas para desarrollar el proceso de crianza: 14-15 °C de temperatura y 70-75% de humedad relativa.

3.3.- METODOLOGÍA ANALÍTICA

Tanto en el vino de partida, como en los obtenidos en cada uno de los trasiegos efectuados, incluyendo los vinos criados en bodega y los conservados en botella, se realizaron los siguientes controles analíticos:

3.3.1.- Análisis físico-químicos

Las determinaciones analíticas efectuadas en los vinos se pueden clasificar en los grupos siguientes:

1. Parámetros clásicos ó generales
2. Parámetros de color y compuestos fenólicos
3. Compuestos volátiles aportados por la madera de roble
4. Polifenoles de bajo peso molecular

A continuación, se detallan los métodos analíticos utilizados para determinar los diferentes parámetros analizados en los vinos.

3.3.1.1. Parámetros clásicos ó generales

GRADO ALCOHÓLICO

(Método Oficial CEE, Reglamento de la Comisión N° 2676 / 90)

El grado alcohólico volumétrico se define como los litros de etanol contenidos en 100 l. de vino medidos ambos volúmenes a una temperatura de 20°C, y representándose dicho grado alcohólico como % v/v.

Como metodología de dicho análisis, se utiliza la destilación del vino alcalinizado mediante el equipo Destilador-Extractor D.E. 2000 TECNOLOGÍA DIFUSIÓN IBÉRICA, y posterior medida del destilado por aerometría.

EXTRACTO SECO

(Método Oficial CEE, Reglamento de la Comisión N° 2676 / 90)

Se entiende por extracto seco ó materia seca al conjunto de sustancias que no se volatilizan en unas determinadas condiciones físicas.

Se calcula a partir de la densidad del vino desalcoholizado, y se expresa como la cantidad de sacarosa disuelta en una cantidad de agua para obtener un litro de una solución con la misma densidad que el residuo del vino sin alcohol. Se expresa en g/l con una unidad decimal.

pH

(Método Oficial CEE, Reglamento de la Comisión N° 2676 / 90)

El pH es una medida que expresa la concentración de iones hidrógeno libres en disolución, dando una idea de la acidez real del vino.

Mediante éste método, se realiza la medida de la diferencia de potencial entre dos electrodos sumergidos en el vino. Uno de los electrodos tiene un potencial que es una función definida del pH del vino, y el otro tiene un potencial fijo y conocido y constituye el electrodo de referencia. Ambos electrodos están conectados a un pHmetro (micropH 2001 CRISON). Según el Diario Oficial de las Comunidades Europeas, los resultados se expresan con dos decimales.

ACIDEZ TOTAL

(Método Oficial CEE, Reglamento de la Comisión N° 2676 / 90)

La acidez total es la suma de los ácidos cuando se lleva el vino a pH 7 añadiendo una solución alcalina. El dióxido de carbono no se incluye en la acidez total.

Se trata de una valoración potenciométrica (pHmetro micropH 2001 CRISON), en la cual se emplean 20 ml de vino valorados con hidróxido sódico 0'1 N hasta llegar a pH 7. Los resultados vienen dados en g/l de ácido tartárico con un decimal.

ÁCIDO TARTÁRICO

(Método Rebelein - Linpka y Tanner, 1974)

El método Rebelein se basa en la formación de un complejo estable entre el ácido tartárico (que es el ácido fijo del vino más abundante) y el vanadato amónico. Dicho complejo tiene una coloración amarillo-anaranjada, la cual se mide por espectrofotometría UV-visible a absorbancia de 530 nm (PU 8625 Philips). El resultado se expresa en g/l de ácido tartárico y se utiliza una recta de calibrado para calcular la concentración.

ÁCIDO MÁLICO

(Método Oficial CEE, Reglamento de la Comisión N° 2676 / 90)

Para el análisis del ácido L-málico se utiliza un kit enzimático comercial (Boheringer – Manheim). El principio de dicho método consiste en que, el ácido L-málico en presencia de nicotinamida – adenin – dinucleótido (NAD), se oxida en oxalacetato en una reacción catalizada por la L – malato – deshidrogenasa (L-MDH). La formación de NADH, medida por el aumento de la absorbancia a la longitud de onda de 340 nm (espectrofotometría UV-visible), es proporcional a la cantidad de L – malato presente (espectrofotómetro Lambda – 25 Perkin Elmer). El resultado viene dado en g/l con un decimal.

POTASIO

(Método Oficial CEE, Reglamento de la Comisión N° 2676 / 90)

El potasio es uno de los cationes más importantes en el vino por su capacidad de salificar en el vino con el ácido tartárico.

La metodología consiste en el análisis del vino diluido (1/25) mediante espectrofotometría de emisión atómica a unos 766 nm de longitud de onda (Perkin-Elmer 3100), empleando un mechero con llama de acetileno y aire. Se realiza una recta de calibrado que nos da al final la concentración de potasio expresada en mg/l.

ACIDEZ VOLÁTIL

(Método Oficial CEE, Reglamento de la Comisión N° 2676 / 90)

La acidez volátil es la formada a partir de los ácidos grasos pertenecientes a la serie acética de los vinos.

Los ácidos volátiles del vino se valoran con una solución de hidróxido sódico 0'1 M en presencia de fenoltaleína. Dichos ácidos volátiles valorables se obtienen en el método por arrastre de vapor de agua y rectificación de los vapores, con eliminación previa de dióxido de carbono (Destilador-Extractor D.E.2000. TECNOLOGÍA DIFUSIÓN IBÉRICA). La acidez se expresa en g/l de ácido acético y con dos decimales.

ANHÍDRIDO SULFUROSO LIBRE Y TOTAL

El anhídrido sulfuroso total encuadra al conjunto de las distintas formas de dióxido de azufre presentes en el vino en estado libre ó combinado dependiendo del pH y de la temperatura. Se emplea en enología debido a sus propiedades como antiséptico, antioxidante y antioxidásico. La forma libre del anhídrido sulfuroso es alrededor de 500 veces más activa, y de ahí la importancia de mantener un nivel adecuado durante la conservación del vino.

Se determinó por iodometría automática, con el equipo IODO M920 de OENO – BIO, expresando los resultados en mg/l de anhídrido sulfuroso libre ó total.

AZÚCARES REDUCTORES

(Método Oficial CEE, Reglamento de la Comisión N° 2676 / 90)

Los azúcares reductores están formados por un conjunto de azúcares con función cetónica ó aldehída con acción reductora sobre la solución cupro – alcalina.

Para su determinación se hace reaccionar el vino defecado con una cierta cantidad de solución cupro – alcalina, determinándose el exceso de iones cúpricos por iodometría. Los resultados se expresan en g/l de sacarosa y con un decimal, teniendo en cuenta las diluciones efectuadas durante la defecación y el volumen de la muestra.

TURBIDEZ

La medida de la turbidez ó contenido de sólidos solubles de vino se efectuó por nefelometría con el modelo de turbidímetro 18900 Ratio Turbidimeter de HACH, expresando los resultados en Unidades Nefelométricas de Turbidez (NTU).

3.3.1.2. Parámetros de color y compuestos fenólicos

INTENSIDAD DE COLOR

(Método Oficial CEE, Reglamento de la Comisión N° 2676/90)

La intensidad colorante es la suma de las absorbancias del vino para una cubeta de espesor de 1 cm, que corresponde a la suma de las longitudes de onda de 420, 520 y 620nm.

$$\text{I.C.} = \text{Abs 420} + \text{Abs 520} + \text{Abs 620}$$

Con el vino centrifugado, y en cubetas de vidrio de 1 mm de paso óptico, las medidas de absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro Lambda 25 UV / VIS PERKIN-ELMER, multiplicando los resultados por 10. Suele expresarse con tres decimales.

TONALIDAD

(Método Usual CEE, Reglamento de la Comisión N° 2676/90)

(Glories, 1984)

La tonalidad expresa el matiz de un vino y se calcula como el cociente de la absorbancia a 420 nm y la absorbancia a 520 nm. Hasta hace poco era llamado “índice de envejecimiento”, ya que indica el nivel de evolución del color hacia el teja ó naranja.

$$\text{Tonalidad} = \text{Abs 420} / \text{Abs 620}$$

PORCENTAJE DE COLOR AMARILLO

(Glories, 1984)

El porcentaje de color amarillo en un vino se calculó dividiendo la absorbancia a 420 nm entre la intensidad colorante, y expresándolo en tanto por ciento.

$$\% \text{ Color amarillo (\% D.O. 420)} = (\text{Abs 420} / \text{I.C.}) \times 100$$

PORCENTAJE DE COLOR ROJO

(Glories, 1984)

El porcentaje de color rojo en un vino se calculó dividiendo la absorbancia a 520 nm entre la intensidad colorante, y expresándolo en tanto por ciento.

$$\% \text{ Color rojo (\% D.O. 520)} = (\text{Abs 520} / \text{I.C.}) \times 100$$

PORCENTAJE DE COLOR AZUL

(Glories, 1984)

El porcentaje de color azul en un vino se calculó dividiendo la absorbancia a 620 nm entre la intensidad colorante, y expresándolo en tanto por ciento.

$$\% \text{ Color azul (\% D.O. 620)} = (\text{Abs 620} / \text{I.C.}) \times 100$$

COLOR ROJO PURO

(Glories, 1984)

El porcentaje de color rojo puro es debido a los cationes flavilio de los antocianos libres y combinados y se expresa como dA(%). Su valor está relacionado con la forma del espectro UV-visible del vino, correspondiendo los valores más elevados a los vinos jóvenes, con color rojo vino y un máximo a 520 nm estrecho y bien definido.

$$dA (\%) = (1 - (\text{Abs } 420 + \text{Abs } 620) / 2 \text{ Abs } 520) \times 100$$

COORDENADAS CIELab

(Método de la Comisión Internationale de l'Eclairage)

(CIE, 1986)

El espacio CIELAB está adaptado también como norma UNE además de ser el recomendado por la OIV, y en él se definen unas magnitudes colorimétricas que se derivan matemáticamente de los valores triestímulo y pueden considerarse una respuesta de los observadores patrón a un estímulo luminoso. Tratando de imitar a los observadores reales, estas respuestas se hacen depender del tipo de estímulo y del blanco de referencia.

Las coordenadas CIELab se obtienen a partir de la medida del espectro de transmitancia de los vinos de 380 nm a 780 nm, utilizando el iluminante patrón D₆₅ y el observador estándar de CIE 1964 de 10°. Para ello, se dispone de un espectrofotómetro con una resolución igual ó superior a 5 nm, y con barrido (Lambda 25 UV / VIS PERKIN-ELMER). Se utilizó una cubeta de vidrio de 1 mm de trayecto óptico. Los resultados se recogieron en un programa informático acoplado, denominado VINOSCOL, que calcula directamente las coordenadas colorimétricas (L*, a* y b*) y sus magnitudes derivadas (C* y H*). Ese programa, además nos proporcionó también los resultados de color según el método oficial de la OIV (Intensidad de color, tonalidad, absorbancias a 420, 520 y 620 nm.).

Las coordenadas que definen el espacio CIELab son las siguientes:

Coordenadas colorimétricas a* y b*

La coordenada a* define la desviación del punto acromático correspondiente a la Claridad, hacia el rojo si a* > 0 ó hacia el verde si a* < 0. Puede relacionarse con la absorbancia a 520 nm (longitud de onda a la que absorben los “rojos”) del método oficial, ó con los antocianos totales.

La coordenada b^* indica la participación en el color del vino de la gama cromática que va desde el amarillo ($b^*>0$) hasta el azul ($b^*<0$). Valores elevados de b^* indican una preponderancia del amarillo en el vino. En vinos maduros el valor de b^* es más elevado, es decir, va aumentando con el envejecimiento (Iñiguez et al., 1995).

Coordenada L^*

Recibe el nombre de “claridad” y es la capacidad de reflejar la luz o el color blanco (Guzmán, 2010). Su valor está comprendido entre 0 y 100, representando $L^*=0$ el opaco. Según Casassa y Sari (2006) y Esparza et al. (2006), ésta coordenada puede relacionarse inversamente con la intensidad colorante, ya que un aumento de ésta en un vino daría lugar a un color más oscuro y por lo tanto a un valor más bajo (L^* más cercano a 0), y un valor más bajo de intensidad colorante a vinos más luminosos (valor más alto de L^*). Iñiguez et al. (1995) observó que el envejecimiento del vino conlleva un mayor valor de L^* , y por eso los tonos rojo ladrillo ó rojo teja, así como los rubí, muestran valores mayores que los violáceos ó púrpuras de vinos jóvenes.

Coordenada C^*

Representa la “croma” ó la intensidad del colorido y lo vívido que este es. Indica la contribución de a^* (rojo) y b^* (amarillos), por lo que valores más elevados de C^* presentan más saturación a la vista de los vinos (al poseer más rojos).

C^* toma el valor de cero para estímulos acromáticos, y por lo general no pasa de 150 aunque puede superar dicho valor para estímulos monocromáticos. Al comparar C^* con la intensidad de color convencional de Glories se obtiene una correlación positiva, aunque la correlación no es perfecta, ya que la intensidad solamente considera los valores a 420, 520 y 620 nm, y el parámetro C^* considera toda la escala de valores de a^* y de b^* Iñiguez et al. (1995). En un vino que está en periodo de envejecimiento se aprecia que la cromaticidad aumenta de manera paulatina.

Coordenada H^*

Representa el “matiz”. Éste parámetro se debe a los pigmentos amarillos que absorben la luz a 420 nm y longitudes cercanas. Está relacionado con el matiz ó tonalidad (A_{420} / A_{520}) de forma directa. Se expresa en ángulo.

Material y métodos

En vinos tintos envejecidos su valor está en torno a 45°, mientras que en jóvenes está en valores más bajos (de 20° a 30°).

ÍNDICE DE POLIFENOLES TOTALES

(Ribéreau – Gayon et al., 1998)

El principio de este índice tiene en cuenta la propiedad de los anillos bencénicos de la mayoría de los fenoles del vino de absorber a 280 nm de longitud de onda.

Se procedió a medir la absorbancia del vino diluido (1/100) en cubeta de cuarzo de 1 cm y a 280 nm en un espectrofotómetro Lambda 25 UV / VIS PERKIN ELMER.

$$\text{I.P.T.} = \text{Abs 280} \times \text{dilución}$$

ANTOCIANOS TOTALES

(Ribéreau-Gayon y Stonestreet, 1965 – Método de decoloración por SO₂)

Este método está basado en la decoloración de los antocianos con bisulfito sódico. Valora las antocianinas en estado libre y las antocianinas en estado combinado que son decolorables por el bisulfito de sodio.

El resultado se expresa en mg/l, y se calcula llevando a una curva patrón la diferencia de absorbancias a 520 nm del vino diluido y acidificado con el mismo vino adicionado de bisulfito sódico. Para ello se utilizaron cubetas de 1 cm de paso óptico, midiéndose en un espectrofotómetro (modelo UV / VIS PU 8720 PHILIPS).

$$\text{Antocianos (mg/l)} = (\Delta \text{ Abs 520} + 0,855) / 1,16$$

ÍNDICE DE IONIZACIÓN

(Glories, 1978)

Este método expresa la cantidad de antocianinas libres y combinadas que se encuentran en forma coloreada en el vino, es decir, nos da el porcentaje de antocianos que contribuyen realmente al color rojo del vino. Independientemente de la cantidad de anhídrido sulfuroso y del pH, este índice permite precisar el papel de las combinaciones entre los taninos y los antocianos.

El método propuesto por Glories, se basa en decolorar el vino mediante un exceso de bisulfito sódico, por una parte al pH del vino (d_1 y d_2) y por otra parte a pH 1'2 (d_3 y d_4); el índice de ionización está dado por la relación de dichos valores. Los análisis se efectuaron en un espectrofotómetro UV / VIS PU 8625 PHILIPS, y el resultado se expresó en porcentaje.

Su valor para vinos jóvenes es del 10 al 30%, aumentando en el transcurso del envejecimiento para llegar en vinos viejos al 80-90% (Ribéreau-Gayon et al., 2003).

$$I. \text{ Ionización (\%)} = (\Delta d\alpha / \Delta dr) \times 100$$

Siendo $\Delta d\alpha = (d_1 - d_2) \times 12 / 10$ y $\Delta dr = (d_3 - d_4) \times 100 / 95$

TANINOS

(Ribéreau – Gayon y Stonestreet. 1966)

En el método utilizado para su análisis se aprovecha la propiedad de las procianidinas de transformarse en antocianos al calentarlas y ponerlas en medio ácido. Este método nos proporciona tanto compuestos monómeros como los condensados, porque se produce ruptura de los condensados por calor. El resultado se expresa en g/l, y se obtiene llevando a una curva patrón la diferencia de absorbancias a 550 nm (cubeta de 1 cm) del vino acidificado calentado a 100 °C bajo refrigerante (en oscuridad) y sin calentar. Para ello se utiliza un espectrofotómetro modelo PU 8720 UV / VIS PHILIPS.

$$\text{Taninos (g/l)} = (\Delta \text{ Abs } 550 + 0,00689) / 0,055$$

Hay que reseñar que se trata de un método aproximativo, ya que no tiene en cuenta la incidencia de las diferentes estructuras presentes en el vino, de su grado de polimerización y de otros constituyentes del vino que interfieren en la dosificación (Ribéreau-Gayon et al., 2003).

CATEQUINAS

(Swaint, S. y Hillis, W. 1959)

Las catequinas, también denominadas 3-flavonoles, a diferencia de los antocianos nunca aparecen en forma de heterósidos. Los flavonoides que contienen una mitad de floroglicerina reactiva pueden reaccionar con la vainillina u otros aldehídos similares, dando un compuesto coloreado que se puede determinar cuantitativamente por colorimetría a una absorbancia máxima de 500 nm. (modelo de espectrofotómetro PU 8720 UV / VIS PHILIPS).

El resultado se obtiene de una recta de calibrado, y se expresa en mg/l de D-catequina.

$$\text{Catequinas (mg/l)} = [(\Delta \text{ Abs } 520 \times 181,9174) - 0,465708] \times \text{dilución}$$

El valor de este índice decrece a medida que aumenta el grado de polimerización, ya que es una manera indirecta de saber si hay muchos ó pocos taninos condensados en el vino (Guzmán, 2010).

ÍNDICE DE GELATINA

(Glories, 1978)

El índice de gelatina pone en evidencia la capacidad de reacción de los taninos del vino con las proteínas de la gelatina. Esta reactividad interviene en la sensación de “astringencia” que comunica la degustación del vino tinto.

El método consiste en medir los taninos del vino sin adición de gelatina (C_0), y a los tres días de adicionar la gelatina (C). Se utilizó espectrofotómetro modelo PU 8720 UV / VIS PHILIPS.

$$I. \text{ Gelatina (\%)} = [(C_0 - C) / C_0] \times 100$$

El resultado viene expresado en porcentaje. Los valores varían de 25 a 80, valores superiores a 60 indican la presencia de taninos muy reactivos con sensación de astringencia, mientras que valores bajos, inferiores a 35 ó 40 revelan ausencia de equilibrio (Ribéreau-Gayon et al., 2003).

ÍNDICE DE POLIMERIZACIÓN

(Ruiz, 1999)

Este método nos da una idea de la estabilidad de los polifenoles frente al anhídrido sulfuroso.

El procedimiento del método consiste en medir absorbancia del vino a 520 nm, tras una hora de reacción con metabisulfito potásico. La medida se hace en cubeta de 1 mm en un espectrofotómetro modelo PU 8625 UV / VIS PHILIPS. Para obtener el resultado se multiplica por 10.

$$I. \text{ Polimerización} = \text{Abs } 520 \times 10$$

ÍNDICE DE CLORHÍDRICO

(Glories, 1984)

Este índice indica el grado de polimerización de los taninos, cuantificando los taninos muy condensados con polisacáridos y sales, y por tanto en estado coloidal. Se basa en la inestabilidad de las procianidinas en medio ácido, estando la velocidad de precipitación condicionada por el grado de polimerización ó condensación. Cuando en el

Material y métodos

vino hay muchos taninos sin condensar ó poco condensados, el índice de HCl suele ser más bajo. Además, la polimerización está relacionada con la evolución del vino, por ello al principio de la crianza el valor de este índice es muy pequeño, entre 5 y 10, mientras que un vino envejecido alcanza valores entre 10 y 25, y en vinos muy maduros puede ser superior a 60.

El cálculo se hace midiendo la diferencia de absorbancia a 280 nm del vino acidificado (D_0) y transcurridas 24 horas (D). Para ello se utilizó un espectrofotómetro modelo PU 8720 UV / VIS PHILIPS. El resultado se expresa en porcentaje.

$$I. HCl (\%) = [(D_0 - D) / D_0] \times 100$$

3.3.1.3. Compuestos volátiles aportados por la madera de roble

Los compuestos volátiles aportados al vino por la madera de roble fueron analizados mediante Cromatografía de Gases.

La extracción de los compuestos aromáticos en el vino se basó en la metodología descrita por Ortega et al. (2001), cuyas condiciones se optimizaron (Martínez et al., 2011). El procedimiento fue el siguiente: en un tubo de centrifuga de fondo cónico de 20 ml con tapón de rosca se introdujeron 5 ml de vino previamente centrifugado, 9.5 ml de solución sobresaturada de sulfato de amonio, 15 μ l de solución de patrón interno (2-octanol y 3,4-dimetilfenol) a 50 ppm y 0.200 ml de diclorometano. Dicho tubo se mantuvo en agitación horizontal durante 60 minutos a 400 r.p.m., y posteriormente se centrifugó a 2500 rpm en frío (0°C) durante 10 minutos. Por último, se recogió la fase orgánica, que queda en el fondo del tubo, con una jeringa de cristal de 250 μ l y se depositó en un vial con inserto para insertarlos automáticamente en el cromatógrafo.

Las condiciones cromatográficas utilizadas se basaron en las descritas por Martínez (2004) y fueron las siguientes:

- Cromatógrafo: Hewlett Packard HP-6890 series II con detector FID.

- Columna capilar: DB-WAX (50 m de longitud x 0'2 mm de diámetro interno x 0'2 µm de espesor).
- Volumen de inyección: 2 µl
- Modo de inyección: splitless 0'50 min.
- Temperatura del inyector: 250 °C
- Gas portador: 1 ml/min de nitrógeno
- Temperatura del horno:
 - Inicial: 75°C durante 5 minutos
 - Rampa: 3'3°C / minuto hasta 240°C, mantener 20 minutos
- Detector: FID a 240°C.
 - Flujo de aire: 450 ml/min.
 - Flujo de H₂: 40 ml/min
 - Gas auxiliar: nitrógeno a 45 ml/min.
- Tiempo del cromatograma: 75 minutos.

Los compuestos analizados por este método fueron los siguientes: furfural, 5-metilfurfural, 5-hidroximetilfurfural, alcohol furfúrico, vainillina, siringaldehído, whiskylactona (cis y trans), guayacol, 4-metilguayacol, 4-etilguayacol, 4-etilfenol, 4-vinilguayacol, 4-vinilfenol, fenol, eugenol, trans-isoegenol y siringol. Los patrones cromatográficos de cada sustancia, con un grado de pureza del 98-99%, se adquirieron a la firma Sigma-Aldrich S.A.

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, por el método del patrón interno, se realizó mediante las rectas de calibrado obtenidas con los extractos de cada compuesto en solución hidroalcohólica (13'6 % de etanol y pH de 3'60) a diferentes concentraciones.

3.3.1.4. Polifenoles de bajo peso molecular

La determinación de los ácidos fenólicos, flavonoides y estilbenos en los vinos fue realizada mediante H.P.L.C. El método empleado se basó en el descrito por (Martínez, 2004), se amplió el número de compuestos analizados, se optimizaron las condiciones cromatográficas y los volúmenes de muestra y se eliminaron los solventes orgánicos empleados en la extracción, trabajando con pinchazo directo del vino.

Material y métodos

Los compuestos analizados fueron los siguientes: ácido gálico, ácido protocatéuico, ácido p-hidroxibenzóico, ácido vainílico, ácido sirínigico, ácido caféico, ácido ferúlico, ácido cumárico (cis y trans), ácido caftárico (cafeoil tartárico), ácido feftárico (feruloil tartárico), ácido cutárico (cumaroil tartárico), ácido elágico, catequina, epicatequina, rutina, quercetina, resveratrol trans y glucósido de resveratrol trans. Los patrones cromatográficos de cada sustancia, con un grado de pureza del 97-99%, se adquirieron a la firma Sigma-Aldrich S.A.

Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes:

- Equipo de Cromatografía Líquida: Hewlett Packard HP-1100
- Columna: Zorbax Eclipse Plus C₁₈ (300 mm x150 mm x 3.9 µm)
- Eluyentes: A (agua /ácido acético, 98/2), B (agua /acetonitrilo /ácido acético, 78/20/2) y C (metanol).
- Flujo: 0.9 ml/min
- Gradiente de la fase móvil:

Tiempo (min)	A %	B %	C %
0	100	0	0
60	20	80	0
85	20	80	0
86	0	0	100
90	100	0	0

- Inyección: 30 µl
- Detector: Diodo de Array entre 210 y 360 nm

Las muestras de vino se centrifugaron (4000 r.p.m. / 0°C / 10 min) y se filtraron por 0,45 µm previamente a su inyección en el equipo. La identificación de los compuestos se llevó a cabo por comparación de los tiempos de retención y de los parámetros espectrales de los picos cromatográficos con los de las sustancias patrón. La opción "pureza del pico" del software del fotodiodo de array permitió corroborar la pureza de los picos cromatográficos, y evitar los errores por solapamiento de picos. La identificación de algunos compuestos presentes en el vino, de los que no se disponía de patrones comerciales (ácido caftárico, ácido cutárico, ácido feftárico, ácido cumárico cis y glucósido de resveratrol trans) se realizó en base a la información

bibliográfica de otros trabajos (Peña *et al.*, 1997), y su cuantificación con la recta de calibrado del compuesto patrón con características más afines.

3.3.2.- Análisis organoléptico

El análisis organoléptico, comúnmente denominada “cata” se realizó coincidiendo con los trasiegos, es decir cada 6 meses.

Para ello, se contó con un panel de 10 catadores expertos de la D.O.Ca. Rioja, formado por técnicos del Consejo Regulador de la D.O.Ca. Rioja, Estaciones Enológicas del País Vasco y Navarra, diferentes bodegas comerciales de la D.O.Ca. Rioja y los propios investigadores de la Sección de Viticultura y Enología del CIDA.

La técnica utilizada fue la de cata ciega, en la que las muestras se evaluaron en orden aleatorio mediante una ficha de cata, en la cual se valoraban diferentes fases del vino: fase visual, fase olfativa (intensidad y calidad), fase gustativa (intensidad y calidad) y armonía (Figura 11). Se trata de una ficha de cata considerada oficial en algunas D.O., cuya valoración es cuantitativa decreciente al aumentar la calidad, es decir, a mayor calidad menor puntuación. Además, también se valoraron los atributos aromáticos en una escala de intensidad de 1 a10, incidiendo con especial atención sobre los atributos terciarios, que son los aportados al vino por la barrica (especies, madera, tostado, ahumado, balsámico,...). Asimismo, se valoraron las características gustativas (astringencia, estructura, persistencia y aroma retronasal).

La sala de catas utilizada, se encuentra en el CIDA, y cumple con las condiciones exigidas por la Norma UNE 87-004-79 en cuanto a temperatura, iluminación, etc.

3.3.3.- Tratamiento estadístico

Para llevar a cabo el análisis estadístico se utilizó el programa informático SPSS versión 15.0 *para Windows*. En el análisis univariante se calculó la media y la desviación estándar, aplicando el análisis de varianza ANOVA para comparar entre los valores medios y ver si pueden ser consideradas estadísticamente diferentes, trabajando a niveles de confianza de $p = 0.05$; en el caso de existir diferencias significativas se utilizó el test de Tukey para la separación de medias.

Material y métodos

También se realizó análisis multivariante, mediante análisis canónico discriminante, con el cual se determina si los grupos establecidos dentro de un conjunto de datos son estadísticamente diferentes, teniendo en cuenta las variables estudiadas ó grupos de ellas. Con el análisis discriminante se obtienen tantas funciones canónicas como número de grupos menos uno, aunque se representan gráficamente únicamente las dos primeras que son las que tienen un porcentaje de varianza más elevado, y por lo tanto las que explican mejor las diferencias. Al proyectar las muestras en el plano definido por las dos funciones principales, la distribución de dichas muestras no responde directamente a la semejanza entre ellas, de tal forma que la distancia entre dos observaciones se interpreta en términos de similitud, por lo que las distancias geométricas en el plano coinciden con las distancias estadísticas.

Figura 11. Ficha de cata empleada para la evaluación sensorial de los vinos

FICHA DE CATA VINOS ENVEJECIDOS EN BARRICA

Fecha:

Catador:

Muestra:

Fase		Valoración						Total
		Excelente	Muy Bien	Bien	Correcto	Regular	Defectuoso	
Visual		0	1	3	4	6	9	
Olfativa	Intensidad	0	2	6	8	12	18	
	Calidad	0	2	6	8	12	18	
Gustativa	Intensidad	0	2	6	12	18	27	
	Calidad	0	3	9	12	18	27	
Armonía		0	3	9	12	18	27	

Descripción atributos sensoriales											
Aromas	Afrutado	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Varietal	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Vegetal	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Otros	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Espicias	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Madera-tostado	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Almendra-caramelo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Vainilla	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Ahumado	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Balsámico	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Cuero-fenólico	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Otros	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Paladar	Estructura	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Persistencia		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Aroma Retronasal		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Astringencia		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Observaciones:											

Valoración según la puntuación total: **Excelente: 0-7; Muy Bien: 8-23; Bien: 24-44; Correcto: 45-65; Regular: 63-78; Defectuoso: 79-90.**

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- CRIANZA EN BARRICA

4.1.1.- PARÁMETROS GENERALES DEL VINO

4.1.1.1.- Influencia del origen de la madera de roble

La composición general media de los vinos durante diferentes tiempos (6, 12, 18 y 24 meses) de crianza en barricas de roble de diferentes orígenes se expone en las Tablas 5, 6, 7 y 8.

Como se observa en la Tabla 5, a los 6 meses de crianza en barrica se apreciaron diferencias estadísticamente significativas en función del tipo de roble en la mayor parte de los parámetros generales de la composición del vino, con la excepción de ácido tartárico, potasio y acidez volátil. El grado alcohólico y el extracto seco fueron algo más elevados en barricas de roble de nuevos orígenes (húngaro y español), mientras que la acidez total fue mayor en roble americano.

Tabla 5. Parámetros generales de los vinos con 6 meses de crianza en barrica (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Grado alcohólico (% v/v)	13,5 \pm 0,00 b	13,5 \pm 0,00 b	13,6 \pm 0,00 a	13,6 \pm 0,00 a
Extracto seco (g/l)	28,8 \pm 0,20 b	28,8 \pm 0,20 b	29,2 \pm 0,00 a	29,2 \pm 0,00 a
pH	3,53 \pm 0,01 a	3,51 \pm 0,01 b	3,52 \pm 0,00 b	3,54 \pm 0,00 a
Acidez total (g/l)	5,73 \pm 0,03 a	5,59 \pm 0,03 b	5,59 \pm 0,05 b	5,64 \pm 0,08 b
Ácido tartárico (g/l)	2,28 \pm 0,07	2,37 \pm 0,06	2,38 \pm 0,08	2,26 \pm 0,04
Potasio (mg/l)	888 \pm 11,34	887 \pm 6,47	896 \pm 10,60	895 \pm 18,03
Acidez volátil (g/l)	0,64 \pm 0,01	0,61 \pm 0,02	0,63 \pm 0,01	0,66 \pm 0,03
Sulfuroso libre (mg/l)	25,0 \pm 4,43 b	27,5 \pm 4,14 ab	25,5 \pm 2,66 b	34,0 \pm 5,20 a
Sulfuroso total (mg/l)	49,8 \pm 4,88 b	56,0 \pm 2,45 ab	55,7 \pm 6,28 ab	65,0 \pm 1,73 a
Turbidez (NTU)	5,72 \pm 0,08 a	5,75 \pm 0,16 a	5,30 \pm 0,17 b	5,53 \pm 0,12 ab

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

A los 12 meses de crianza en barrica (Tabla 6), las diferencias anteriormente indicadas entre los vinos envejecidos en los distintos tipos de roble se redujeron, observándose solamente en los parámetros relacionados con la acidez (pH, acidez total y ácido tartárico). El roble americano presentó el valor más elevado de pH, lo que se correspondió con una acidez total más baja.

Tabla 6. Parámetros generales de los vinos con 12 meses de crianza en barrica (Media ± desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Grado alcohólico (% v/v)	13,7±0,00	13,7±0,04	13,7±0,00	13,7±0,06
Extracto seco (g/l)	30,0±0,09	30,0±0,09	30,0±0,00	30,0±0,25
pH	3,54±0,00 a	3,50±0,01 b	3,50±0,01 b	3,50±0,01 b
Acidez total (g/l)	5,49±0,02 c	5,65±0,02 b	5,64±0,02 b	5,72±0,02 a
Ácido tartárico (g/l)	2,30±0,03 ab	2,21±0,02 c	2,32±0,03 a	2,25±0,02 bc
Potasio (mg/l)	911±7,7	899±12,7	907±10,47	905±14,14
Acidez volátil (g/l)	0,75±0,02	0,74±0,01	0,73±0,02	0,75±0,00
Sulfuroso libre (mg/l)	21,0±1,41	21,2±1,30	22,2±5,50	27,3±1,53
Sulfuroso total (mg/l)	64,8±6,69	59,8±4,38	55,2±5,02	60,3±3,51
Turbidez (NTU)	3,04±0,11	3,08±0,30	3,12±0,59	3,10±0,50

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para p≤0,05

Después de 18 meses de crianza (Tabla 7), se observaron más diferencias entre orígenes de roble que a los de 12 meses. Se obtuvieron diferencias significativas en la mayor parte de los parámetros analizados, excepto en: extracto seco, acidez total y sulfuroso total.

Tabla 7. Parámetros generales de los vinos con 18 meses de crianza en barrica (Media ± desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Grado alcohólico (% v/v)	13,8±0,05 ab	13,9±0,06 a	13,8±0,00 ab	13,7±0,00 b
Extracto seco (g/l)	30,2±0,10	30,5±0,29	30,2±0,00	30,5±0,00
pH	3,48±0,01 bc	3,47±0,00 c	3,49±0,01 b	3,52±0,01 a
Acidez total (g/l)	5,82±0,02	5,83±0,03	5,82±0,02	5,82±0,02
Ácido tartárico (g/l)	2,29±0,03 ab	2,48±0,06 a	2,43±0,04 a	2,11±0,22 b
Potasio (mg/l)	948±5,01 a	914±5,10 b	920±17,80 ab	915±15,28 b
Acidez volátil (g/l)	0,84±0,03 a	0,80±0,02 b	0,81±0,02 ab	0,82±0,00 ab
Sulfuroso libre (mg/l)	23,1±0,60 c	28,5±2,30 bc	34,7±6,40 ab	42,3±3,06 a
Sulfuroso total (mg/l)	84,3±1,72	91,5±6,87	89,0±3,00	87,0±6,24
Turbidez (NTU)	1,75±0,06 a	1,55±0,06 b	1,53±0,05 b	1,53±0,06 b

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para p≤0,05

Cuando se prolongó el período de crianza hasta los 2 años (Tabla 8), se apreciaron diferencias significativas en función del tipo de roble en todos los parámetros excepto en extracto seco, pH, sulfuroso libre y turbidez. El roble americano se mostró muy semejante al

roble español en la mayoría de parámetros, igualmente se observó cierta similitud entre los robles húngaro y francés.

Tabla 8. Parámetros generales de los vinos con 24 meses de crianza en barrica (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Grado alcohólico (% v/v)	13,8 \pm 0,00 b	14,0 \pm 0,00 a	14,0 \pm 0,00 a	13,8 \pm 0,00 b
Extracto seco (g/l)	30,7 \pm 0,00	30,7 \pm 0,00	30,7 \pm 0,00	30,7 \pm 0,00
pH	3,45 \pm 0,00	3,45 \pm 0,01	3,47 \pm 0,02	3,47 \pm 0,00
Acidez total (g/l)	5,91 \pm 0,02 b	6,08 \pm 0,04 a	6,05 \pm 0,06 a	5,86 \pm 0,02 b
Ácido tartárico (g/l)	2,26 \pm 0,03 b	2,38 \pm 0,06 ab	2,41 \pm 0,03 a	2,24 \pm 0,08 b
Potasio (mg/l)	943 \pm 6,61 a	897 \pm 1,44 b	908 \pm 11,27 b	905 \pm 5,00 b
Acidez volátil (g/l)	0,94 \pm 0,01 a	0,86 \pm 0,02 b	0,87 \pm 0,02 b	0,92 \pm 0,02 a
Sulfuroso libre (mg/l)	25,7 \pm 4,51	21,3 \pm 1,53	21,5 \pm 12,42	26,4 \pm 3,67
Sulfuroso total (mg/l)	70,0 \pm 14,73 b	83,0 \pm 3,00 ab	65,0 \pm 38,37 b	98,8 \pm 6,40 a
Turbidez (NTU)	1,45 \pm 0,05	1,46 \pm 0,13	1,34 \pm 0,05	1,34 \pm 0,13

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

El grado alcohólico, a los 2 años de crianza fue ligeramente superior en los vinos envejecidos en roble francés y húngaro, lo cual podría justificarse por la mayor evaporación de etanol que se produce en barricas de roble americano, ya que las duelas cortadas por aserrado son más porosas. Estos resultados coinciden con lo observado por otros autores (González-Mendoza et al., 2006; Martínez, 2004; Pomar y González-Mendoza, 2001). Asimismo, el comportamiento del roble español parece indicar que se trata de una madera más porosa que la de los robles europeos.

La acidez total al principio de la crianza (6 meses) fue superior en roble americano, pero al final del proceso (24 meses) los valores más elevados correspondieron a los vinos envejecidos en roble francés y húngaro, hecho que podría justificarse por la mayor extracción de ácidos de dichas maderas. Estos resultados, en lo referente al roble francés, coinciden con lo observado por Aiken y Noble (1984), Martínez (2004) y Martínez (1999).

El contenido medio de potasio fue ligeramente superior en los vinos criados en roble americano, resultados similares fueron observados por Aiken et al., (1984), aunque las diferencias no fueron estadísticamente significativas hasta el final del proceso de crianza.

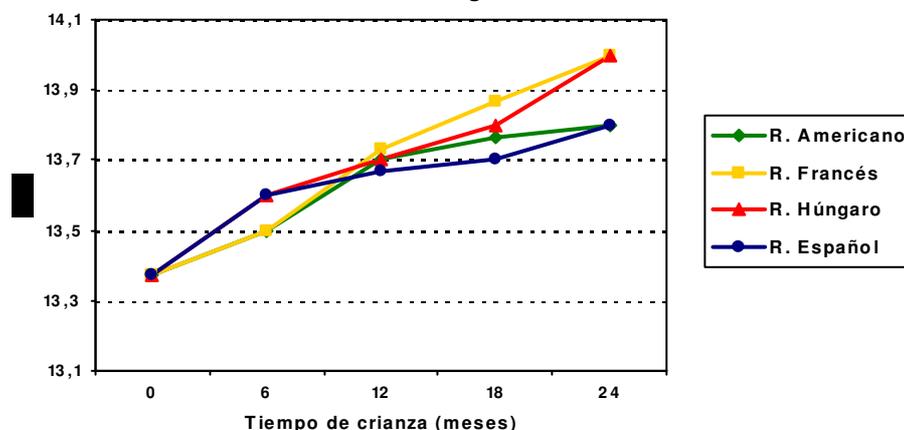
En cuanto a la acidez volátil, ésta no se vio afectada por el origen del roble durante el primer año de crianza. Sin embargo, al final del proceso (24 meses) los vinos en barricas de

roble americano y español mostraron los valores más elevados en este parámetro. Otros autores (del Álamo et al., 2000; Martínez, 1999 y 2004) obtuvieron resultados similares, concluyendo que después de 24 meses de crianza la acidez volátil fue más elevada en vinos envejecidos en barricas de roble americano que en roble francés.

4.1.1.2.- Evolución durante 2 años de crianza en barrica

La evolución de los parámetros generales a lo largo del tiempo de crianza en barrica fue similar en los distintos tipos de robles. En el caso del **grado alcohólico** (Figura 12), se apreció un cierto aumento, que puede deberse a la evaporación de agua en barrica durante la crianza. Aiken et al. (1984), Hidalgo (2003) y Martínez (2004 y 2006) obtuvieron los mismos resultados, atribuyendo dicha evaporación a las condiciones de humedad y temperatura de la bodega, ya que el grado puede aumentar cuando la humedad ambiental es baja. A los 24 meses de crianza, como ya se ha indicado, se observaron diferencias en el grado alcohólico entre dos grupos de vinos; los criados en roble francés y húngaro fueron similares y más elevados que en los robles americano y español.

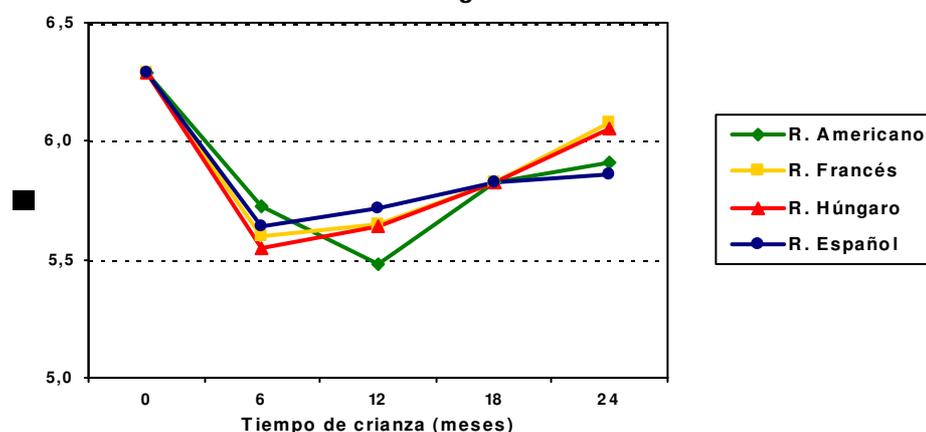
Figura 12. Evolución del grado alcohólico durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



La **acidez total** de los vinos (Figura 13) descendió durante los primeros 6 meses, manteniéndose estable hasta los 12, excepto en el roble americano que continuó disminuyendo. Esta disminución puede atribuirse a la fuerte precipitación de sales tártricas y de otros compuestos, que tiene lugar en los primeros meses de crianza y que permite la estabilización del vino (Martínez, 2000, 2004 y 2006; Martínez et al., 2005a y 2006b). Al prolongarse el tiempo de crianza hasta los 24 meses, la acidez total aumentó muy ligeramente debido a la cesión de ácidos carboxílicos, fenólicos y volátiles de la madera de roble al vino. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros muchos autores (Aiken et al., 1984; González-Mendoza et al., 2006; Martínez, 2004; Martínez et al., 2005a y 2006b;

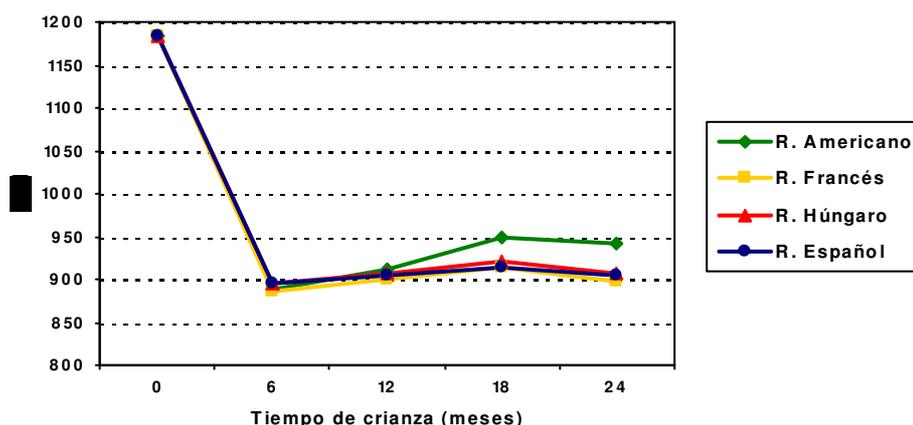
Pomar y González-Mendoza, 2001). Al final del período de crianza, en este parámetro también fueron similares los vinos envejecidos en roble francés y húngaro, y diferentes a los criados en roble americano y español.

Figura 13. Evolución de la acidez total durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



El contenido en **potasio** (Figura 14) disminuyó hasta los 6 meses de crianza de forma brusca, debido principalmente a la precipitación de bitartrato potásico. A partir de ese momento, su contenido se mantuvo prácticamente estable, excepto en las barricas de roble americano, que aumentó muy ligeramente. Aiken et al. (1984) también observaron un aumento de potasio en vinos de roble americano que justificaron por su posible extracción de la madera por el vino.

Figura 14. Evolución del potasio durante la crianza en barrica

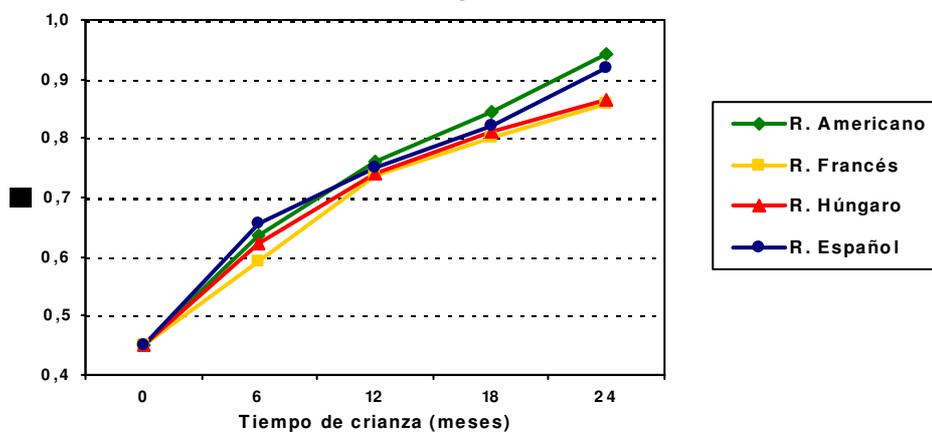


La **acidez volátil** en los vinos (Figura 15) aumentó durante los 24 meses de crianza debido a una ligera cesión de ácido acético por parte de las barricas nuevas, y principalmente a los procesos microbiológicos que se producen. Algunas unidades de xilosa de las hemicelulosas de la madera presentan grupos acetilo, los cuales pueden dar lugar a

Crianza en barrica

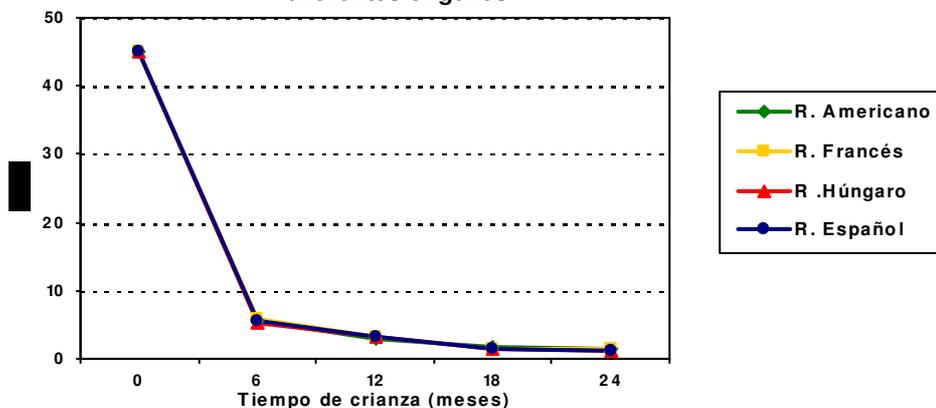
la formación de ácido acético libre, mediante hidrólisis, durante el tostado de las duelas. Estos resultados coinciden con los obtenidos por numerosos autores (del Álamo et al., 2000; Martínez 1999 y 2004; Martínez et al., 2005a y 2006b; Pomar y González-Mendoza, 2001; Zamora, 2000 y 2003b). Otros autores como González-Mendoza et al. (2006) atribuyen dicho aumento a los fenómenos oxidativos producidos durante la crianza, en los cuales el etanol se oxida a ácido acético. Como ya se ha indicado, a partir de los 12 meses de crianza se puede observar un ligero aumento de este parámetro en vinos envejecidos en barricas de roble americano y español respecto a los de francés y húngaro.

Figura 15. Evolución de la acidez volátil durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



La **turbidez** de los vinos experimentó un descenso notable durante los primeros 6 meses de crianza (Figura 16), momento en el que el vino alcanzó una mayor estabilización, debido a las precipitaciones de compuestos inestables en la barrica. Durante el resto del proceso de envejecimiento siguió disminuyendo de forma suave hasta valores muy bajos.

Figura 16. Evolución de la turbidez durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



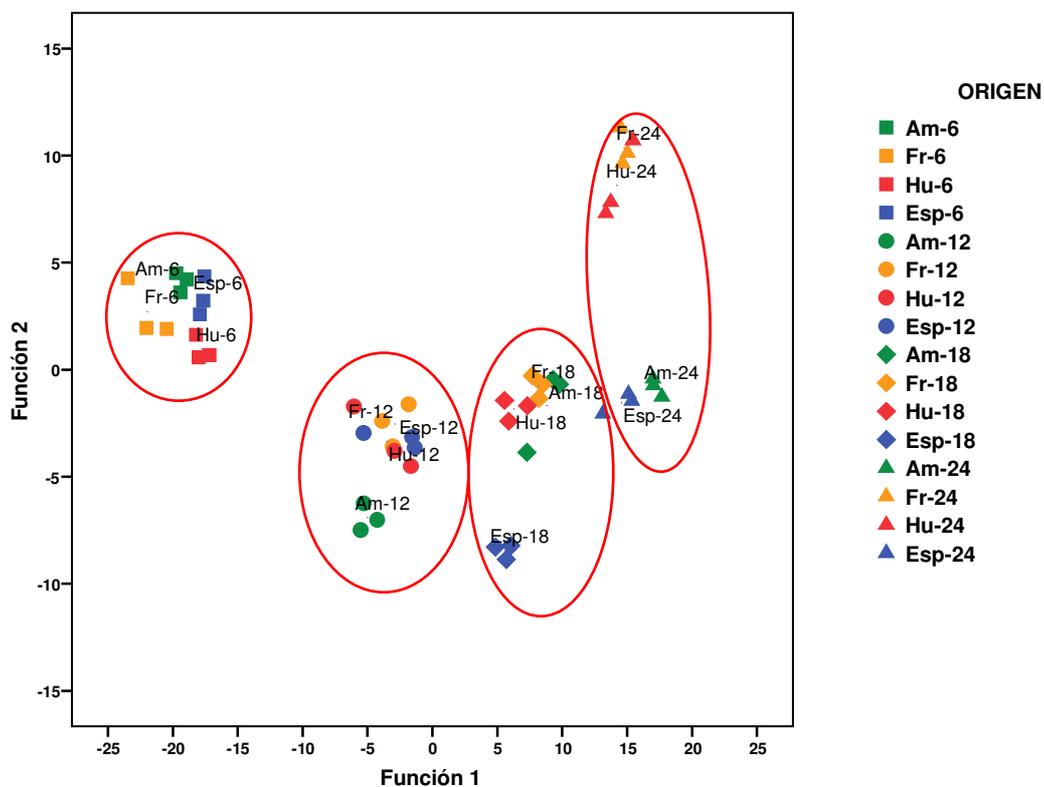
4.1.1.3.- Estudio estadístico de los resultados mediante análisis multivariante

Tras observar la influencia del origen de la madera de roble en los parámetros generales del vino, y la evolución de éstos a lo largo de dos años de crianza en barrica, se realizó un análisis canónico discriminante con todos los vinos estudiados, para determinar si los vinos envejecidos en maderas de distintos orígenes podían diferenciarse en función del origen del roble y del tiempo de permanencia en barrica.

Este análisis nos condujo a un modelo matemático que explicó el 100% de la dispersión total, distribuida entre 9 funciones canónicas. En la Figura 17 se muestra la proyección de los puntos de cada muestra en el plano definido por los dos ejes canónicos principales (Función 1 y 2), los cuales representan un porcentaje de varianza acumulado del 84,9% del total de la dispersión, correlaciones canónicas de 0,998 y 0,986 y valores propios de 258,9 y 36,04, respectivamente para cada función. El eje canónico 1 ó Función 1 explicó el 74,5% de la varianza, y las variables con más peso fueron la *turbidez* y la *acidez volátil*, mientras que para la Función 2, con el 10,4% de la varianza, los principales parámetros fueron la *acidez total* y el *grado alcohólico*. La correlación de puntos muestra un patrón de distribución en el cual se pueden distinguir cuatro grupos definidos, según la Función 1, que se relacionaron con el tiempo de permanencia en barrica. Los vinos con menor tiempo de crianza en barrica (6 y 12 meses) se situaron en la parte negativa del eje, desplazándose hacia valores más positivos al prolongar el envejecimiento hasta 18 y 24 meses. La Función canónica 2 únicamente permitió la separación de los vinos envejecidos durante 6 meses y los criados en barricas de roble francés y húngaro durante 24 meses.

Los resultados del análisis canónico discriminante confirmaron los obtenidos anteriormente mediante el ANOVA. La clasificación de las muestras según la Función 1 se correlacionó fundamentalmente con la evolución de la acidez volátil de los vinos a lo largo del periodo de crianza en barrica. En cuanto a la Función 2, se observó cierta influencia del tiempo de crianza, y del origen del roble al cabo de 2 años en barrica. En este último caso se obtuvieron dos grupos de muestras, por un lado los vinos en roble francés y húngaro, y por otro en roble americano y español, que fueron los que presentaron los valores más bajos en cuanto a grado alcohólico y acidez total.

Figura 17. Análisis canónico discriminante de los parámetros generales de los vinos durante la crianza en barrica



Porcentaje de Varianza explicada 84,9% (Función 1: 74,5% y Función 2: 10,4%). Autovalores para Función 1 y Función 2: 258,9 y 36,04 y Correlación Canónica: 0,998 y 0,986, respectivamente.

4.1.2.- PARÁMETROS CROMÁTICOS DEL VINO

4.1.2.1.- Influencia del origen de la madera de roble

La composición polifenólica de los vinos durante diferentes tiempos (6, 12, 18 y 24 meses) de crianza en barricas de distintos orígenes se expone en las Tablas 9, 10, 11 y 12.

A los 6 meses se obtuvieron diferencias significativas relacionadas con el origen del roble en los parámetros siguientes: porcentaje de color azul (% D.O. 620 nm), coordenada CIELab a*, polifenoles totales, antocianos, taninos, catequinas e índices de gelatina y HCl.

Tabla 9. Parámetros de color de los vinos con 6 meses de crianza en barrica (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
D.O. 420 nm	4,697 \pm 0,10	4,601 \pm 0,14	4,590 \pm 0,18	4,360 \pm 0,15
% color amarillo	32,1 \pm 0,17	31,9 \pm 0,37	32,3 \pm 0,65	32,5 \pm 0,26
D.O. 520 nm	8,244 \pm 0,22	8,159 \pm 0,40	8,000 \pm 0,54	7,490 \pm 0,34
% color rojo	56,3 \pm 0,12	56,7 \pm 0,40	56,2 \pm 0,72	55,7 \pm 0,22
D.O. 620 nm	1,691 \pm 0,05	1,639 \pm 0,07	1,640 \pm 0,10	1,590 \pm 0,08
% color azul	11,6 \pm 0,06 ab	11,4 \pm 0,08 b	11,6 \pm 0,18 ab	11,8 \pm 0,13 a
Color rojo puro (%)	61,3 \pm 0,19	61,7 \pm 0,63	61,0 \pm 1,14	60,3 \pm 0,36
Intensidad de color	14,6 \pm 0,36	14,4 \pm 0,61	14,2 \pm 0,81	13,4 \pm 0,58
Tonalidad	0,570 \pm 0,00	0,564 \pm 0,01	0,580 \pm 0,02	0,580 \pm 0,01
a*	38,9 \pm 0,63 b	39,8 \pm 0,86 ab	39,3 \pm 1,26 ab	41,5 \pm 1,07 a
b*	14,5 \pm 0,80	15,6 \pm 1,09	15,1 \pm 1,55	17,5 \pm 1,35
L*	8,44 \pm 0,47	9,07 \pm 0,63	8,78 \pm 0,90	10,2 \pm 0,79
C*	41,5 \pm 0,87	42,7 \pm 1,20	42,1 \pm 1,73	45,0 \pm 1,52
H* (°)	20,5 \pm 0,73	21,4 \pm 0,92	21,0 \pm 1,33	22,8 \pm 1,03
IPT 280 nm	72,4 \pm 0,14 b	72,7 \pm 0,71 b	72,7 \pm 0,40 b	75,7 \pm 1,19 a
Antocianos (mg/l)	735 \pm 12,77 a	722 \pm 8,89 a	714 \pm 2,31 ab	690 \pm 9,29 b
Índice de ionización (%)	31,3 \pm 0,36	31,2 \pm 2,05	29,6 \pm 2,25	30,8 \pm 1,89
Taninos (g/l)	3,92 \pm 0,17 a	3,33 \pm 0,19 b	3,27 \pm 0,33 b	3,01 \pm 0,15 b
Catequinas (mg/l)	1613 \pm 36,06 b	1726 \pm 14,43 a	1695 \pm 21,22 a	1621 \pm 17,35 b
Índice de gelatina (%)	56,4 \pm 1,76 a	52,1 \pm 1,83 a	56,4 \pm 1,19 a	43,5 \pm 2,59 b
Índice de polimerización	2,83 \pm 0,04	2,77 \pm 0,07	2,78 \pm 0,07	2,94 \pm 0,09
Índice de HCl (%)	31,6 \pm 0,88 b	27,7 \pm 0,98 c	31,1 \pm 0,45 bc	35,8 \pm 2,37 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Crianza en barrica

Los vinos criados en roble español presentaron los valores más elevados de porcentaje de color azul, coordenada a* (relacionada con el color rojo), polifenoles totales e índice de HCl (condensación de antocianos y taninos), y el menor contenido de antocianos e índice de gelatina (astringencia). En barricas de roble americano el contenido de taninos fue más alto, mientras que los robles europeos (francés y húngaro) destacaron por una concentración más elevada de catequinas, como consecuencia de su menor grado de polimerización.

La composición polifenólica de los vinos con 12 meses de crianza en barricas de diferentes orígenes se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10. Parámetros de color de los vinos con 12 meses de crianza en barrica (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
D.O. 420 nm	4,935 \pm 0,04	4,743 \pm 0,16	4,576 \pm 0,25	4,684 \pm 0,16
% color amarillo	34,2 \pm 0,07	34,3 \pm 0,30	34,2 \pm 0,42	34,3 \pm 0,20
D.O. 520 nm	7,738 \pm 0,06	7,450 \pm 0,34	7,261 \pm 0,50	7,270 \pm 0,27
% color rojo	53,6 \pm 0,07 ab	53,8 \pm 0,26 a	54,2 \pm 0,38 a	53,2 \pm 0,09 b
D.O. 620 nm	1,772 \pm 0,03	1,643 \pm 0,08	1,564 \pm 0,14	1,711 \pm 0,10
% color azul	12,3 \pm 0,08 ab	11,9 \pm 0,09 bc	11,7 \pm 0,29 c	12,5 \pm 0,22 a
Color rojo puro (%)	56,7 \pm 0,12 ab	57,1 \pm 0,44 a	57,7 \pm 0,66 a	56,0 \pm 0,16 b
Intensidad de color	14,4 \pm 0,12	13,8 \pm 0,58	13,4 \pm 0,89	13,7 \pm 0,52
Tonalidad	0,638 \pm 0,00	0,637 \pm 0,01	0,631 \pm 0,01	0,644 \pm 0,00
a*	36,6 \pm 0,42	38,8 \pm 1,24	40,0 \pm 1,97	39,1 \pm 1,21
b*	12,3 \pm 0,37	14,7 \pm 1,51	16,2 \pm 2,47	14,8 \pm 1,46
L*	7,14 \pm 0,22	8,53 \pm 0,88	9,40 \pm 1,43	8,59 \pm 0,85
C*	38,6 \pm 0,51	41,5 \pm 1,70	43,2 \pm 2,74	41,9 \pm 1,64
H* (°)	18,6 \pm 0,34	20,7 \pm 1,32	21,9 \pm 2,11	20,7 \pm 1,31
IPT 280 nm	71,0 \pm 0,33 b	71,9 \pm 0,58 b	71,4 \pm 0,16 b	75,3 \pm 0,38 a
Antocianos (mg/l)	493 \pm 6,66 b	524 \pm 13,20 a	527 \pm 8,89 a	462 \pm 2,31 c
Índice de ionización (%)	35,0 \pm 0,27	33,4 \pm 2,19	31,9 \pm 3,32	32,9 \pm 1,69
Taninos (g/l)	3,73 \pm 0,16	3,94 \pm 0,35	3,54 \pm 0,36	3,58 \pm 0,05
Catequinas (mg/l)	1483 \pm 32,35 b	1540 \pm 4,73 a	1537 \pm 8,02 a	1407 \pm 4,51 c
Índice de gelatina (%)	56,5 \pm 0,37	56,3 \pm 4,84	51,3 \pm 4,22	57,8 \pm 0,70
Índice de polimerización	3,48 \pm 0,02 ab	3,27 \pm 0,06 ab	3,18 \pm 0,21 b	3,57 \pm 0,14 a
Índice de HCl (%)	25,4 \pm 1,24 b	26,9 \pm 1,14 b	25,7 \pm 2,43 b	31,3 \pm 0,19 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Se apreciaron diferencias en el porcentaje de color rojo (% D.O. 520 nm) entre vinos criados en barricas de roble español y los criados en roble húngaro y francés, siendo más elevado en estos dos últimos orígenes. Por otra parte, el color rojo puro y los antocianos fueron más bajos en roble español. El contenido en polifenoles totales fue significativamente superior en el roble español, al igual que ocurría a los 6 meses de crianza en barrica. Los índices de HCl y de polimerización también fueron más elevados en roble español, probablemente como consecuencia de la mayor combinación entre antocianos y taninos en los vinos criados en este tipo de madera. Por el contrario, el contenido de catequinas en el roble español fue el más reducido, debido a una mayor polimerización favorecida por la microoxigenación en los vinos envejecidos en este tipo de roble (Del Álamo et al., 2000 y 2002; Martínez, 2004). En el resto de parámetros de color no se observaron diferencias estadísticamente significativas relacionadas con el origen del roble de las barricas.

Después de 18 meses de crianza en barrica (Tabla 11), los parámetros que mostraron diferencias significativas entre orígenes de roble fueron muy similares a los observados a los 12 meses. Así, el vino criado en roble español presentó valores superiores de polifenoles totales y porcentaje de color azul (sin diferencias significativas con el americano), y el menor porcentaje de color rojo. La astringencia (índice de gelatina) fue más elevada en vinos criados en roble francés y español, hecho que podría estar relacionado con la mayor concentración de elagitaninos que presentan estas maderas. Al igual que a los 12 meses de crianza, el índice de polimerización fue más elevado en los robles americano y español, y menor en los robles europeos, por lo que el contenido en catequinas se mantuvo más elevado en estos últimos.

A los 2 años de crianza en barrica (Tabla 12), el porcentaje de color rojo y el color rojo puro continuaron siendo más bajos en los vinos criados en roble español, aunque sin diferencias respecto al húngaro. Por otra parte, el porcentaje de color azul fue más alto en los robles español y americano. Siguiendo la tendencia indicada anteriormente, durante todo el proceso de crianza en barrica, los polifenoles totales fueron más elevados en vinos criados en roble español, aunque las diferencias no tuvieron significación estadística a los 2 años de crianza respecto a los robles europeos (francés y húngaro). Por primera vez en todo el tiempo de crianza en barrica, se observaron diferencias significativas en el índice de ionización, correspondiendo a los vinos envejecidos en roble americano y francés los valores más elevados, y el más bajo a los envejecidos en roble español.

Crianza en barrica

Las diferencias observadas para otros tiempos de crianza respecto al índice de polimerización y catequinas se mantuvieron al cabo de 2 años. Los vinos criados en roble español y americano tuvieron mayor grado de polimerización, y por ello su concentración de catequinas experimentó un mayor descenso. Por el contrario, en las barricas de roble húngaro y francés estos compuestos se mantuvieron más elevados, probablemente debido a que las reacciones de polimerización fueron más reducidas.

Tabla 11. Parámetros de color de los vinos con 18 meses de crianza en barrica (Media ± desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
D.O. 420 nm	4,707±0,04	4,608±0,04	4,417±0,21	4,524±0,18
% color amarillo	36,6±0,09	36,8±0,10	37,1±0,30	37,0±0,33
D.O. 520 nm	6,599±0,08	6,418±0,08	6,098±0,35	6,207±0,31
% color rojo	51,2±0,08 a	51,3±0,12 a	51,1±0,13 a	50,7±0,14 b
D.O. 620 nm	1,572±0,02	1,483±0,02	1,411±0,10	1,514±0,10
% color azul	12,2±0,01 a	11,9±0,06 b	11,8±0,18 b	12,4±0,19 a
Color rojo puro (%)	52,4±0,15 a	52,6±0,23 a	52,2±0,26 a	51,4±0,28 b
Intensidad de color	12,9±0,13	12,5±0,15	11,9±0,67	12,3±0,59
Tonalidad	0,713±0,00	0,718±0,00	0,724±0,01	0,729±0,01
a*	39,0±0,43	40,4±0,46	41,5±1,40	40,9±1,27
b*	15,2±0,48	16,9±0,54	18,4±1,89	17,3±1,65
L*	8,84±0,28	9,82±0,31	10,7±1,11	10,1±0,97
C*	41,9±0,58	43,8±0,63	45,4±2,04	44,4±1,80
H* (°)	21,3±0,39	22,7±0,42	23,9±1,50	22,9±1,35
IPT 280 nm	70,0±0,11 c	72,1±0,56 b	71,8±0,27 b	75,1±0,57 a
Antocianos (mg/l)	436±6,56	439±0,00	442±8,89	435±11,15
Índice de ionización (%)	28,7±1,33	27,5±0,46	27,1±1,62	24,9±1,87
Taninos (g/l)	3,75±0,17 ab	4,07±0,14 a	3,78±0,15 ab	3,70±0,09 b
Catequinas (mg/l)	1517±10,41 c	1621±4,16 b	1660±10,15 a	1490±19,22 c
Índice de gelatina (%)	54,1±1,12 ab	59,2±3,97 a	49,4±1,39 b	55,6±1,68 a
Índice de polimerización	3,70±0,02 a	3,47±0,03 ab	3,32±0,20 b	3,70±0,14 a
Índice de HCl (%)	36,4±0,86	34,2±0,61	35,2±3,71	35,3±1,56

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para p≤0,05

Tabla 12. Parámetros de color de los vinos con 24 meses de crianza en barrica (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
D.O. 420 nm	4,542 \pm 0,09 ab	4,663 \pm 0,05 a	4,430 \pm 0,10 ab	4,352 \pm 0,16 b
% color amarillo	38,0 \pm 0,18	38,0 \pm 0,28	38,3 \pm 0,20	38,3 \pm 0,29
D.O. 520 nm	6,006 \pm 0,17 ab	6,155 \pm 0,15 a	5,794 \pm 0,16 ab	5,642 \pm 0,27 b
% color rojo	50,2 \pm 0,12 a	50,2 \pm 0,36 a	50,0 \pm 0,09 ab	49,6 \pm 0,17 b
D.O. 620 nm	1,419 \pm 0,04	1,440 \pm 0,02	1,357 \pm 0,05	1,378 \pm 0,08
% color azul	11,9 \pm 0,06 ab	11,8 \pm 0,09 b	11,7 \pm 0,11 b	12,1 \pm 0,14 a
Color rojo puro (%)	50,4 \pm 0,23 a	50,4 \pm 0,71 a	50,1 \pm 0,18 ab	49,2 \pm 0,34 b
Intensidad de color	12,0 \pm 0,30	12,3 \pm 0,22	11,6 \pm 0,31	11,4 \pm 0,50
Tonalidad	0,756 \pm 0,01	0,758 \pm 0,01	0,765 \pm 0,01	0,772 \pm 0,01
a*	41,5 \pm 0,68 ab	40,3 \pm 0,40 b	41,6 \pm 0,63 ab	42,6 \pm 1,04 a
b*	18,3 \pm 0,89	17,1 \pm 0,47	18,8 \pm 0,90	19,7 \pm 1,43
L*	10,6 \pm 0,52	9,94 \pm 0,27	10,9 \pm 0,53	11,4 \pm 0,84
C*	45,3 \pm 0,98 ab	43,8 \pm 0,55 b	45,6 \pm 0,95 ab	46,9 \pm 1,54 a
H* (°)	23,8 \pm 0,68	23,0 \pm 0,36	24,3 \pm 0,71	24,7 \pm 1,07
IPT 280 nm	70,3 \pm 0,23 b	71,9 \pm 1,12 ab	71,8 \pm 0,42 ab	74,4 \pm 2,11 a
Antocianos (mg/l)	358 \pm 5,98	355 \pm 5,53	361 \pm 20,13	360 \pm 14,86
Índice de ionización (%)	25,5 \pm 2,09 a	27,6 \pm 0,84 a	22,3 \pm 0,25 ab	21,9 \pm 1,06 b
Taninos (g/l)	4,47 \pm 0,05	4,50 \pm 0,22	4,38 \pm 0,23	4,60 \pm 0,03
Catequinas (mg/l)	1534 \pm 10,97 b	1579 \pm 5,56 a	1597 \pm 18,67 a	1462 \pm 13,50 c
Índice de gelatina (%)	60,6 \pm 0,89	62,3 \pm 3,57	60,9 \pm 1,86	62,3 \pm 0,98
Índice de polimerización	3,66 \pm 0,05 a	3,53 \pm 0,02 ab	3,30 \pm 0,13 b	3,66 \pm 0,12 a
Índice de HCl (%)	32,8 \pm 0,35	34,6 \pm 0,36	34,0 \pm 1,74	33,7 \pm 0,60

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Considerando los resultados expuestos en las Tablas 9, 10, 11 y 12, de forma global se puede concluir que los vinos criados en barricas de roble español presentaron mayores diferencias respecto al resto de maderas en los parámetros de color estudiados. Sin embargo, estas diferencias se redujeron considerablemente después de 24 meses de crianza. Los vinos envejecidos en otros robles europeos (francés y húngaro) experimentaron un comportamiento similar en la evolución de ciertos parámetros cromáticos, debido probablemente a las características intrínsecas de estas maderas.

El contenido de polifenoles totales fue uno de los parámetros más influenciados por el origen de la madera de roble durante el proceso de crianza en barrica. A medida que

aumentó el tiempo de crianza, se observó que los valores más bajos de polifenoles totales correspondieron a vinos envejecidos en roble americano, lo cual puede deberse a la menor extracción de elagitaninos y otros compuestos, por ser menos porosa la estructura de la madera de roble americano que la de los robles europeos, y a la menor cantidad de fenoles extraíbles que posee dicho tipo de roble (Cadahía y Fernández de Simón, 2004; Chatonnet et al., 1997; Fernández de Simón et al., 1999b y 2003b; Fernández de Simón y Cadahía, 2007; Pérez-Prieto et al., 2003a y 2003b). Por otra parte, el vino criado en roble español mostró el contenido más elevado en polifenoles en todos los momentos de la crianza en barrica. Otros autores como Aiken y Noble (1984), Fernández de Simón et al. (1999b), Martínez (2004), Martínez et al. (2006b), Pérez-Prieto et al. (2003a), Pomar y González-Mendoza (2001) y Retali (2003) obtuvieron un valor más elevado para estos compuestos en vinos envejecidos en roble francés con respecto al americano.

El porcentaje de color azul fue significativamente superior en los vinos criados en roble español y americano, mientras que los parámetros relacionados con el tono rojo (porcentaje de rojo, color rojo puro, índice de ionización y antocianos totales) fueron más bajos en general en vinos criados en la barricas de *Quercus pyrenaica*. El aumento de los tonos azules y la caída de los rojos en los vinos criados en roble español podría justificarse por la mayor formación de combinaciones antocianos-taninos en presencia de oxígeno, que se ven favorecidas por los elagitaninos de la madera de roble (Del Álamo et al., 2002; Fernández de Simón et al., 2003b; González-Mendoza et al., 2006; Martínez, 2004; Martínez et al., 2006b; Pérez-Prieto et al., 2003a, 2003b y 2003d; Revilla et al., 1999).

Hasta los 24 meses de crianza en barrica, no se apreciaron diferencias estadísticamente significativas en la absorbancia a 420 nm, observándose que el vino en barricas de roble español presentaba el valor más bajo. Según autores como Revilla et al. (1999), un aumento del porcentaje de azul supone una pérdida de amarillo y rojo. Otros autores como González-Mendoza et al. (2006), Pérez-Prieto et al. (2003a) y Pomar y González-Mendoza (2001) atribuyen un porcentaje de amarillo más elevado a la mayor extracción de compuestos fenólicos de la madera.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, el roble español parece tener una estructura diferente al resto de orígenes, ya que los índices de HCl y polimerización fueron en general más elevados a lo largo de toda la crianza en estas barricas. Probablemente este tipo de roble tiene una porosidad mayor, y como consecuencia de ello la polimerización y condensación de los taninos sean más elevadas (Chatonnet et al., 1997; Martínez, 2004; Ribéreau-Gayon et al., 1998; Vivas y Glories, 1993). En relación a este punto, observamos

que el contenido de los vinos en catequinas fue más bajo en roble español, ya que la presencia de oxígeno favorece las reacciones de polimerización y condensación con los antocianos (Del Álamo et al., 2000 y 2002; Glories, 1990; Martínez, 2004). En lo referente a la porosidad del roble español, Zamora (2003a) calificó al roble de la especie *Quercus pyrenaica* como de grano fino a muy fino, lo cual se traduce en un roble con mayor porosidad debido a su mayor porcentaje de madera de primavera por unidad de superficie, teniendo en cuenta que la madera de primavera es más porosa que la de verano. Este autor también señaló la existencia de una gran variación del tamaño del grano dentro de una misma especie dependiendo de su origen geográfico.

4.1.2.2.- Evolución durante 2 años de crianza en barrica

Respecto a la evolución polifenólica del vino durante el período de crianza en barrica, los **porcentajes de color amarillo** (% D.O. 420 nm) y **color rojo** (% D.O. 520 nm) siguieron una evolución inversa, aumentando el amarillo y disminuyendo el rojo (Figuras 18 y 19). Resultados similares obtuvieron Del Álamo et al. (2002), atribuyendo dicha evolución al carácter oxidativo del envejecimiento en barrica de roble. Cadahía y Fernández de Simón (2004), Cadahía et al. (2008), Fernández de Simón et al. (2003b) y Pérez-Prieto et al. (2003a y 2003d) coincidieron también con estos resultados. González-Mendoza et al. (2006) y Pérez-Prieto et al. (2003a) atribuyeron el aumento de tonos amarillos a la extracción de compuestos coloreados de la madera a lo largo de la crianza. La evolución de los porcentajes de color amarillo y de rojo fue similar para las barricas de los diferentes orígenes de roble estudiados, observándose pequeñas diferencias cuantitativas en el contenido de rojo, que fue ligeramente inferior en el roble español (Figura 19).

Figura 18. Evolución de % de color amarillo durante la crianza en barricas de diferentes orígenes

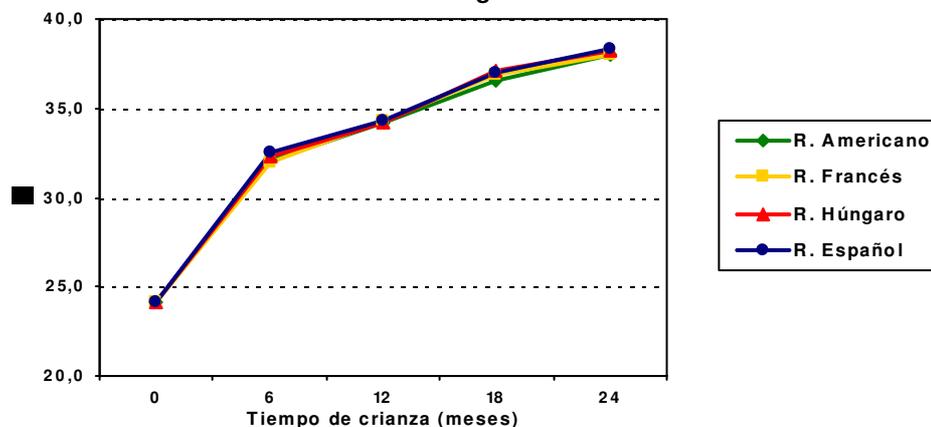
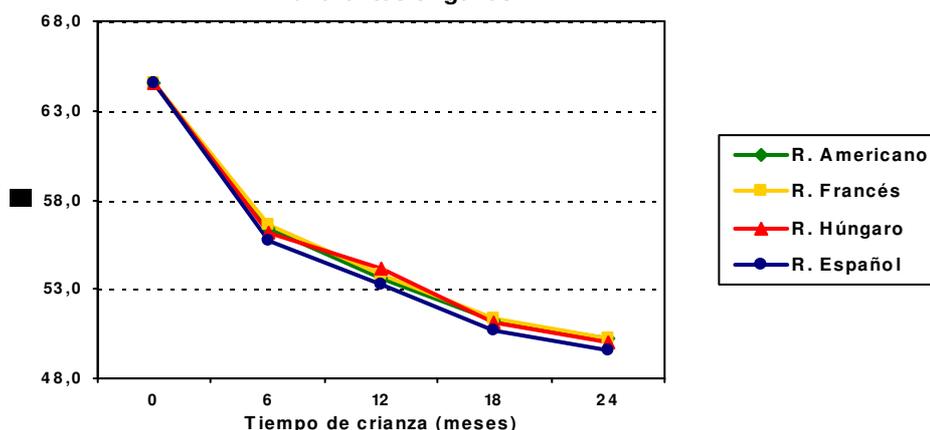
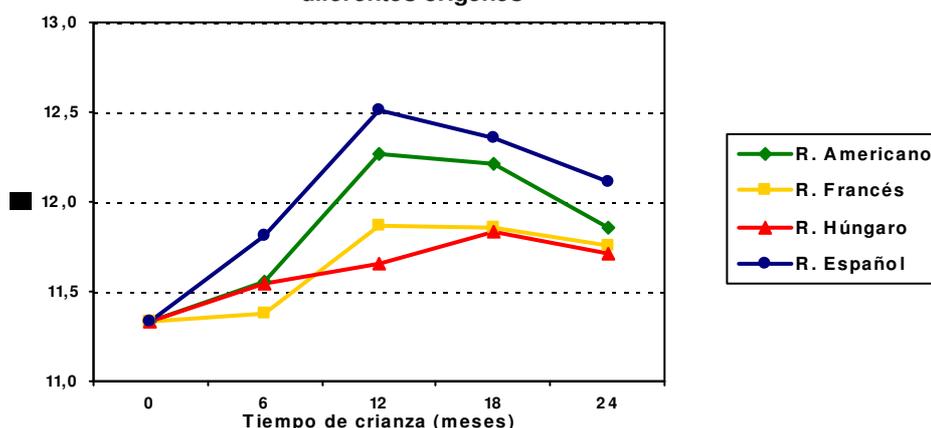


Figura 19. Evolución de % de color rojo durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



El **porcentaje de color azul** (Figura 20) aumentó en todos los vinos hasta los 12 meses de crianza, disminuyendo posteriormente. El color azul del vino puede aumentar como consecuencia de las reacciones de condensación entre antocianos y taninos con etanal como intermediario y en presencia de oxígeno (Del Álamo et al., 2002; Cadahía et al., 2008; Cadahía y Fernández de Simón, 2004; Fernández de Simón et al., 2003b; Martínez, 1998 y 2004; Pérez-Prieto et al., 2003a, 2003b y 2003d). Las diferencias en función del origen del roble ya indicadas en el apartado anterior, pueden apreciarse claramente en la Figura 20.

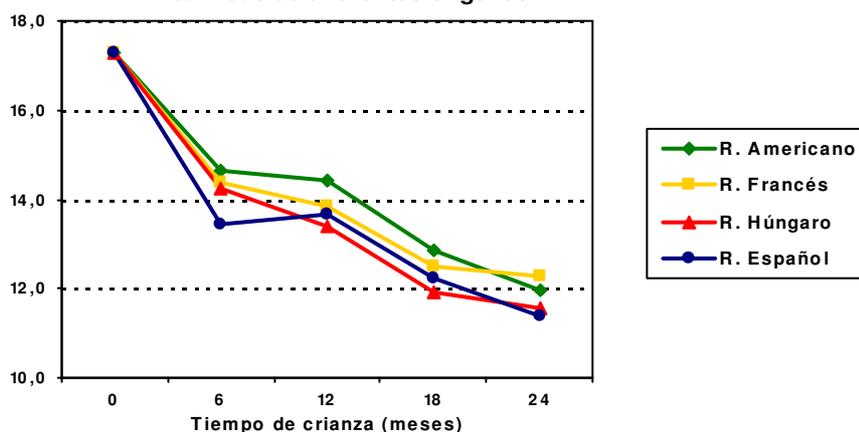
Figura 20. Evolución de % de color azul durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



La intensidad de color (Figura 21) experimentó un descenso notable durante los primeros 6 meses, manteniéndose los valores estables hasta los 12 meses, y posteriormente continuó disminuyendo hasta el final de la crianza. Cadahía y Fernández de Simón (2004), Fernández de Simón et al. (2003b), Martínez, 2004 y Pérez-Prieto et al. (2003d) encontraron resultados similares. Sin embargo, otros autores (Cadahía et al., 2008;

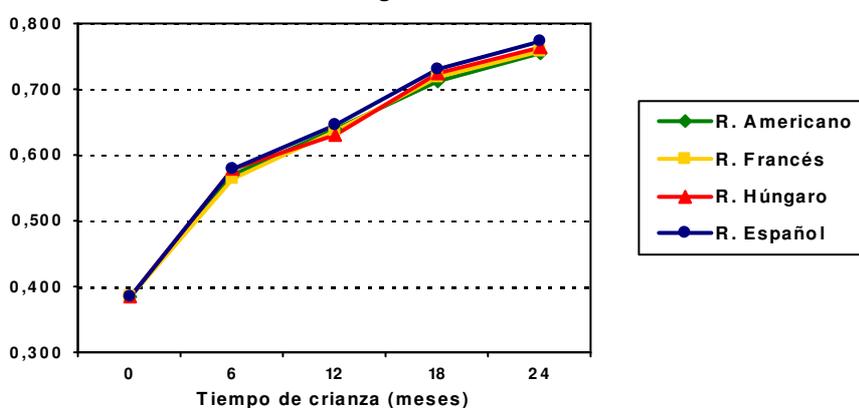
Del Álamo et al., 2002; González-Mendoza et al., 2006; Martínez et al., 2006b y 2005a) apreciaron un aumento de la intensidad colorante con el tiempo de envejecimiento, que justificaron por la formación de combinaciones antocianos-taninos que presentan un color más intenso que los antocianos libres, y por la polimerización de los antocianos con las catequinas y el acetaldehído. La evolución de la intensidad colorante fue similar en los diferentes orígenes de roble estudiados, observándose que en el roble español la disminución fue algo más acusada en los primeros 6 meses.

Figura 21. Evolución de la intensidad de color durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



La **tonalidad**, que expresa el cociente entre la absorbancia a 420 nm y a 520 nm, experimentó un aumento hasta el final del envejecimiento en barrica (Figura 22). Durante el proceso de crianza en barrica, la absorbancia a 420 nm fue aumentando, mientras que la absorbancia a 520 nm disminuyó, por lo que la tonalidad se incrementó.

Figura 22. Evolución de la tonalidad durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



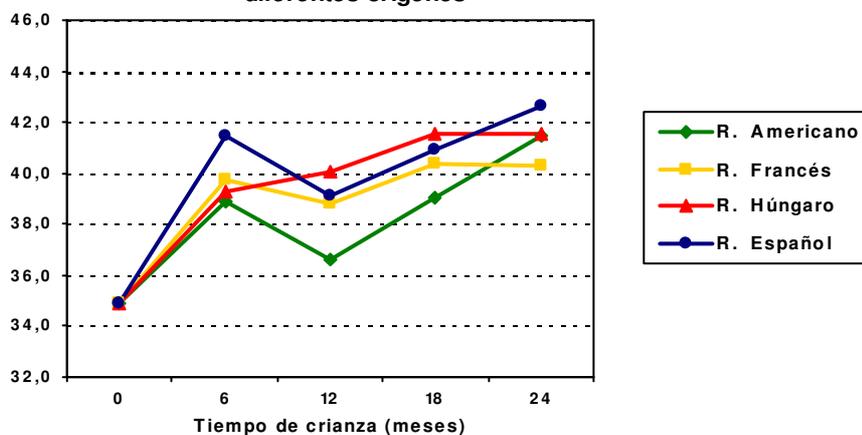
Según autores como Revilla et al. (1999), los cambios de la tonalidad en un vino envejecido se correlacionan más con una pérdida de rojo que con una ganancia de amarillo,

fenómeno contrario al de los vinos jóvenes. Cadahía et al. (2008), Cadahía y Fernández de Simón (2004), Fernández de Simón et al. (2003b) y Martínez (2004) también observaron un aumento de la tonalidad durante la crianza en barrica de roble. La tonalidad se ha considerado un “indicador” del grado de envejecimiento de un vino, ya que cuanto mayor es el tiempo de crianza de un vino más elevada es su tonalidad. Revilla y González-Sanjosé (2001), afirmaron que la intensidad colorante y la tonalidad de los vinos envejecidos en barrica depende del origen del roble, de la tonelería y del tipo de grano de la madera, además de si las barricas son nuevas ó usadas. En nuestro estudio en ningún momento se obtuvieron diferencias en este parámetro debidas al origen de la madera.

La evolución de los **parámetros cromáticos CIELab** fue similar en los vinos envejecidos en roble americano, francés y español, observándose un aumento hasta los 6 meses, seguido de una posterior disminución hasta los 12 meses, y a partir de ese momento un aumento progresivo hasta el final de la crianza. Sin embargo, en el roble húngaro los vinos evolucionaron de manera diferente al resto de orígenes, produciéndose un incremento continuo en todos los parámetros CIELab a lo largo de todo el período de crianza en barrica.

La coordenada a* (Figura 23), define la componente de color rojo/verde, hacia el rojo si $a^* > 0$, ó hacia el verde si $a^* < 0$. Según autores como Guzmán (2010) y Pérez-Magariño y González-Sanjosé (2003) esta coordenada puede relacionarse positivamente con la absorbancia a 520 nm, que es la que aporta el color rojo. Otros autores (Casassa y Sari, 2006) la relacionan, también de forma positiva, con la intensidad de color y con la cantidad de antocianos totales, justificando que en la determinación de éstos últimos solamente se cuantifican los antocianos en estado libre que son los que aportan la tonalidad roja.

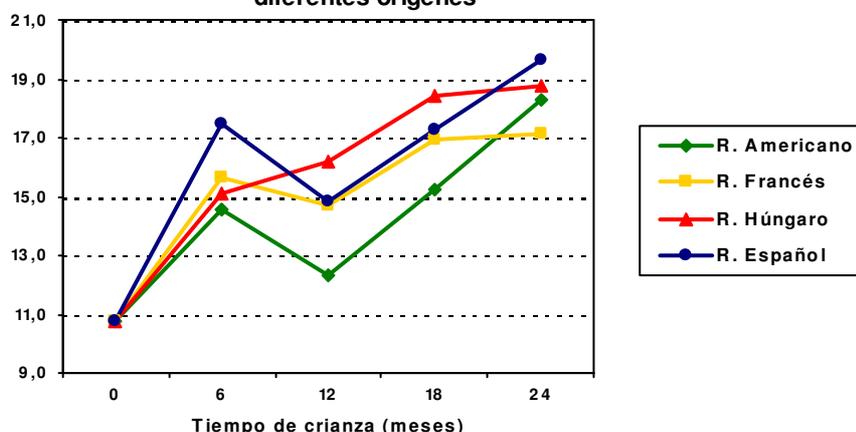
Figura 23. Evolución de la coordenada a* durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



Los resultados obtenidos para a^* en este trabajo son opuestos a los de estos autores y a los obtenidos con los análisis de color convencionales, ya que según la coordenada a^* , el color rojo del vino aumentó durante el proceso de crianza en barrica. Según Pérez-Magariño y González-Sanjosé (2003), esto puede explicarse porque los parámetros CIELab por si solos no nos dan la suficiente información sobre el color en vinos con crianza, y por ello hay que complementarlos con otros análisis. Otros autores como Iñiguez et al. (1995) apreciaron un descenso de la coordenada a^* a medida que aumentó el tiempo de crianza de los vinos, lo cual tampoco coincide con los resultados aquí expuestos.

La coordenada b^* (Figura 24), que indica la participación en el color del vino de la gama cromática que va desde el amarillo ($b^*>0$) hasta el azul ($b^*<0$), aumentó con el tiempo de crianza en barrica, excepto a los 12 meses. Este incremento podría explicarse, según Miguel et al. (2001) y Noriega y Casp (2003), por el aumento del porcentaje de tonos amarillos en los vinos de crianza, ya que valores elevados de b^* indican una preponderancia del color amarillo en el vino. Iñiguez et al. (1995) también apreciaron un aumento de la coordenada b^* , y relacionaron de forma directa dicho incremento con el tiempo de crianza de los vinos.

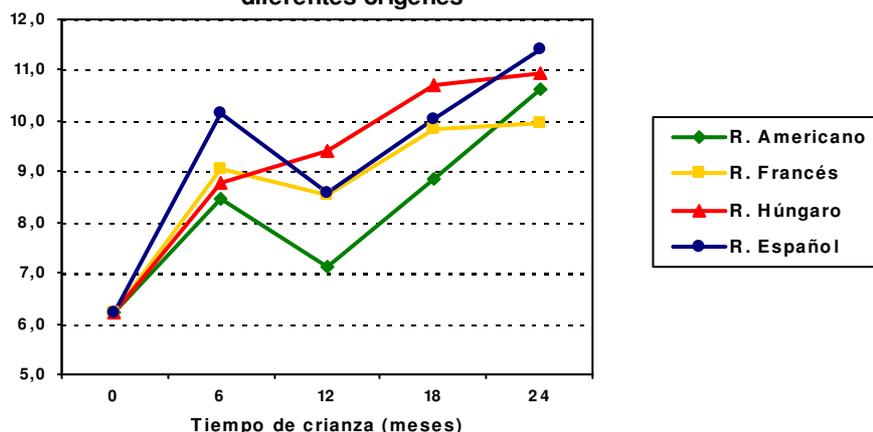
Figura 24. Evolución de la coordenada b^* durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



El parámetro L^* ó claridad (Figura 25), aumentó en los vinos con el tiempo de crianza. Miguel et al. (2001) y Noriega y Casp (2003) atribuyeron este incremento a la sedimentación natural de compuestos que se produce en la barrica. Guzmán (2010) afirmó que el valor más elevado de L^* en vinos sometidos al proceso de envejecimiento viene dado por los tonos rojo ladrillo, rojo teja ó rojo rubí de estos vinos que muestran valores mayores de dicha coordenada, que los violáceos ó púrpuras de vinos jóvenes. Además, según Casassa y Sari (2006) y Guzmán (2010) esta coordenada puede relacionarse inversamente con la intensidad colorante, ya que un valor más bajo de intensidad de color da lugar a vinos

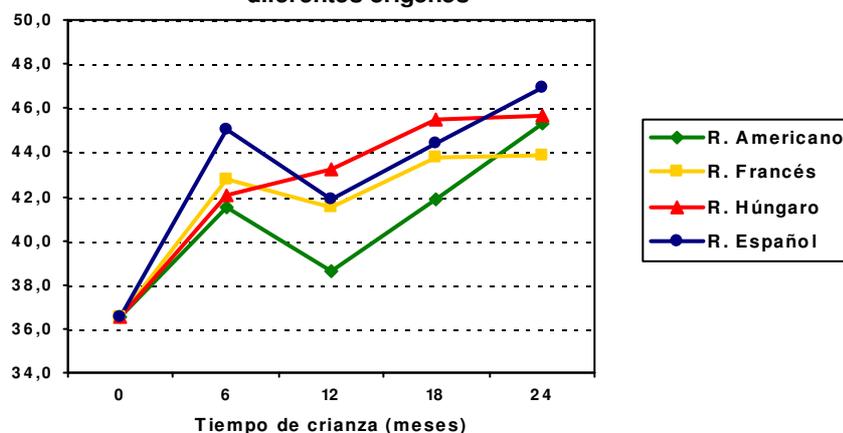
más luminosos, es decir, con un valor más alto de L^* . Esta relación se cumple claramente en nuestro estudio si observamos los resultados expuestos para ambos parámetros en las Tablas 9, 10, 11 y 12. Gordillo et al. (2012) observaron en vinos de Syrah envejecidos en roble americano un evolución diferente a la encontrada en este trabajo, ya que al inicio de la crianza en barrica apreciaron una disminución de la claridad y un aumento posterior hasta los 12 meses.

Figura 25. Evolución de la coordenada L^* durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



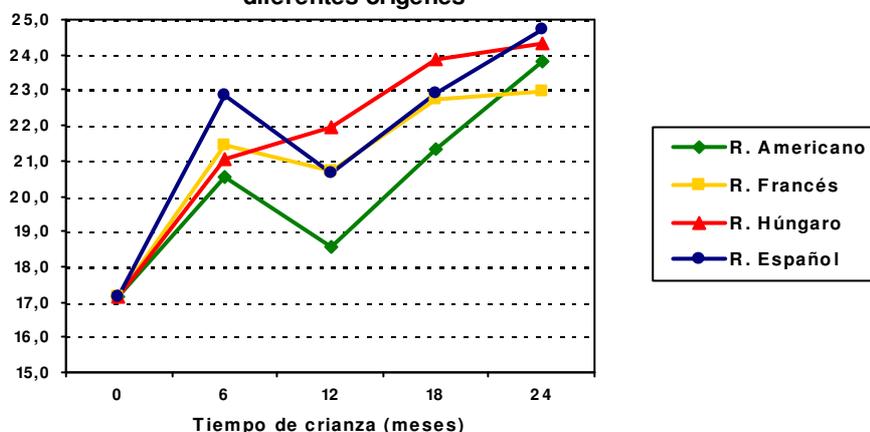
El parámetro C^* , también llamado croma, cromaticidad ó contenido de color (Figura 26) indica la contribución de a^* (color rojo) y b^* (color amarillo) al color total del vino. Casassa y Sari (2006) afirmaron que el croma está relacionado directamente con la coordenada a^* y la intensidad de color, e inversamente relacionada con la luminosidad (L^*). La evolución de C^* a lo largo de la crianza es similar a la de a^* . En un vino sometido a crianza en barrica el croma tiende a disminuir, al igual que lo hace la intensidad de color (Noriega y Casp, 2003). Por otra parte, Guzmán (2010) e Iñiguez et al. (1995) afirmaron que al envejecer un vino se aprecia un aumento paulatino de su cromaticidad y paralelamente de su claridad, lo cual coincide con los resultados expuestos. Gordillo et al. (2012) también apreciaron un aumento de croma hasta los 9 meses, con posterior disminución hasta los 12 meses en barrica, que se tradujo en un paso del color vivo inicial a otro menos vivo al final de la crianza.

Figura 26. Evolución de la coordenada C* durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



La coordenada H* ó tono (Figura 27) también aumentó durante el proceso de crianza en barrica. Según Miguel et al. (2001), este aumento se explica como resultado de la evolución de los vinos hacia tonalidades de color cuero típicas de la crianza, ya que la coordenada H* está relacionada directamente con la tonalidad, es decir, a mayores valores de la tonalidad se obtienen valores más elevados de esta coordenada (Casassa y Sari, 2006; Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2003). La coordenada H* también puede relacionarse positivamente con los antocianos polimerizados, ya que la tonalidad se debe a los pigmentos amarillos y dichos antocianos presentan estos tonos (Casassa y Sari, 2006). Gordillo et al. (2012) observaron un aumento del tono a lo largo de 12 meses de crianza en barricas de roble americano, que dio lugar a tonalidades rojo-anaranjadas como consecuencia del aumento de los pigmentos derivados antociánicos.

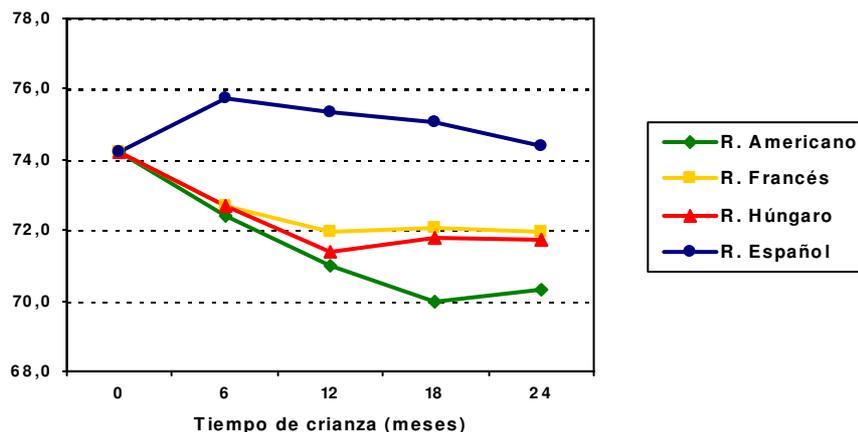
Figura 27. Evolución de la coordenada H* durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



El contenido en **polifenoles totales** (Figura 28) descendió en todos los casos, excepto en el roble español, en el que se incrementó ligeramente en los primeros 6 meses, y

después se mantuvo constante. Resultados similares fueron encontrados por Cadahía y Fernández de Simón (2004), Fernández de Simón et al. (2003b), Pérez-Prieto et al. (2003a), Peyron (1994) y Vivas y Glories (1993). Otros autores (Pomar y González-Mendoza, 2001), también observaron una ligera disminución a lo largo de la crianza, dependiendo del origen de la madera, que justificaron por la precipitación durante el envejecimiento de materia colorante y polifenoles.

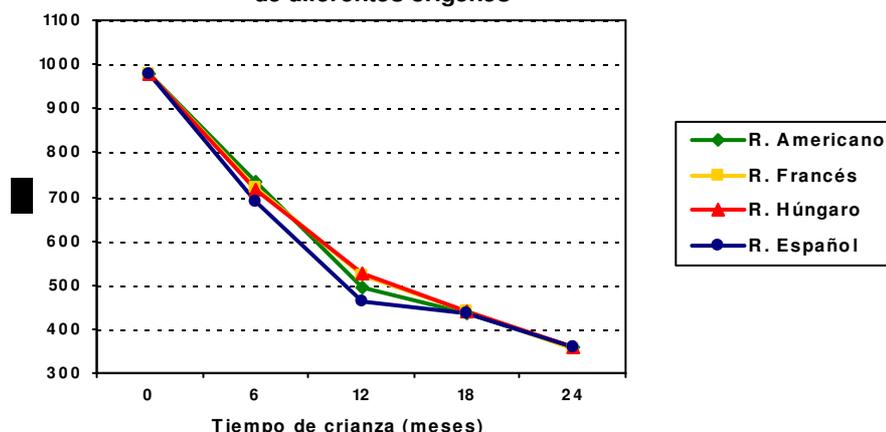
Figura 28. Evolución de polifenoles totales durante la crianza en barrica



En otros trabajos (Martínez, 1998 y 2004; Martínez et al., 2005a y 2006b), se han observado resultados diferentes, describiéndose un aumento de polifenoles totales durante la crianza, debido a los compuestos aportados al vino por la madera de roble. Esto puede justificar el aumento del índice de polifenoles totales hasta los 6 meses de crianza en roble español, suponiendo una mayor extracción de compuestos de la madera en este tipo de roble, como ya se ha comentado anteriormente. Las diferencias significativas ya citadas entre los vinos en roble español y el resto de maderas son claramente apreciables en la Figura 28. Asimismo, se observó un menor contenido de polifenoles totales en barricas de roble americano, especialmente al final del proceso de crianza.

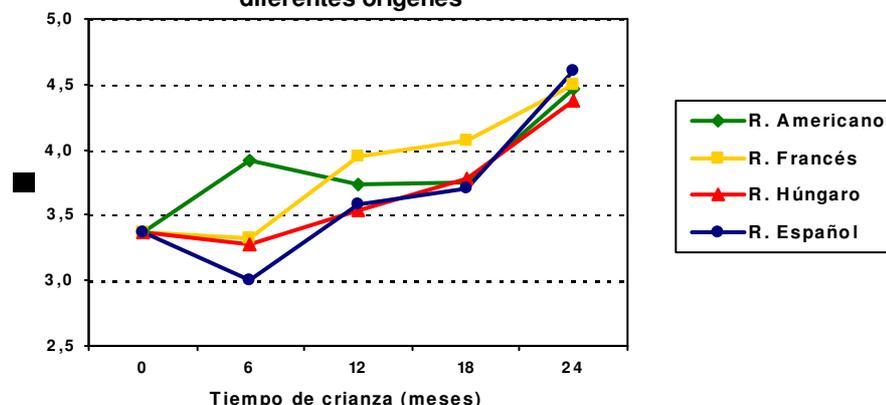
La evolución del contenido de **antocianos totales** (Figura 29) fue claramente en descenso durante la crianza en barrica, en todos los orígenes de madera de roble estudiados. Dicha disminución pudo deberse a las reacciones de polimerización y combinación de los antocianos, que disminuyeron su concentración, y a la formación de pigmentos que no son rojos, y que por lo tanto no entran a formar parte de la estimación de los antocianos totales. Estos resultados coinciden con los observados por Del Álamo et al. (2002), Cadahía y Fernández de Simón (2004), Cadahía et al. (2008), Fernández de Simón et al. (2003b), Martínez (1998 y 2004), Pérez-Prieto et al. (2003a y 2003d), Pomar y González-Mendoza (2001), Peyron (1994) y Vives y Glories (1993).

Figura 29. Evolución de antocianos totales durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



La concentración de **taninos condensados** (Figura 30) aumentó ligeramente durante toda la crianza probablemente, debido a las reacciones de polimerización de las catequinas (Figura no mostrada). Como consecuencia de esto, la concentración de catequinas disminuyó (Tablas 9 a 12), coincidiendo con los resultados de otros autores (Del Álamo et al., 2000 y 2002; Martínez, 1998, 2004 y 2006).

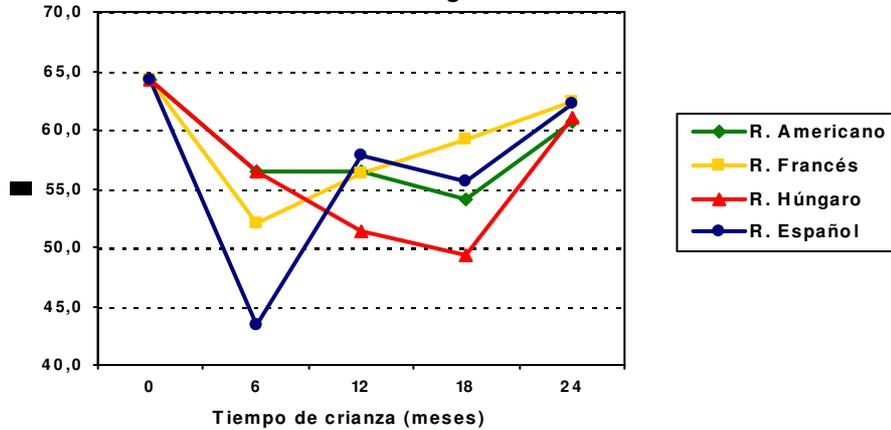
Figura 30. Evolución de taninos durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



El **índice de gelatina** (Figura 31) experimentó un descenso notable en los primeros 6 meses de crianza y un cierto incremento al final del proceso. La brusca disminución de este índice durante los primeros 6 meses en barrica fue probablemente debida a la precipitación de compuestos polifenólicos procedentes de la uva que contribuyen a la astringencia, como taninos de las pepitas, etc... El posterior aumento durante la crianza se podría explicar por la extracción de elagitaninos y otros polifenoles de la madera por parte del vino. El aumento de astringencia en barrica también fue observado por Martínez (1998 y 2004), Martínez et al. (2005a y 2006b) y Pérez-Prieto et al. (2003d). Sin embargo, otros autores como Vivas

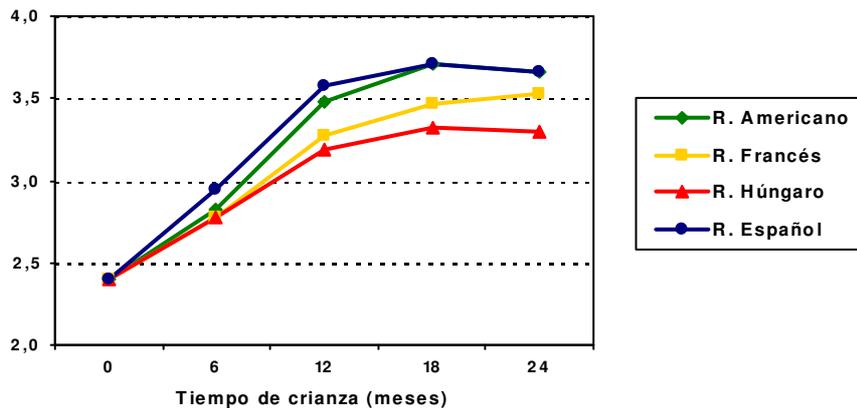
(1999) y Vivas y Glories (1993) obtuvieron resultados opuestos, observando un descenso de la astringencia en vinos criados en barrica.

Figura 31. Evolución del índice de gelatina durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



El **índice de polimerización** (Figura 32) aumentó durante todo el período de crianza, como consecuencia de las reacciones de polimerización y de condensación de los taninos, favorecidas por el oxígeno. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Martínez (2004), Martínez et al. (2005a y 2006b), Pérez-Prieto et al. (2003a y 2003e), Vivas (1999) y Vivas y Glories (1993). En la Figura 32 se puede apreciar el menor grado de polimerización de los vinos en las maderas de roble húngaro y francés frente a los robles americano y español.

Figura 32. Evolución del índice de polimerización durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



4.1.2.3.- Estudio estadístico de los resultados mediante análisis multivariante

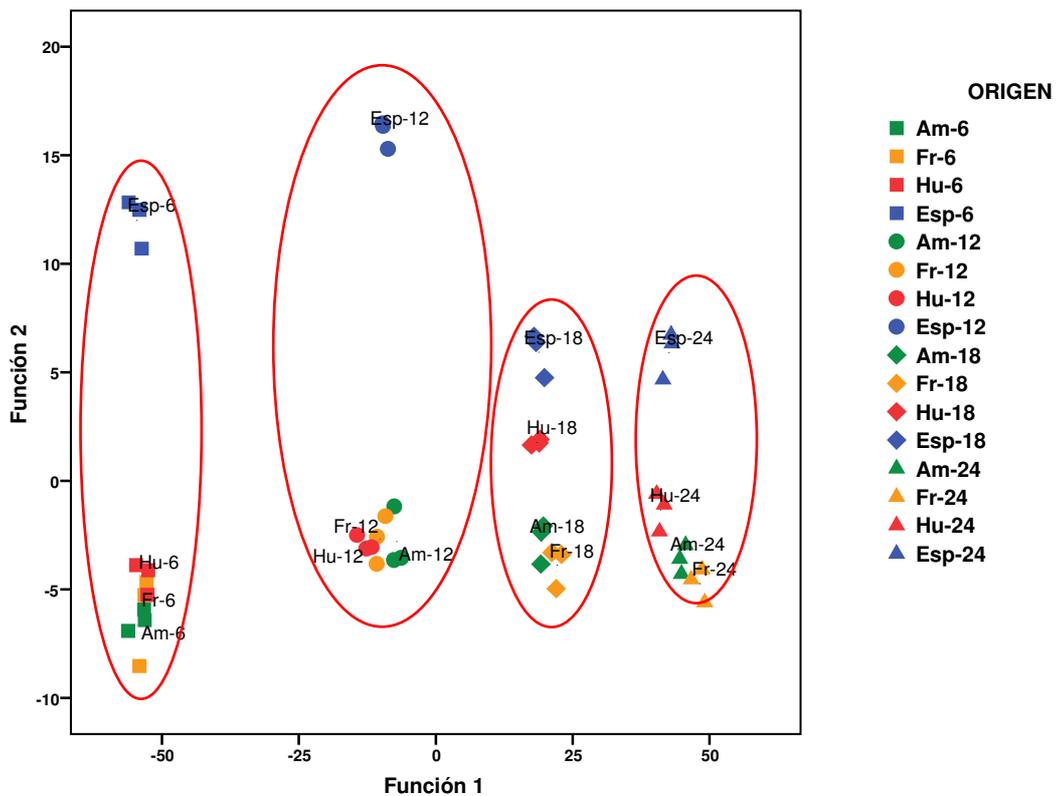
Al igual que para los parámetros generales, se realizó un análisis canónico discriminante con los parámetros cromáticos de los vinos con el fin de poder determinar la existencia de diferencias entre los orígenes de la madera de roble empleados. El análisis canónico discriminante se llevó a cabo con los datos de cada muestreo (6, 12, 18 y 24 meses en barrica), para cada origen de madera empleado (americano, francés, húngaro y español).

A partir de este análisis se obtuvieron 10 funciones canónicas que explicaron el 100% de la dispersión total. De ellas se tomaron para la representación gráfica las dos primeras (Figura 33), por ser las que tenían el porcentaje de varianza más elevado. Entre ambas el porcentaje acumulado fue el 97,3% del total de la dispersión, correlaciones canónicas de 1 y 0,992 y valores propios de 2008,19 y 61,52, respectivamente.

En la Figura 34 se puede observar la separación de los vinos en cuatro grupos según el tiempo de permanencia en barrica. La incidencia del tiempo de permanencia de los vinos en barrica es explicada por la Función 1, con el 94,4% de la varianza, y en la que las variables con más peso fueron los *antocianos*, el *porcentaje de color rojo* y la *tonalidad*. Por su parte, la Función canónica 2 solamente explicó el 2,9% de la dispersión, siendo las variables con más peso, el *índice de polifenoles totales*, los *antocianos* y el *porcentaje de color azul*. Dicha Función 2 permitió apreciar una separación de los vinos criados en roble español con respecto al resto, debido a su contenido más elevado en polifenoles totales y en color azul. Además, cabe destacar, que la separación del roble español del resto fue más notable al inicio de la crianza, mientras que al final de la crianza las distancias estadísticas fueron más reducidas.

Los resultados obtenidos reflejaron la importancia del tiempo de permanencia de los vinos en barrica sobre los parámetros cromáticos, ya que se obtuvo mayor separación por este factor que por el entre origen del roble. No obstante, también se apreció que los parámetros de color de los vinos en barricas de roble español fueron diferentes respecto al resto de orígenes de madera, especialmente durante el primer año de crianza en barrica. Por lo tanto, el análisis discriminante confirmó las diferencias indicadas y justificadas en los apartados anteriores respecto a la composición polifenólica de los vinos criados en roble español y su evolución durante el envejecimiento.

Figura 33. Análisis canónico discriminante de los parámetros cromáticos de los vinos durante la crianza en barrica



Porcentaje de Varianza explicada 97,3% (Función 1: 94,4% y Función 2: 2,9%). Autovalores para Función 1 y Función 2: 2008,19 y 61,52 y Correlación Canónica: 1 y 0,992, respectivamente.

4.1.3.- COMPUESTOS VOLÁTILES APORTADOS POR LA MADERA DE ROBLE

4.1.3.1.- ALDEHÍDOS FURÁNICOS Y BENZÓICOS Y DERIVADOS

4.1.3.1.1.- Influencia del origen de la madera de roble

El contenido en aldehídos furánicos y benzóicos de los vinos fue analizado en cada momento de la crianza en barrica y se expone en las Tablas 13, 14, 15 y 16.

En los vinos con 6 meses de crianza en barrica (Tabla 13) se apreciaron diferencias con un elevado grado de significación en todos los aldehídos furánicos, siendo su contenido claramente superior en los vinos criados en barricas de roble español respecto al resto de orígenes, que no mostraron diferencias entre sí. Igualmente, en las barricas de *Quercus pyrenaica* se obtuvieron concentraciones más elevadas de aldehídos benzóicos (vainillina y siringaldehído), aunque las diferencias no fueron estadísticamente significativas con relación a otras maderas.

En cuanto al contenido en alcohol furfurílico no se observaron diferencias significativas entre los distintos tipos de roble, aunque fue más elevado en vinos envejecidos en barricas de roble americano. Este compuesto no procede de la madera de roble, sino que se origina por el metabolismo microbiano de las levaduras en presencia de furfural.

Tabla 13. Aldehídos furánicos y benzóicos y derivados ($\mu\text{g/l}$) en vinos con 6 meses de crianza en barrica (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Furfural	6932 \pm 1244 b	6870 \pm 3740 b	4710 \pm 780 b	16764 \pm 872 a
5-metilfurfural	1842 \pm 254 b	1607 \pm 647 b	1062 \pm 216 b	3015 \pm 119 a
5-hidroximetilfurfural	1906 \pm 404 b	2103 \pm 730 b	1467 \pm 551 b	5748 \pm 625 a
Σ Aldehídos furánicos	10680\pm1478 b	10580\pm5080 b	7239\pm727 b	25527\pm1500 a
Vainillina	272 \pm 23,54	267 \pm 34,39	243 \pm 12,69	307 \pm 47,83
Siringaldehído	706 \pm 110	654 \pm 107	565 \pm 127	837 \pm 76,83
Σ Aldehídos benzóicos	978\pm134	921\pm141	808\pm137	1144\pm95,18
Alcohol furfurílico	2833 \pm 1108	1995 \pm 1010	1440 \pm 1268	1011 \pm 311

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

A los 12 meses de crianza en barrica (Tabla 14) se encontraron más diferencias significativas en este grupo de compuestos entre los diferentes orígenes de roble que a los 6

Crianza en barrica

meses, ya que también afectaron al contenido de alcohol furfurílico y de vainillina. Además, se acentuaron las diferencias entre los diferentes tipos de maderas. Los vinos criados en barricas de robles europeos (francés y húngaro) presentaron concentraciones significativamente más bajas que el resto en aldehídos furánicos. El roble español, al igual que a los 6 meses de crianza, aportó el contenido más elevado en aldehídos furánicos, mientras que el americano fue intermedio entre esta madera y los robles europeos, y presentó de nuevo el contenido más elevado de alcohol furfurílico.

La concentración de vainillina, compuesto de gran interés por su impacto organoléptico en el vino, fue similar en vinos criados en barricas de roble americano y español y superior a la obtenida en los robles europeos, muy semejantes entre sí.

Tabla 14. Aldehídos furánicos y benzóicos y derivados ($\mu\text{g/l}$) en vinos con 12 meses de crianza en barrica (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Furfural	4374 \pm 121 b	3203 \pm 1981 b	2656 \pm 406 b	15595 \pm 1150 a
5-metilfurfural	2303 \pm 235 b	1553 \pm 540 bc	1028 \pm 193 c	4197 \pm 255 a
5-hidroximetilfurfural	4771 \pm 1125 b	1885 \pm 1002 c	1692 \pm 504 c	8914 \pm 1070 a
Σ Aldehídos furánicos	11448\pm1421 b	6640\pm2915 c	5376\pm1029 c	28707\pm1205 a
Vainillina	483 \pm 29,92 a	378 \pm 22,93 b	382 \pm 47,87 b	504 \pm 33,05 a
Siringaldehído	1379 \pm 234	959 \pm 90,13	892 \pm 259	1291 \pm 179
Σ Aldehídos benzóicos	1862\pm264	1337\pm104	1274\pm304	1795\pm207
Alcohol furfurílico	6605 \pm 1343 a	3147 \pm 1155 b	1849 \pm 1284 b	1594 \pm 537 b

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

El contenido en los vinos en aldehídos furánicos y benzóicos a los 18 meses de crianza en barricas de diferentes orígenes se muestra en la Tabla 15. Se apreciaron diferencias relacionadas con el origen del roble en todos los compuestos estudiados con un grado de significación muy elevado. El roble español continuó aportando las cantidades más elevadas de aldehídos furánicos, mientras que los aldehídos benzóicos fueron más altos en vinos envejecidos en barricas de roble español y americano, sin diferencias significativas entre sí. El contenido en aldehídos benzóicos fue más bajo en los vinos criados en los robles europeos, sin diferencias significativas entre francés y húngaro, pero con valores algo menores en este último. Al igual que a los 6 y 12 meses en barrica, el alcohol furfurílico fue más elevado en vinos criados en roble americano, y no se apreciaron diferencias entre el resto de orígenes.

Tabla 15. Aldehídos furánicos y benzóicos y derivados ($\mu\text{g/l}$) en vinos con 18 meses de crianza en barrica
(Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Furfural	1308 \pm 63,70 b	888 \pm 304 b	835 \pm 87,80 b	5351 \pm 408 a
5-metilfurfural	1603 \pm 198 b	1358 \pm 116 b	1167 \pm 121 b	2865 \pm 303 a
5-hidroximetilfurfural	529 \pm 17,80 b	308 \pm 178 b	216 \pm 83,01 b	1396 \pm 309 a
Σ Aldehídos furánicos	3440\pm249 b	2553\pm568 b	2218\pm283 b	9612\pm952 a
Vainillina	379 \pm 25,46 a	303 \pm 21,80 b	273 \pm 34,10 b	395 \pm 21,61 a
Siringaldehído	832 \pm 59,40 a	603 \pm 41,72 b	516 \pm 83,26 b	783 \pm 43,42 a
Σ Aldehídos benzóicos	1210\pm82,70 a	906\pm62,33 b	790\pm117 b	1178\pm63,68 a
Alcohol furfurílico	4107 \pm 490 a	2392 \pm 671 b	1456 \pm 700 b	1397 \pm 368 b

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Después de 2 años de crianza en barrica (Tabla 16), las diferencias en la concentración de estos compuestos fueron similares a las observadas a los 18 meses. El contenido en aldehídos furánicos fue más elevado en vinos envejecidos en barricas de roble español, siendo los vinos envejecidos en roble francés y húngaro los que tuvieron los valores más bajos, situándose el americano en posición intermedia. Los aldehídos benzóicos fueron más elevados en los vinos criados en roble americano, estando muy cercanos los envejecidos en roble español, mientras que en roble húngaro se observó el contenido más bajo. En cuanto al alcohol furfurílico, continuaron siendo los vinos criados en roble americano los que presentaron valores más altos que en el resto de las maderas.

Tabla 16. Aldehídos furánicos y benzóicos y derivados ($\mu\text{g/l}$) en vinos con 24 meses de crianza en barrica
(Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Furfural	1572 \pm 384 b	743 \pm 192 c	706 \pm 125 c	3645 \pm 333 a
5-metilfurfural	1650 \pm 89,30 b	1119 \pm 157 c	1131 \pm 128 c	2140 \pm 161 a
5-hidroximetilfurfural	456 \pm 148 b	342 \pm 75,58 bc	174 \pm 65,02 c	1133 \pm 49,88 a
Σ Aldehídos furánicos	3678\pm620 b	2204\pm406 c	2011\pm202 c	6918\pm479 a
Vainillina	436 \pm 37,09 a	308 \pm 34,62 b	288 \pm 14,48 b	359 \pm 29,99 ab
Siringaldehído	876 \pm 86,94 a	616 \pm 60,94 bc	513 \pm 26,17 c	711 \pm 66,05 ab
Σ Aldehídos benzóicos	1312\pm119 a	924\pm91,48 bc	801\pm33,99 c	1070\pm95,05 b
Alcohol furfurílico	4230 \pm 946 a	1948 \pm 531 b	1289 \pm 439 b	1399 \pm 629 b

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

A la vista de los resultados expuestos anteriormente, se deduce que cuanto mayor fue el tiempo de permanencia del vino en barrica, más diferencias se observaron en la concentración de aldehídos furánicos y benzóicos relacionadas con los orígenes de madera

de roble de las barricas. Por otra parte, el roble español mostró mayores diferencias en cuanto al aporte de aldehídos furánicos al vino, alcanzando concentraciones muy superiores al resto de las maderas.

Los aldehídos furánicos son compuestos que se forman durante el tostado de la madera de roble, por degradación térmica de los polisacáridos de la misma, cediéndose al vino durante el tiempo de contacto madera-vino (Absalon et al., 2000 y 2003; Aleixandre y García, 1991; Artajona, 1991; Boidron et al., 1988; Cacho, 2006a; Cadahía y Fernández de Simón, 2004; Chatonnet et al., 1989; Garde et al., 2002a y 2006; Pérez-Prieto et al., 2003e). En este ensayo se observó que la concentración de estos compuestos parece tener relación con el origen de la madera de roble, ya que en el caso del roble español los niveles cedidos al vino fueron mucho más elevados que en el resto de maderas. Esta relación entre el origen del roble y la cesión de aldehídos furánicos fue observada por Cadahía y Fernández de Simón (2004). Otros autores observaron concentraciones más elevadas de aldehídos furánicos en robles de origen americano que en robles europeos (Chatonnet et al., 1997; Fernández de Simón et al., 2003a; Pérez-Coello et al., 1999). Algunos autores consideran el contenido en aldehídos furánicos como un “índice de tostado de la barrica”, ya que la barrica sin tostar apenas los contiene, mientras que después del tostado estos compuestos aumentan su concentración, y cuando la intensidad del tostado es muy fuerte empiezan a descender (Aleixandre y García, 1991; Artajona, 1991; Chatonnet et al., 1989; Spillman et al., 2004). Los aldehídos furánicos no superaron en ningún caso el umbral de percepción olfativa en el vino, por lo que en principio no tuvieron una notable repercusión organoléptica en el aroma del vino, aunque es probable que actúen mediante mecanismos todavía desconocidos.

Los aldehídos benzóicos proceden de la degradación térmica de la lignina durante el tostado de las duelas (Aleixandre y García, 1991; Artajona, 1991; Boidron et al., 1988; Cacho, 2006a; Chatonnet y Boidron, 1989; Chatonnet et al., 1997; García y Aleixandre, 1991; Garde et al., 2002b y 2004; Garde y Ancín, 2005; Pérez-Prieto et al., 2003e; Zamora, 2005). Además, el impacto aromático de la vainillina es considerable, ya que suele superar el umbral de percepción olfativa y marca mucho el aroma de los vinos (Aleixandre y García, 1991; Artajona, 1991; Boidron et al., 1988; Cacho, 2006a; Cadahía et al., 2008; Chatonnet y Boidron, 1989; Esteruelas et al., 2005; García y Aleixandre, 1991; Garde et al., 2004; Garde y Ancín, 2005 y 2006b; Pérez-Prieto et al., 2003e; Zamora, 2005). Por su parte, el siringaldehído aunque poco odorante, puede tener un efecto sinérgico sobre otros compuestos, afectando de forma positiva al aroma de los vinos (Boidron et al., 1988; Cacho, 2006a; Cadahía et al., 2008; García y Aleixandre, 1991).

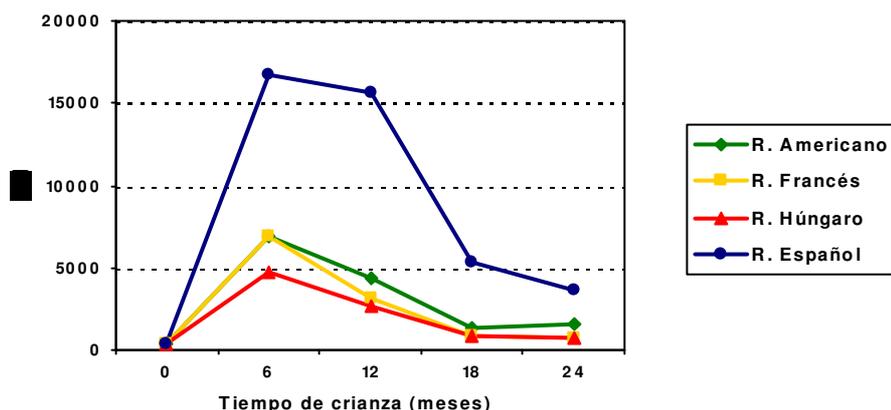
En cuanto a la influencia del origen de la madera de roble en la concentración de aldehídos benzóicos, a partir de 12 meses se observaron concentraciones más elevadas de estos compuestos en vinos criados en roble americano, seguidos muy de cerca por los criados en roble español, y siendo el roble húngaro el que aportó la menor concentración. Los vinos envejecidos en barricas de roble francés se situaron en una posición intermedia entre el americano y húngaro, aunque sin diferencias significativas respecto al último. Otros autores como Chatonnet et al. (1997) y Fernández de Simón et al. (2003a) observaron igualmente una concentración más elevada de aldehídos benzóicos en el roble americano con respecto al roble francés. Sin embargo, en otros estudios se observó que los vinos en roble francés alcanzaron mayor concentración de estos compuestos (Garde et al., 2002a y 2006; Martínez, 2004; Martínez et al., 2004, 2005a y 2006b). Guchu et al. (2006) afirmaron que los vinos criados en roble húngaro tenían una concentración superior en vainillina que en el roble americano.

El alcohol furfurílico no está presente en la madera de roble, por lo que su aumento en vinos de crianza se puede justificar por la reducción biológica que sufre el furfural durante el envejecimiento a su correspondiente alcohol (Cacho, 2006a; Cadahía et al., 2008 y 2009; Cadahía y Fernández de Simón, 2004; Chatonnet et al., 1990 y 1992a; Fernández de Simón et al., 2003a; García y Alexandre, 1991; Garde et al., 2002a, 2002b, 2006 y 2007; Garde y Ancín, 2005 y 2006b; Martínez, 2004; Martínez et al., 2004 y 2006a). Las concentraciones fueron más elevadas en roble americano, probablemente por un mayor desarrollo de microorganismos en esta madera (Cadahía et al., 2008).

4.1.3.1.2.- Evolución durante 2 años de crianza en barrica

Respecto a la evolución durante la crianza en barrica, en la Figura 34 se muestra el **furfural**, compuesto más abundante de los aldehídos furánicos. Se observa que alcanzó el valor máximo a los 6 meses de crianza en barrica, disminuyendo levemente hasta los 12 meses y de forma más brusca hasta los 2 años de crianza. Igualmente se puede apreciar una notable diferencia de concentración entre los vinos en barricas de *Quercus pyrenaica* y el resto de maderas estudiadas, como ya se ha comentado en el apartado anterior. Pérez-Prieto et al. (2003c) también observaron un máximo de extracción en furfural a los 6 meses de crianza en barricas.

Figura 34. Evolución del furfural durante la crianza en barrica



Los otros dos aldehídos furánicos estudiados, **5-metilfurfural** y **5-hidroxi-metilfurfural**, alcanzaron la concentración máxima a los 12 meses en barrica en todos los orígenes excepto en roble francés, que se obtuvo a los 6 meses (Figuras 35 y 36). Estos resultados demuestran que los aldehídos furánicos son compuestos de extracción muy rápida en el vino (Cacho, 2006b; Cadahía et al., 2008; Garde et al., 2002b y 2004; Garde y Ancín, 2005; Martínez, 1999, 2004 y 2006).

Figura 35. Evolución del 5-metilfurfural durante la crianza en barricas de diferentes orígenes

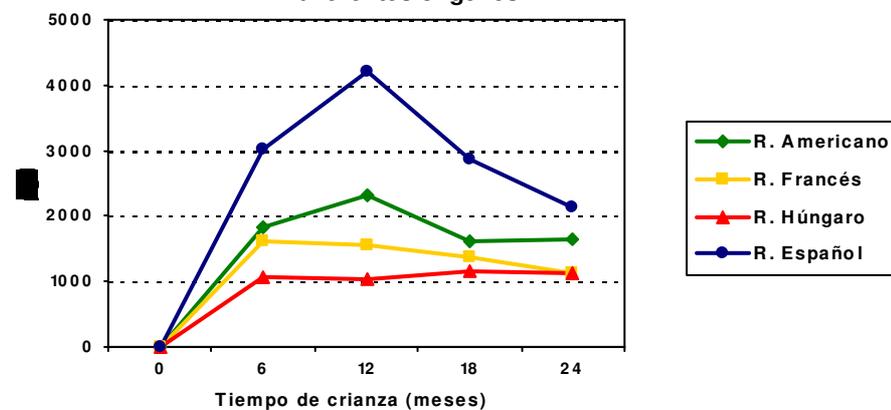
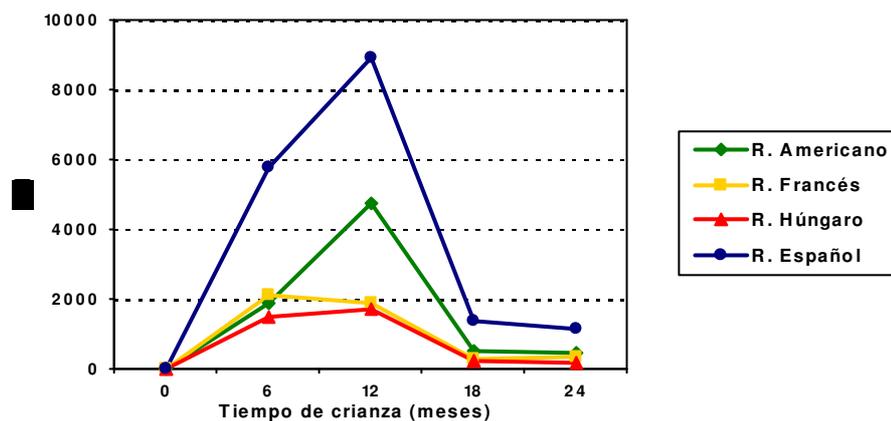
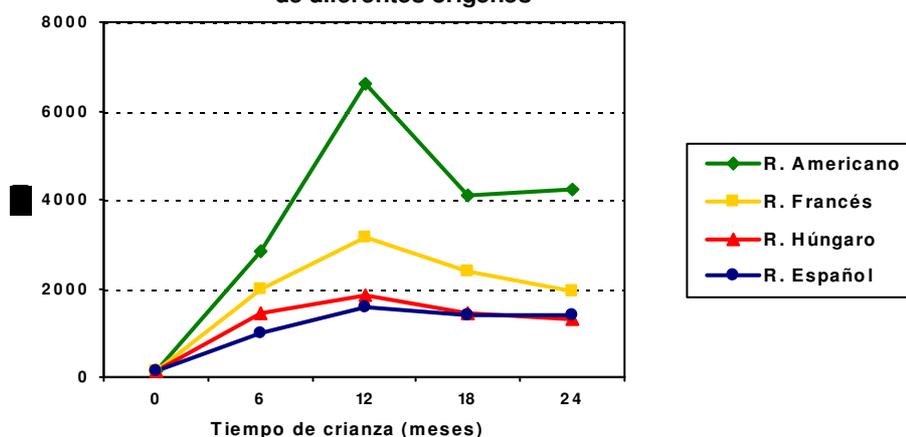


Figura 36. Evolución del 5-hidroxi-metilfurfural durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



En cuanto al **alcohol furfurílico** (Figura 37), aumentó hasta los 12 meses, disminuyendo posteriormente. En los vinos criados en roble americano, con contenidos mayores en este alcohol, el descenso fue más acusado. El nivel de alcohol furfurílico se incrementó principalmente a partir de 6 meses de crianza, momento en el que se empezó a observar una disminución del furfural. Otros autores coinciden con estos resultados (Cadahía y Fernández de Simón, 2004; Cadahía et al., 2008; Garde y Ancín, 2005 y 2006a; Garde et al., 2002b, 2004 y 2005a; Pérez-Prieto et al., 2003c y 2006).

Figura 37. Evolución del alcohol furfurílico durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



En la evolución de los **aldehídos benzóicos** a lo largo del tiempo (Figuras 38 y 39) se observó un aumento hasta los 12 meses de crianza en barrica, disminuyendo hasta los 18 meses y manteniéndose prácticamente constante de 18 a 24 meses. Garde et al. (2002b y 2004) obtuvieron resultados similares, con valores máximos en la concentración de estos aldehídos a los 12 meses de crianza. Pérez-Prieto et al. (2003c) también apreciaron un aumento en la concentración del día 90 al 270 de crianza en barrica. Martínez (2004) obtuvo resultados diferentes, observando un aumento de la vainillina hasta los 18 meses en barrica, mientras que el siringaldehído se incrementó de forma continua durante los 24 meses de crianza en dicho estudio.

Figura 38. Evolución de la vainillina durante la crianza en barricas de diferentes orígenes

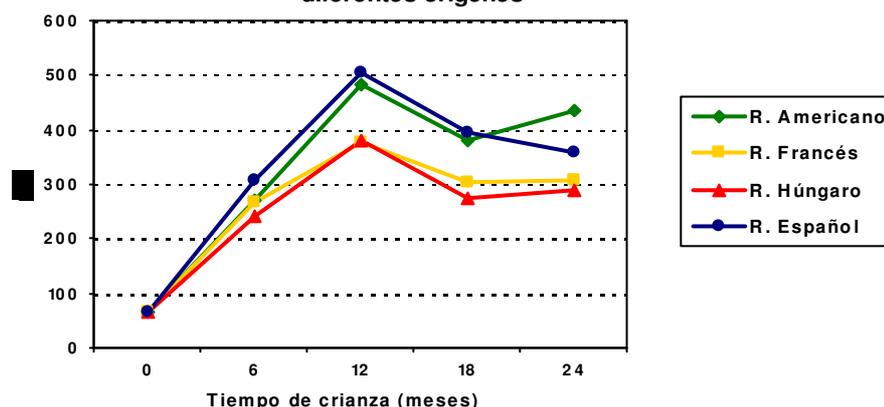
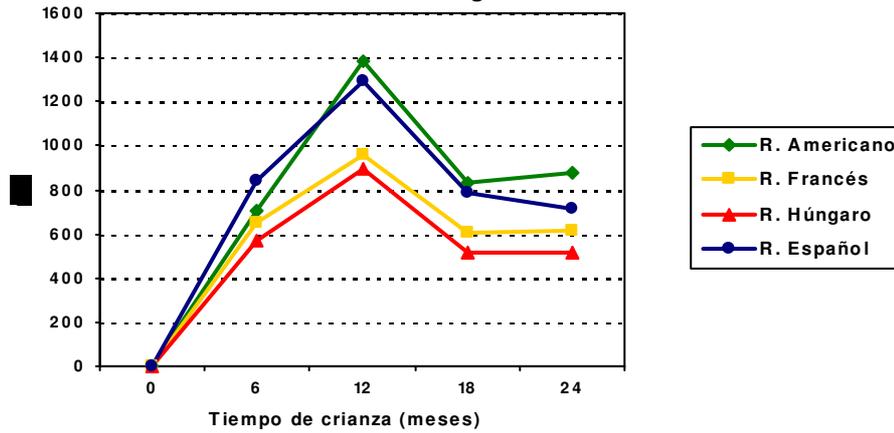


Figura 39. Evolución del siringaldehído durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



4.1.3.2.- LACTONAS

4.1.3.2.1.- Influencia del origen de la madera de roble

El contenido en lactonas durante el periodo de crianza en barrica de roble de diferentes orígenes se expone en las Tablas 17, 18, 19 y 20. En este apartado se muestra el contenido de whiskylactona total (β -metil- γ -octalactona), de sus dos isómeros (cis y trans) y la relación entre ambos.

En los vinos con 6 meses de crianza en barrica (Tabla 17) se apreciaron diferencias significativas entre los orígenes de roble estudiados en todos los parámetros (isómeros cis y trans, contenido total y relación isomérica). El contenido más elevado de trans-whiskylactona fue aportado al vino por las barricas de roble francés, aunque sin diferencias significativas respecto al roble español y americano. El isómero cis de la whiskylactona fue más elevado en los vinos envejecidos en barricas de roble americano y español, quedando el roble francés en posición intermedia, y siendo los vinos criados en roble húngaro los de concentración más baja, aunque sin diferencias significativas respecto al francés. El vino criado en roble húngaro presentó la cantidad más baja de ambos isómeros. La relación de isómeros cis/trans de la whiskylactona fue más elevada en el roble americano y español que en el francés y húngaro.

Tabla 17. Contenido en lactonas ($\mu\text{g/l}$) en vinos con 6 meses de crianza en barrica
(Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
cis-whiskylactona	244 \pm 21,95 a	129 \pm 22,34 b	14,5 \pm 2,67 b	242 \pm 34,23 a
trans-whiskylactona	33,9 \pm 3,45 ab	68,1 \pm 29,07 a	14,2 \pm 3,84 b	41,9 \pm 7,75 ab
Total whiskylactona	278\pm24,32 a	197\pm30,49 b	28,7\pm5,64 c	284\pm39,45 a
cis/trans whiskylactona	7,21\pm0,57 a	2,27\pm1,44 b	1,06\pm0,29 b	5,85\pm0,88 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

A los 12 meses de crianza en barrica, igualmente se observaron diferencias significativas en todos los parámetros determinados (Tabla 18). Coincidiendo con lo observado a los 6 meses de crianza, el isómero trans de la whiskylactona fue más elevado en los vinos criados en roble americano, francés y español y más bajo en el roble húngaro. El contenido de cis-whiskylactona fue significativamente diferente para cada uno de los orígenes de roble estudiados. Los valores más altos correspondieron a los vinos criados en roble americano, seguidos en orden descendente por los envejecidos en roble español, francés y húngaro. Tal como se apreció a los 6 meses, la relación de isómeros cis/trans fue mayor en los vinos envejecidos en roble americano y español, respecto a los robles francés y húngaro.

Tabla 18. Contenido en lactonas ($\mu\text{g/l}$) en vinos con 12 meses de crianza en barrica
(Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
cis-whiskylactona	600 \pm 54,20 a	246 \pm 54,25 c	20,9 \pm 5,35 d	478 \pm 46,25 b
trans-whiskylactona	78,9 \pm 6,31 a	126 \pm 36,60 a	24,3 \pm 11,60 b	82,9 \pm 4,60 a
Total whiskylactona	679\pm56,43 a	372\pm36,14 c	45,2\pm14,80 d	561\pm41,67 a
cis/trans whiskylactona	7,62\pm0,75 a	2,15\pm1,15 b	1,01\pm0,58 b	5,80\pm0,87 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Al continuar el período de crianza en barrica hasta los 18 meses (Tabla 19), las diferencias significativas anteriormente indicadas se mantuvieron en todos los parámetros. El contenido en trans-whiskylactona fue más elevado en vinos criados en roble francés, aunque únicamente diferente significativamente al roble húngaro. Los vinos criados en barricas *Quercus alba* y *Quercus pyrenaica* español presentaron el contenido más elevado en el isómero cis de la whiskylactona. Además también se observaron diferencias en la concentración de dicho compuesto entre el roble francés y el húngaro, que aportó el menor contenido al vino. Los resultados respecto a la relación de los isómeros cis y trans fueron idénticos a los mostrados en los anteriores tiempos de crianza.

Tabla 19. Contenido en lactonas ($\mu\text{g/l}$) en vinos con 18 meses de crianza en barrica
(Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
cis-whiskylactona	522 \pm 87,26 a	232 \pm 29,50 b	31,4 \pm 0,61 c	433 \pm 86,71 a
trans-whiskylactona	81,5 \pm 5,84 ab	128 \pm 50,25 a	28,1 \pm 4,42 b	89,5 \pm 7,23 ab
Total whiskylactona	604\pm92,67 a	360\pm67,49 b	59,5\pm3,81 c	522\pm91,51 ab
cis/trans whiskylactona	6,39\pm0,65 a	2,01\pm0,86 b	1,14\pm0,18 b	4,82\pm0,75 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Después de dos años de envejecimiento en barrica (Tabla 20), las diferencias en el contenido de whiskylactona entre orígenes de roble se acentuaron, obteniéndose en todos los parámetros un nivel de significación del 99.99%. El roble francés aportó a los vinos el contenido más alto en trans-whiskylactona, mientras que en el roble americano se obtuvo el contenido más elevado de isómero cis. Los vinos criados en madera de roble húngaro, fueron los que presentaron el contenido más bajo en ambos isómeros, y por consiguiente en el contenido total. La madera de roble español aportó a los vinos una concentración de isómero trans similar a la de americano, mientras que la cesión del cis fue algo menor, pero superior a los otros dos robles europeos. La relación cis/trans fue más elevada en roble americano, seguida por el roble español y menor en los robles europeos, similares entre si.

Tabla 20. Contenido en lactonas ($\mu\text{g/l}$) en vinos con 24 meses de crianza en barrica
(Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
cis-whiskylactona	589 \pm 14,70 a	260 \pm 69,66 c	36,0 \pm 2,01 d	434 \pm 22,23 b
trans-whiskylactona	88,1 \pm 4,79 b	139 \pm 24,11 a	35,8 \pm 6,52 c	96,1 \pm 12,83 b
Total whiskylactona	677\pm11,34 a	399\pm60,64 c	71,8\pm8,26 d	530\pm22,33 b
cis/trans whiskylactona	6,70\pm0,52 a	1,94\pm0,77 c	1,02\pm0,15 c	4,58\pm0,75 b

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Considerando los resultados obtenidos, se observó que a medida que transcurrió el tiempo de crianza en barrica, las diferencias entre los vinos criados en barricas de diferentes orígenes de madera de roble se incrementaron y alcanzaron mayor grado de significación.

En cuanto al contenido en trans-whiskylactona, en todos los momentos de la crianza fue más elevado en el vino envejecido en barricas de roble francés, resultados que coincidieron con los de otros autores como Cadahía y Fernández de Simón (2004), Cadahía

et al. (2008), Martínez (2004) y Prieto et al. (2012) al estudiar dicho roble en comparación con diferentes orígenes.

Por otra parte, se pudo observar que el isómero cis de la whiskylactona presentó su valor más elevado en vinos criados en roble americano, seguidos por los envejecidos en roble español *Quercus pyrenaica*. Son muy numerosos los estudios que indican una elevada concentración de cis-whiskylactona en madera y vinos envejecidos en roble americano (Cadahía y Fernández de Simón, 2004; Cadahía et al., 2008; Chatonnet et al., 1989 y 1997; Garde et al., 2008 y 2010; Martínez, 2004; Martínez et al., 2006a; Masson et al., 1996 y 1997; Pérez-Prieto et al., 2003e y 2006). Por otra parte, Cadahía et al. (2008) obtuvieron en vinos de Rioja envejecidos en *Quercus pyrenaica* español una concentración más alta de los dos isómeros de la whiskylactona que en vinos criados en roble americano, que justificaron por las altas concentraciones de estos compuestos en dicha madera. Spillman et al. (2004) encontraron resultados opuestos a los de este estudio, concluyendo que el contenido en whiskylactona era superior en vinos envejecidos en roble francés que en roble americano, y que sus dos isómeros eran también más bajos en éste último.

La relación de isómeros cis/trans de la whiskylactona fue más elevada en vinos envejecidos en roble americano y similar al roble español hasta los 18 meses de crianza. A los 24 meses se obtuvieron diferencias significativas entre ambas maderas a favor del roble americano. En los robles europeos (francés y húngaro) los resultados fueron similares, aunque en el roble húngaro los valores fueron más bajos. Numerosos autores también observaron una relación cis/trans superior en roble americano (Cacho, 2006b; Cadahía et al., 2008; Fernández de Simón et al., 2003a; Garde et al., 2002a, 2007, 2008 y 2010; Garde y Ancín, 2006b; Martínez, 2004; Martínez et al., 2004, 2005a y 2006b; Pérez-Prieto et al., 2003e; Prida y Puech, 2006; Towe y Waterhouse, 1996). Otros autores como Cadahía et al. (2008) coincidieron claramente con nuestros resultados indicando que en los vinos envejecidos en roble español *Quercus pyrenaica*, la relación cis/trans tiene valores próximos a 4, siendo superior a la de los vinos envejecidos en roble francés e inferior a los de roble americano. Por su parte, Towe y Waterhouse (1996) y Towe (1997) concluyeron que los vinos envejecidos en roble americano siempre presentan una relación de isómeros cis/trans de la whiskylactona mayor de 5, mientras que los envejecidos en roble europeo tenían una ratio de 2 ó menor. La relación cis/trans ha sido considerada en numerosos estudios como un indicador para diferenciar la especie de roble empleada en la barrica, ya que es un parámetro que apenas se modifica a lo largo del período de crianza (Cadahía y Fernández de Simón, 2004; Chatonnet et al., 1997; Garde et al., 2008 y 2010; Martínez, 1999 y 2004; Martínez et al., 2004, 2006a y 2005a; Towe y Waterhouse, 1996; Towe, 1997).

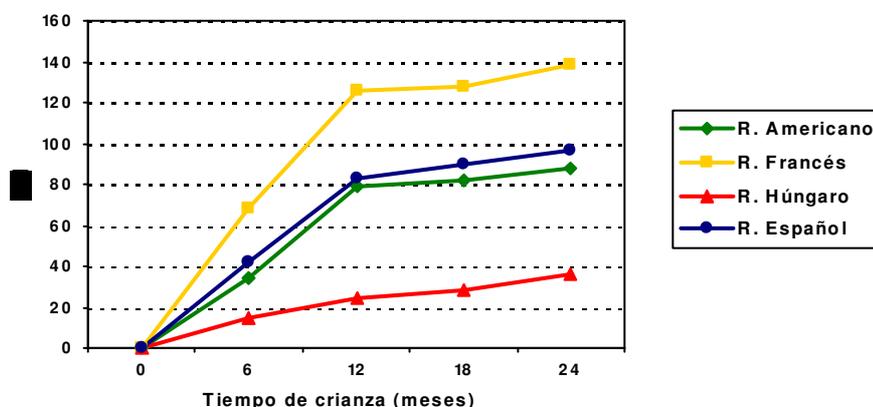
Cabe destacar que el contenido en whiskylactona de los vinos procede únicamente de la madera de roble con la que han estado en contacto, y que a su vez, la proporción de ambos isómeros depende de la composición química de la propia madera, es decir, de la especie de roble y su procedencia.

Los vinos envejecidos en roble húngaro fueron claramente los que presentaron una concentración menor de los dos isómeros de la whiskylactona. Guchu et al. (2006) observaron que los vinos criados en roble húngaro tenían una concentración similar de whiskylactona a los de roble francés, resultados que no coinciden con los observados en este trabajo.

4.1.3.2.2.- Evolución durante 2 años de crianza en barrica

El **isómero trans de la whiskylactona** (Figura 40) aumentó durante todo el proceso de crianza. Este aumento fue muy pronunciado durante los primeros 12 meses de envejecimiento, manteniéndose prácticamente estable a partir de ese momento. En el roble húngaro el incremento fue menos acusado a lo largo de toda la crianza. Las diferencias entre orígenes de roble en los diferentes momentos de la crianza indicadas en el apartado anterior quedan patentes en la Figura 40. Martínez (2004 y 2006) observó una evolución similar, aumentando a lo largo de toda la crianza el contenido del isómero trans de la whiskylactona, aunque no obtuvo diferencias de concentración entre el roble americano y francés.

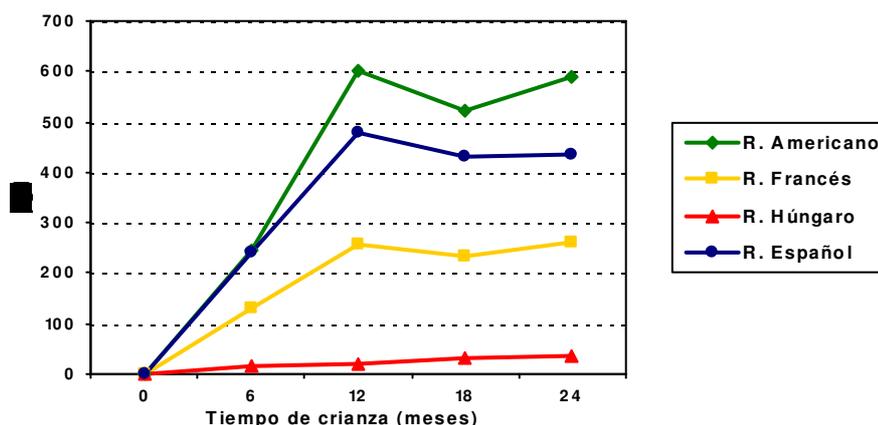
Figura 40. Evolución de la trans-whiskylactona durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



La evolución del **isómero cis de la whiskylactona** (Figura 41) fue similar a la del trans, aumentando de forma acusada durante los primeros 12 meses en barrica y

manteniéndose prácticamente constante a partir de ese momento hasta el final de la crianza. En el caso del vino criado en roble húngaro, se observó un aumento paulatino, aunque muy reducido comparándolo con el resto de orígenes de madera. Resultados similares fueron encontrados por Cadahía y Fernández de Simón (2004) y Fernández de Simón et al. (2003a), que afirmaron que ambos isómeros son extraídos de la madera durante el primer año de envejecimiento experimentando pocas diferencias durante los meses siguientes. Martínez (2004 y 2006) apreció un aumento a lo largo de 24 meses de crianza del isómero cis de la whiskylactona, coincidiendo con los resultados aquí expuestos en que el roble americano tuvo una concentración más elevada en este compuesto que los robles franceses de Allier y Nevers. Pérez-Prieto et al. (2006) observaron un aumento de este isómero hasta los 6 meses de crianza en barricas de diferentes volúmenes, manteniéndose constante posteriormente en botella. El contenido total de whiskylactona (Figura no mostrada) experimentó una evolución similar a la de su isómero mayoritario, la cis-whiskylactona.

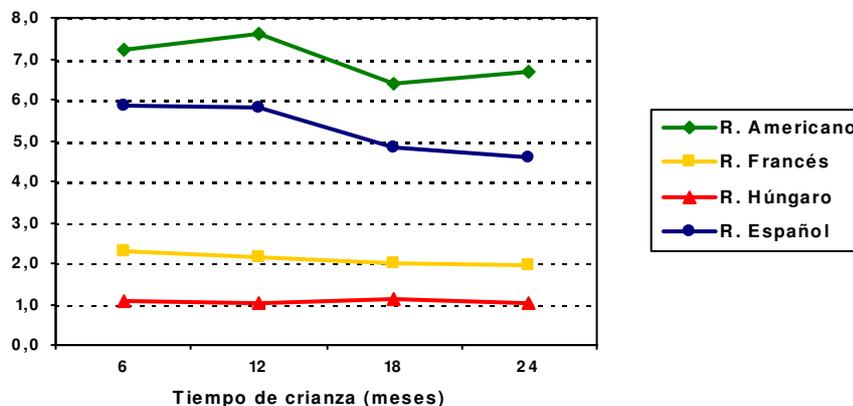
Figura 41. Evolución de la cis-whiskylactona durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



En cuanto a la **relación de isómeros cis/trans** de la whiskylactona (Figura 42), se observó que prácticamente se mantuvo constante durante todo el tiempo de crianza, por lo que tal como ya se ha indicado anteriormente esta relación podría permitir diferenciar las especies de madera de roble en las que se ha efectuado el envejecimiento en barrica. Numerosos autores afirmaron que es muy difícil establecer un valor crítico de relación cis/trans whiskylactona para discriminar vinos criados en distintos tipos de madera, ya que influyen muchos factores, como por ejemplo el tiempo de contacto madera-vino (Ortega-Heras et al., 2007), el diferente ratio de formación de cis y trans whiskylactona a partir de sus precursores el cual depende del pH del medio (Wilkinson et al., 2004), así como la técnica tonelera empleada (Cadahía et al., 2003). Pollnitz et al. (2000) afirmaron que el ligero descenso de la relación cis/trans whiskylactona a medida que avanza la crianza puede

deberse a que la cis-whiskylactona es más fácil de extraer al inicio de la crianza en barrica, y a medida que avanza el proceso aumenta la extracción del isómero trans.

Figura 42. Evolución de la relación cis/trans whiskylactona durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



En cuanto a las características organolépticas de estos compuestos, ambos isómeros presentan ciertas diferencias. El isómero cis aporta al vino notas de coco, vainilla y tostado, siendo su umbral de percepción olfativa bastante bajo (74 $\mu\text{g/l}$). La trans-whiskylactona aporta al vino notas a especias y nuez de coco, aunque normalmente no se percibe, ya que en el vino suele estar en cantidades por debajo del umbral de detección aromática (320 $\mu\text{g/l}$) (Cadahía et al., 2008; Chatonnet et al., 1992a). Numerosos autores coinciden al observar que los contenidos de trans-whiskylactona en vinos criados no superan el umbral de percepción (Cadahía et al., 2009; Garde et al., 2002a, 2002b, 2004, 2005a, 2006, 2008 y 2010 ; Garde y Ancín, 2005 y 2006a).

4.1.3.3.- FENOLES VOLÁTILES

4.1.3.3.1.- Influencia del origen de la madera de roble

La composición en fenoles volátiles aportada al vino por la madera de roble en los diferentes momentos del proceso de crianza en barricas de distintos orígenes de roble se expone en las Tablas 21, 22, 23 y 24.

A los 6 meses de crianza en barrica (Tabla 21) se observaron diferencias significativas únicamente en el contenido de 4-etilguayacol, etilfenoles totales, eugenol y trans-isoeugenol. El contenido de 4-etilguayacol fue más elevado en vinos criados en roble francés, aunque sin diferencias significativas respecto al roble húngaro, y menor en los

robles americano y español. En los vinos criados en roble español *Quercus pyrenaica* se obtuvieron concentraciones más elevadas en eugenol. Por otra parte, el contenido en trans-isoeugenol fue más elevado en vinos criados en barricas de roble americano, aunque sin diferencias significativas respecto al roble español. El vino envejecido en roble húngaro presentó las cantidades más reducidas de eugenol y trans-isoeugenol, aunque fueron estadísticamente similares al roble francés.

Tabla 21. Contenido en fenoles volátiles ($\mu\text{g/l}$) en vinos con 6 meses de crianza en barrica (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
4-Etilguayacol	43,0 \pm 2,76 b	51,0 \pm 3,61 a	44,9 \pm 0,95 ab	40,6 \pm 2,73 b
4-Etilfenol	4,33 \pm 0,58	6,63 \pm 1,58	4,33 \pm 2,89	4,47 \pm 0,50
Σ Etilfenoles	47,3\pm3,34 b	57,6\pm5,19 a	49,2\pm2,18 ab	45,1\pm2,88 b
4-Vinilguayacol	101 \pm 8,99	118 \pm 12,32	121 \pm 8,44	114 \pm 5,77
4-Vinilfenol	294 \pm 22,78	259 \pm 29,95	255 \pm 11,43	286 \pm 75,44
Σ Vinilfenoles	395\pm22,52	377\pm19,52	376\pm13,6	400\pm79,98
Guayacol	85,1 \pm 11,01	86,7 \pm 11,40	81,9 \pm 4,01	85,8 \pm 5,87
4-Metilguayacol	12,9 \pm 0,93	16,6 \pm 4,63	12,7 \pm 2,61	19,5 \pm 1,50
Fenol	73,8 \pm 5,62	87,4 \pm 9,18	76,5 \pm 1,80	73,3 \pm 4,03
Eugenol	36,3 \pm 3,68 b	22,8 \pm 2,59 bc	18,0 \pm 5,27 c	60,3 \pm 8,00 a
trans-Isoeugenol	53,2 \pm 2,40 a	44,6 \pm 0,55 bc	42,0 \pm 3,05 c	48,0 \pm 1,15 ab
Siringol	214 \pm 15,63	260 \pm 34,97	241 \pm 6,29	229 \pm 6,55

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Transcurrido un año de crianza en barrica (Tabla 22) las diferencias en función del origen del roble afectaron a un mayor número de compuestos que a los 6 meses, mostrando significación estadística en vinilfenoles, 4-metilguayacol, fenol, eugenol y trans-isoeugenol. En los vinos criados en roble español se obtuvieron las concentraciones más elevadas de todos estos compuestos, excepto de trans-isoeugenol que fue ligeramente superior en los vinos envejecidos en barricas de roble americano, al igual que a los 6 meses de crianza.

A los 18 meses de crianza en barrica (Tabla 23), los vinos criados en roble español también presentaron diferencias estadísticamente significativas respecto al resto de maderas, con concentraciones más altas de 4-vinilguayacol, guayacol, 4-metilguayacol, eugenol, trans-isoeugenol y siringol. Por otra parte, los vinos envejecidos en roble húngaro presentaron el contenido más bajo de todos los compuestos. Se puede destacar la elevada concentración de eugenol en vinos criados en roble español, superior al roble americano y a los europeos, que fueron los más bajos. Este compuesto podría ser un diferenciador entre

Crianza en barrica

distintos orígenes de madera de roble, tal como ha sido señalado en bibliografía (Martínez, 2004 y 2006).

Tabla 22. Contenido en fenoles volátiles ($\mu\text{g/l}$) en vinos con 12 meses de crianza en barrica (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
4-Etilguayacol	55,6 \pm 4,11	59,5 \pm 6,66	54,4 \pm 5,33	58,8 \pm 7,76
4-Etilfenol	14,7 \pm 6,43	15,0 \pm 8,46	11,8 \pm 9,71	9,53 \pm 1,80
Σ Etilfenoles	70,4\pm2,32	74,5\pm14,86	66,2\pm15,00	68,3\pm9,34
4-Vinilguayacol	103 \pm 1,00 b	123 \pm 1,70 ab	120 \pm 5,60 ab	139 \pm 14,82 a
4-Vinilfenol	265 \pm 34,25 ab	213 \pm 22,86 b	228 \pm 30,39 ab	333 \pm 63,90 a
Σ Vinilfenoles	368\pm34,14 ab	336\pm21,19 b	348\pm28,73 b	472\pm73,87 a
Guayacol	92,2 \pm 10,34	93,0 \pm 13,74	85,0 \pm 10,64	113 \pm 12,53
4-Metilguayacol	14,7 \pm 0,95 b	16,5 \pm 2,93 b	13,3 \pm 2,38 b	27,4 \pm 2,84 a
Fenol	70,2 \pm 3,87 b	77,2 \pm 4,30 ab	70,7 \pm 3,19 b	81,7 \pm 4,87 a
Eugenol	80,1 \pm 7,25 b	35,0 \pm 4,07 c	22,8 \pm 4,32 c	125 \pm 27,18 a
trans-Isoeugenol	64,3 \pm 2,46 a	42,7 \pm 4,43 c	46,7 \pm 4,31 bc	58,4 \pm 6,18 ab
Siringol	191 \pm 22,85	218 \pm 14,67	240 \pm 27,37	245 \pm 35,01

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Tabla 23. Contenido en fenoles volátiles ($\mu\text{g/l}$) en vinos con 18 meses de crianza en barrica (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
4-Etilguayacol	36,0 \pm 1,93	37,7 \pm 8,45	35,9 \pm 1,39	39,3 \pm 3,04
4-Etilfenol	15,9 \pm 2,86 ab	23,9 \pm 5,80 a	12,1 \pm 1,51 b	15,8 \pm 0,72 ab
Σ Etilfenoles	51,9\pm3,80	61,5\pm13,92	47,9\pm1,25	55,1\pm2,71
4-Vinilguayacol	59,7 \pm 6,43 b	62,7 \pm 5,79 ab	55,4 \pm 0,92 b	74,2 \pm 3,84 a
4-Vinilfenol	244 \pm 8,96	206 \pm 76,59	167 \pm 30,74	220 \pm 18,89
Σ Vinilfenoles	304\pm6,43	269\pm81,77	222\pm29,90	294\pm19,69
Guayacol	85,3 \pm 9,78 ab	61,2 \pm 7,98 bc	56,5 \pm 10,09 c	97,4 \pm 10,98 a
4-Metilguayacol	13,8 \pm 1,82 b	14,0 \pm 1,53 b	11,0 \pm 2,32 b	24,9 \pm 2,97 a
Fenol	72,4 \pm 16,91	75,7 \pm 7,78	66,9 \pm 1,70	86,2 \pm 13,25
Eugenol	63,3 \pm 6,37 b	23,8 \pm 0,82 c	16,5 \pm 2,32 c	101 \pm 12,15 a
trans-Isoeugenol	13,4 \pm 1,68 b	0,07 \pm 0,12 c	0,00 \pm 0,00 c	29,7 \pm 5,78 a
Siringol	175 \pm 19,03 ab	143 \pm 9,32 bc	113 \pm 20,40 c	200 \pm 18,08 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Transcurridos 2 años de crianza en barrica (Tabla 24), las diferencias en el contenido de fenoles volátiles entre los vinos criados en barricas de roble de diferentes orígenes fueron semejantes a las encontradas en los vinos con 18 meses de crianza.

Tabla 24. Contenido en fenoles volátiles ($\mu\text{g/l}$) en vinos con 24 meses de crianza en barrica (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
4-Etilguayacol	42,4 \pm 5,35	35,8 \pm 4,86	37,2 \pm 6,18	31,0 \pm 3,70
4-Etilfenol	24,6 \pm 7,84	18,7 \pm 4,68	12,0 \pm 1,20	11,7 \pm 3,45
Σ Etilfenoles	67,0\pm9,27 a	54,5\pm7,98 ab	49,1\pm6,67 ab	42,7\pm6,77 b
4-Vinilguayacol	69,1 \pm 7,20	59,1 \pm 6,96	55,5 \pm 5,91	64,4 \pm 10,61
4-Vinilfenol	176 \pm 18,24	167 \pm 13,51	141 \pm 39,84	179 \pm 14,36
Σ Vinilfenoles	245\pm18,14	226\pm19,72	196\pm44,13	243\pm24,37
Guayacol	98,6 \pm 13,93 a	58,1 \pm 9,30 bc	53,4 \pm 5,33 c	85,1 \pm 11,55 ab
4-Metilguayacol	15,1 \pm 0,12 b	13,3 \pm 3,27 b	12,3 \pm 2,25 b	22,9 \pm 2,94 a
Fenol	75,4 \pm 5,56	69,6 \pm 16,26	71,7 \pm 6,06	79,8 \pm 9,08
Eugenol	67,2 \pm 7,40 b	25,2 \pm 5,29 c	17,0 \pm 3,69 c	101 \pm 4,01 a
trans-Isoeugenol	13,8 \pm 2,30 b	0,10 \pm 0,17 c	0,00 \pm 0,00 c	26,4 \pm 7,37 a
Siringol	199 \pm 25,07 a	151 \pm 26,11 ab	120 \pm 9,42 b	187 \pm 23,87 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Al final del proceso de crianza, en el contenido total de etilfenoles se observaron diferencias significativas entre los vinos en roble americano, con valores más elevados, y en roble español, los más bajos, estando muy próximos a éstos últimos los de roble francés y húngaro. En todo caso, las concentraciones obtenidas fueron muy bajas y no detectables sensorialmente. El contenido en guayacol fue más elevado en el vino criado en roble americano, aunque sin diferencias significativas respecto al roble español. En el caso del 4-metilguayacol, al igual que en otros momentos de la crianza (12 y 18 meses), su concentración fue más elevada en vinos criados en roble español que en el resto de orígenes. En cuanto al contenido total de etilfenoles, se observaron diferencias significativas entre los vinos en roble americano, con valores más elevados, y en roble español, los más bajos, estando muy próximos a éstos últimos los de roble francés y húngaro. En todo caso, las concentraciones obtenidas en estos compuestos fueron muy bajas y no detectables sensorialmente. Al igual que en el resto de momentos de la crianza, el eugenol presentó una concentración bastante más elevada en vinos criados en roble español. El contenido en trans-isoeugenol también fue más elevado en vinos envejecidos en dicho roble y el siringol fue superior en los vinos criados en barricas de roble americano y español.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en cada momento de la crianza en barrica, se puede concluir que los vinos criados en roble español presentaron una concentración de fenoles volátiles más elevada respecto al resto de orígenes de madera, observándose diferencias claras en todo el período en la concentración de eugenol, y en algunos momentos también en otros compuestos, como 4-metilguayacol y trans-isoeugenol. Ambos compuestos fueron más elevados en vinos criados en roble español, especialmente a partir de los 12 meses de crianza en barrica. En líneas generales, los vinos envejecidos en roble francés y húngaro presentaron las concentraciones más bajas en fenoles volátiles, mientras que el roble americano fue intermedio entre el roble español y los otros robles.

La concentración en etilfenoles fue muy reducida en todos los casos y no se superaron los umbrales de detección olfativa ni para el 4-etilfenol ni para el 4-etilguayacol. Cadahía y Fernández de Simón (2004) y Martínez (2004), también encontraron niveles de etilfenoles en vinos envejecidos en roble español, francés y americano por debajo del umbral de detección. Los etilfenoles son compuestos que no son aportados por la madera, sino que se forman por acción del metabolismo microbiano de ciertas levaduras del género *Brettanomyces* (Boidron et al., 1988; Cadahía et al., 2008; Cadahía y Fernández de Simón, 2004; Chatonnet et al., 1990, 1992b y 1993; Fernández de Simón et al., 2003a; Garde et al., 2002a, 2002b y 2004; Garde y Ancín, 2005; Palacios y Otaño, 2009). Los compuestos precursores de los etilfenoles son los vinilfenoles (Boidron et al., 1988; Chatonnet et al., 1992b; García y Aleixandre, 1991; Palacios y Otaño, 2009; Spillman et al., 2004), que a su vez proceden de la descarboxilación de los ácidos hidroxicinámicos por acción enzimática de la cinamato descarboxilasa. En cuanto a los vinilfenoles, en este ensayo únicamente se observaron diferencias significativas entre orígenes de roble a los 12 meses de crianza en barrica.

La mayor parte de los fenoles volátiles que aporta la madera de roble (guayacol, fenol, 4-metilguayacol, etc...) proceden de la degradación térmica de la lignina por el tostado de la madera (Cacho, 2006a; Chatonnet et al., 1989; Garde et al., 2002a, 2002b y 2006). El guayacol y 4-metilguayacol son compuestos que se ven muy afectados por el grado de tostado de la madera, ya que se forman a temperaturas más elevadas que otros compuestos como los aldehídos fenólicos, aunque si el tostado es muy fuerte pueden disminuir por volatilización ó degradación (Chatonnet y Boidron, 1988; Garde et al., 2002a y 2005a; Pérez-Prieto et al., 2003e; Zamora, 2005). En el presente estudio el 4-metilguayacol fue más elevado en vinos envejecidos durante 12 meses en roble español, manteniéndose estas diferencias hasta el final de la crianza. El contenido en guayacol fue en líneas generales mayor en vinos criados durante más de 12 meses en roble español y americano.

Cadahía et al. (2008) encontraron concentraciones más altas de guayacol en los vinos envejecidos en *Quercus pyrenaica* español, que en roble francés y americano. Estos autores obtuvieron unas cantidades de guayacol por debajo de su umbral de percepción (75 µg/l según Chatonnet et al., 1992a y Boidron et al., 1988), pero afirmaron que en un medio complejo como es el vino, pueden tener lugar efectos sinérgicos y aditivos con otros compuestos y manifestar su influencia sensorial. Martínez (2004) encontró una concentración de guayacol muy por debajo del umbral de percepción olfativa y sin diferencias significativas en función del tipo de roble. En este trabajo los contenidos de guayacol en los vinos en roble español y americano superaron el umbral de percepción en todos los momentos de la crianza.

El fenol procede igualmente de la degradación térmica de la lignina, aunque también puede tener un origen microbiológico (Garde et al., 2002a). En este compuesto no se obtuvieron diferencias significativas, pero se observó que el vino en roble español fue el que presentó las concentraciones más elevadas.

Por otra parte, el eugenol se encuentra en la madera sin tostar y también se genera en el proceso de tostado, por lo que su concentración en el roble y por lo tanto en el vino criado en madera de roble, depende en gran medida del origen de la madera (Chatonnet et al., 1989). En este ensayo, los vinos criados en roble español presentaron la concentración más elevada de eugenol, seguidos por los criados en roble americano, lo que parece indicar que la madera de *Quercus pyrenaica* podría diferenciarse del resto por su mayor concentración en eugenol. No obstante, ninguno de los vinos superó el umbral de detección (500 µg/l). Chatonnet et al. (1997) encontraron mayor cantidad de eugenol en vinos criados en roble americano (*Quercus alba*) que en los de roble europeo (*Quercus petraea*). Martínez (2004) y Martínez et al. (2004, 2006a y 2005a) también encontraron una concentración mayor de eugenol en vinos criados en roble americano que en los de roble francés de dos procedencias diferentes (Allier y Nevers). Por su parte, Prida y Puech (2006) obtuvieron un mayor nivel de eugenol en madera de roble americano *Quercus alba* que en maderas europeas *Quercus robur* de Europa del Este y *Quercus petraea* francesa. Cadahía et al. (2008) apreciaron una concentración más elevada de eugenol en vinos criados en *Quercus pyrenaica* español con respecto a *Quercus alba* americano y *Quercus petraea* francés, lo que coincide con nuestros resultados. Guchu et al. (2006) obtuvieron una mayor concentración en eugenol e isoeugenol en vinos tratados con chips de roble americano, que aquellos que lo fueron con roble húngaro. En vinos criados en roble navarro de la especie *Quercus petraea* Cadahía et al. (2006) observaron valores cercanos en eugenol a los descritos en roble europeo, resultados que coincidieron con los obtenidos por Martínez et al.

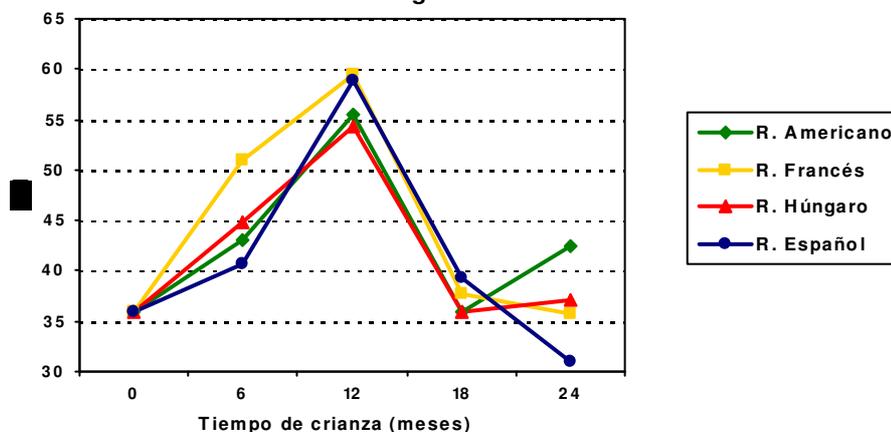
(2007). Prieto et al. (2012) encontraron una concentración más elevada de guayacol en vinos envejecidos con madera de roble americano que en vinos con roble francés, tanto por métodos alternativos (chips y duelas) como mediante crianza tradicional en barrica.

Entre todos los fenoles volátiles analizados, el siringol y los vinilfenoles son los compuestos que alcanzaron las mayores concentraciones en los vinos, aunque ninguno de ellos superó su umbral de detección olfativa (Cadahía et al., 2008).

4.1.3.3.2.- Evolución durante 2 años de crianza en barrica

La evolución del contenido en **4-etilguayacol** (Figura 43) alcanzó la concentración máxima a los 12 meses, descendiendo bruscamente hasta los 18 meses y posteriormente se mantuvo estable en los robles europeos, mientras que en el roble español continuó disminuyendo y en el americano aumentó ligeramente. Garde et al. (2005a y 2005b) y Garde y Ancín (2006a) observaron el máximo de concentración de este compuesto a los 9 meses de crianza, sin apenas modificación hasta los 15 meses de envejecimiento en barrica.

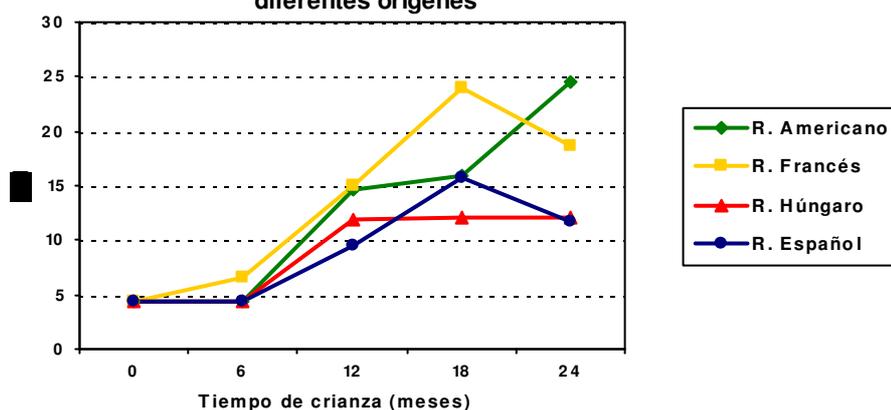
Figura 43. Evolución del 4-etilguayacol durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



La evolución del **4-etilfenol** se muestra en la Figura 44. En vinos criados en roble americano aumentó de forma continua hasta el final de la crianza. Garde et al. (2005a) también observaron un aumento de este compuesto a lo largo de todo el envejecimiento en vinos criados en roble americano *Quercus alba*. En los vinos envejecidos en roble español y francés, el 4-etilfenol aumentó hasta los 18 meses en barrica, disminuyendo posteriormente. En los vinos criados en barricas de roble húngaro se produjo un ligero aumento hasta 12 meses y después se mantuvo constante. Respecto a este compuesto, es preciso destacar que las concentraciones obtenidas fueron muy bajas, lo que indicaría ausencia de

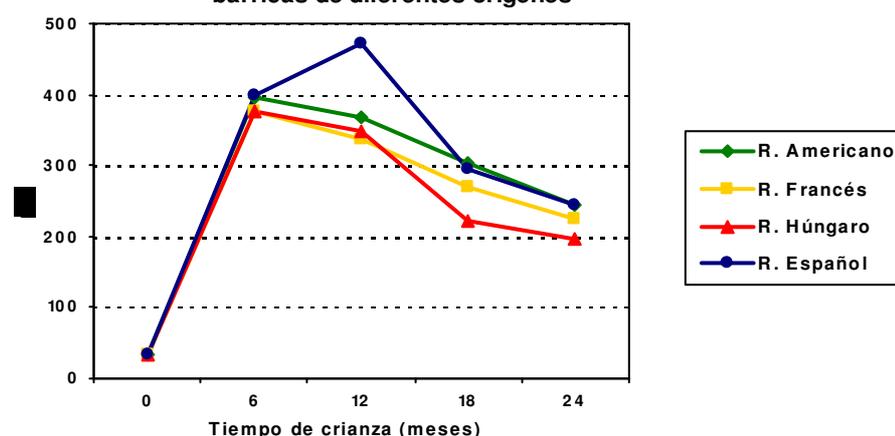
contaminación por levaduras *Brettanomyces*. Pérez-Prieto et al. (2003c) observaron como la concentración de 4-etilfenol y 4-etilguayacol se mantuvieron estables hasta los 6 meses de crianza en barrica, observándose a partir de ese momento un aumento que coincidió con los meses de verano que es cuando se favorece el desarrollo de microorganismos indeseables, debido a las altas temperaturas.

Figura 44. Evolución del 4-etilfenol durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



El contenido total de **vinilfenoles** (Figura 45) se incrementó hasta los 6 meses de crianza y hasta los 12 meses en el roble español. A partir de ese momento se produjo un descenso progresivo a lo largo de todo el período de crianza. El descenso de los vinilfenoles puede deberse a su transformación en etilfenoles. Chatonnet et al. (1992a) observaron que el aumento en los vinos de vinilfenoles era muy reducido ó casi nulo durante el proceso de crianza en barrica.

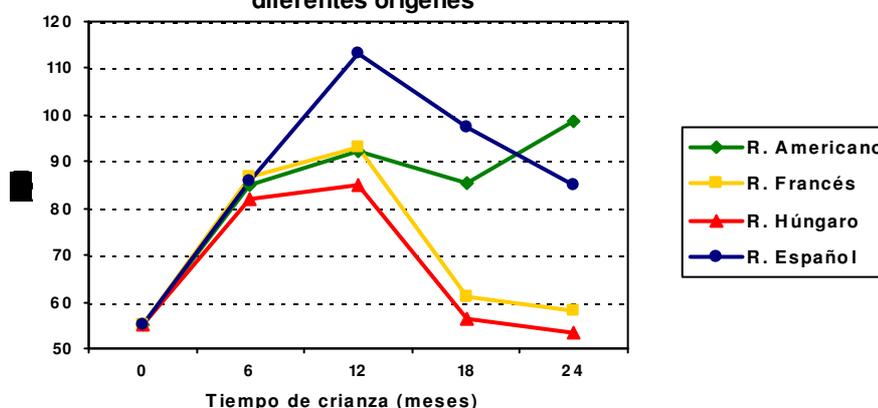
Figura 45. Evolución del contenido en vinilfenoles durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



La evolución del contenido en **guayacol** durante la crianza en barricas de diferentes orígenes de roble se muestra en la Figura 46. A los 12 meses en barrica se alcanzó el

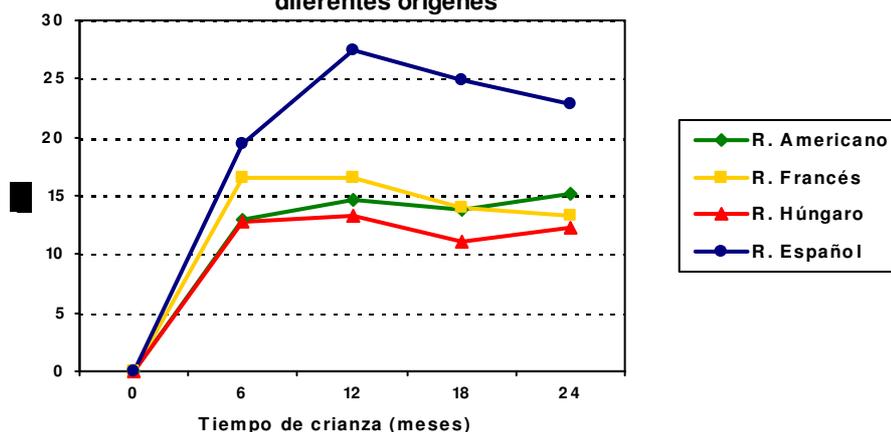
máximo de concentración, al igual que ocurrió en el 4-etilguayacol, disminuyendo posteriormente en todos los orígenes excepto en los vinos envejecidos en roble americano en los que aumentó ligeramente de los 18 a los 24 meses en barrica. Al final de la crianza, como ya se ha indicado, se pueden apreciar notables diferencias entre los robles americano y español respecto a los otros dos, que fueron similares entre sí. Garde et al. (2002b y 2005b) observaron también un máximo de concentración de guayacol a los 12 meses de crianza en barricas usadas de roble francés, manteniéndose constante después de los 12 meses. Martínez (2004) obtuvo resultados similares, ya que observó en roble francés Allier una concentración máxima a los 12 meses de crianza disminuyendo a continuación, mientras que en roble americano se incrementó durante los dos años de crianza. Pérez-Prieto et al. (2006) obtuvo un aumento progresivo de guayacol hasta los 6 meses de crianza en barricas de diferentes volúmenes, manteniéndose constante posteriormente durante el envejecimiento en botella. Pérez-Prieto et al. (2003c) observaron como la máxima extracción de guayacol se produce durante los primeros 90 días de crianza en barrica, ya que estos compuestos que proceden del tostado de la barrica y no de la madera en sí (como la whiskylactona), disminuyen en el vino de forma rápida.

Figura 46. Evolución del guayacol durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



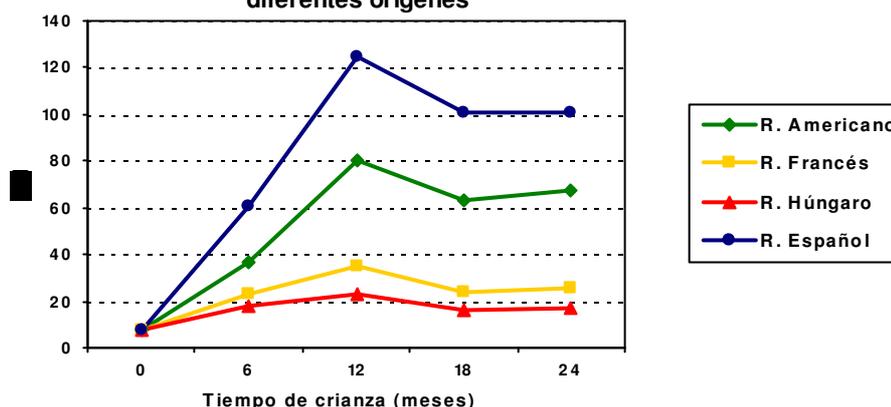
El contenido de **4-metilguayacol** (Figura 47) aumentó hasta los 6 meses de crianza en todos los orígenes de roble estudiados. En los vinos criados en barricas de roble español este incremento continuó hasta los 12 meses. Posteriormente, la concentración se mantuvo constante hasta el final del proceso. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Martínez (2004 y 2006), que observó un aumento moderado de este compuesto durante la crianza, siendo algo más elevado en roble francés que en americano.

Figura 47. Evolución del 4-metilguayacol durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



El contenido de **eugenol** (Figura 48), aumentó de forma progresiva en los vinos hasta los 12 meses en barrica, disminuyendo ligeramente hasta el final de la crianza. Se observó una evolución similar en todos los orígenes, siendo destacable la elevada concentración de este compuesto en los vinos envejecidos en roble americano y especialmente en español, respecto a los robles europeos. Cacho (2006b) percibió un aumento de este compuesto a lo largo de los 2 años de crianza, afirmando que su máximo de extracción es superior a 24 meses. Martínez (2004) observó un incremento continuo en la concentración de eugenol hasta los 2 años de crianza, siendo superior en roble americano con respecto al francés, resultados en cuanto al origen del roble que coinciden con los aquí expuestos.

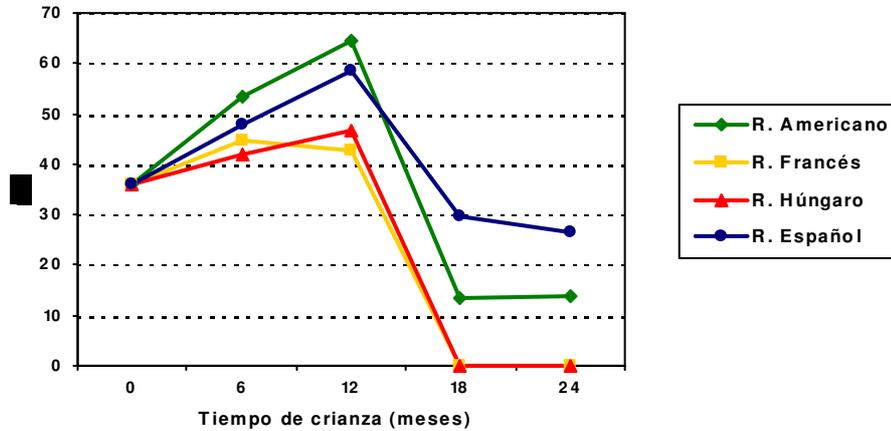
Figura 48. Evolución del eugenol durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



En la evolución del contenido de **trans-iso Eugenol** en los vinos (Figura 49) se apreció un incremento hasta los 12 meses en barrica, siendo éste el punto máximo, disminuyendo bruscamente hasta los 18 meses, momento en el que dejó de detectarse en los vinos en roble francés y húngaro, y manteniéndose constante a partir de ese momento

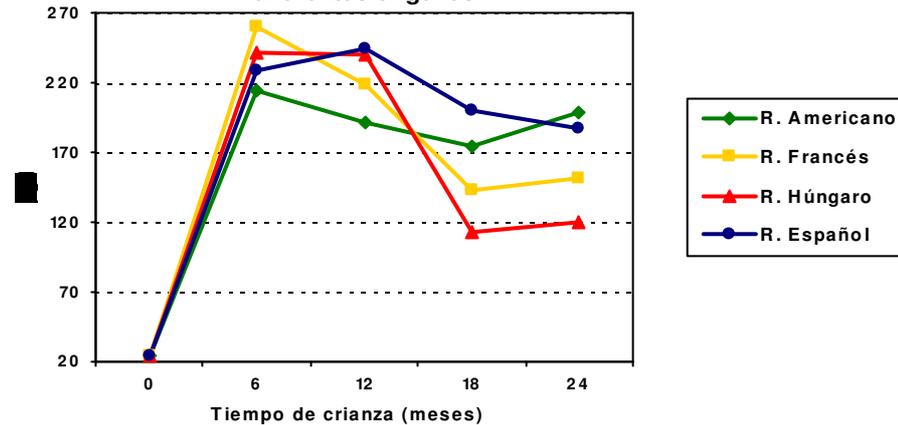
hasta el final del proceso en barricas de americano y español. Los valores de este compuesto fueron mayores en los vinos envejecidos en roble español y americano.

Figura 49. Evolución del trans-iso Eugenol durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



El **siringol** fue el fenol volátil más abundante en el vino, y su evolución se indica en la Figura 50. Este compuesto se incrementó en los primeros 6 meses de crianza para disminuir progresivamente hasta los 18 meses de crianza. Este descenso fue más acusado en los vinos envejecidos en roble francés y húngaro. Fernández de Simón et al. (2010) observaron que en vinos envejecidos en contacto con productos alternativos de roble español *Quercus pyrenaica* la concentración de de siringol aumentó hasta el final del envejecimiento.

Figura 50. Evolución del siringol durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



4.1.3.4.- ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS MEDIANTE ANÁLISIS MULTIVARIANTE

Para conocer la evolución de los vinos y confirmar las diferencias observadas para los compuestos volátiles cedidos por la madera mediante el análisis estadístico ANOVA, se realizó un análisis canónico discriminante introduciendo cada uno de los compuestos volátiles analizados en el presente apartado.

Al realizar el análisis discriminante se obtuvieron 8 funciones canónicas, las cuales explicaron el 100% de la dispersión total. La representación gráfica de la Figura 51 corresponde a las dos primeras funciones, que son las que tuvieron el valor más elevado del porcentaje de varianza, correspondiendo a la Función canónica 1 un 60,8% y a la Función 2 un 18,3%. Por lo tanto, el porcentaje de varianza acumulado de ambas funciones fue del 79%. Además se obtuvieron unos autovalores para estas funciones de 147,37 y 44,245 respectivamente, y una correlación canónica de 0,997 y 0,987.

Los compuestos con más peso en la Función canónica 1 fueron *trans-iso Eugenol*, *4-vinilguayacol*, *furfural* y *5-hidroximetilfurfural*, mientras que en la Función 2 fueron *cis-whiskylactona* y *relación cis/trans de la whiskylactona* las dos variables con más peso.

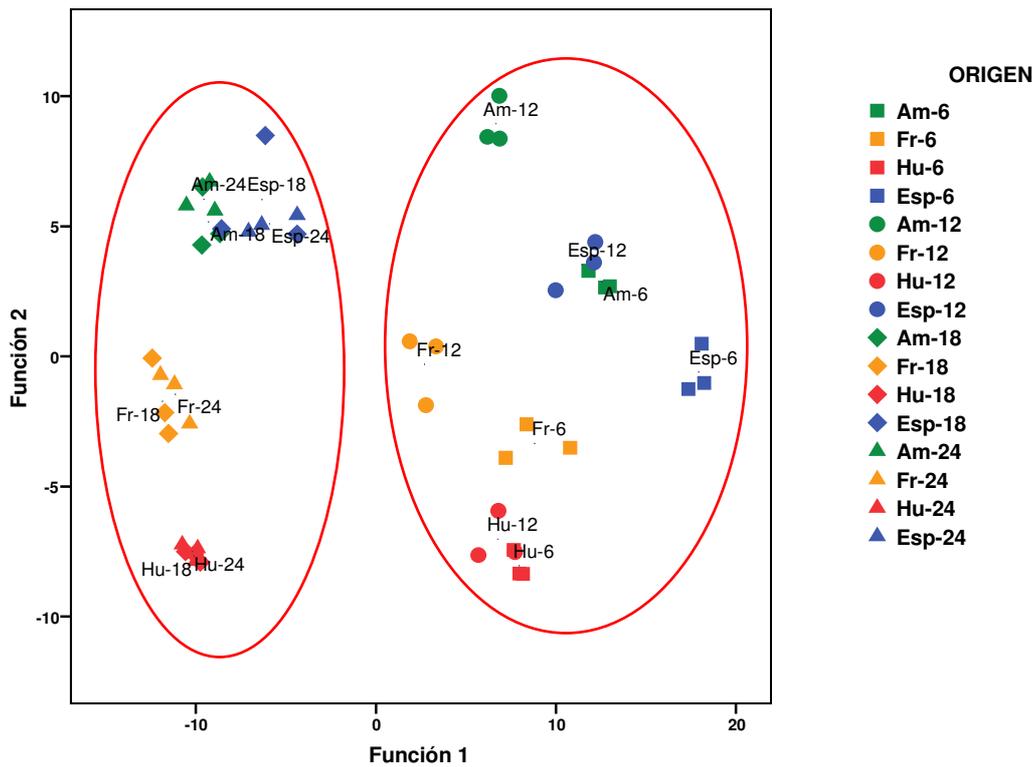
Si observamos la representación de cada muestra en el plano definido por las dos principales funciones canónicas (Figura 51) se aprecia que se distinguen diferentes grupos. La incidencia del tiempo de permanencia de los vinos en barrica es explicada por la Función canónica 1, separándose los vinos con 6 y 12 meses de crianza en barrica de los envejecidos 18 y 24 meses. Por su parte, la Función canónica 2 permitió apreciar una separación en tres grupos relacionada con el origen del roble, ya que se agruparon por un lado los vinos criados en roble americano y español, un segundo grupo con los vinos criados en roble francés, y el último los vinos en roble húngaro. Como excepción, los vinos criados durante 6 meses en roble español se situaron junto a los vinos en barricas de roble francés.

Al igual que se observó al realizar el análisis canónico discriminante de los parámetros de color, en el estudio de los compuestos aportados por la madera de roble, el tiempo de permanencia del vino en barrica fue muy importante, incluso más que el origen de la barrica empleado para la crianza, ya que la Función 1 tiene más peso que la Función 2, y además las distancias estadísticas son mayores. La existencia de dos grupos según la Función 1 se explica porque los compuestos con más peso en dicha función aumentaron su concentración hasta los 6-12 meses de crianza, disminuyendo posteriormente todos ellos

Crianza en barrica

después del año en barrica de forma brusca. En cuanto a la separación observada según la Función canónica 2, se apreció que la cis-whiskylactona y la relación cis/trans marcaron las diferencias entre los dos grupos, ya que la concentración de cis-whiskylactona fue más elevada en vinos criados en roble americano y español que en roble húngaro y francés, y la relación cis/trans se considera un diferenciador entre orígenes, siendo también más elevado en roble americano y español que en el resto.

Figura 51. Análisis canónico discriminante de los compuestos volátiles aportados por la madera de roble de los vinos durante la crianza en barrica



Porcentaje de Varianza explicada 79% (Función 1: 60,8 y Función 2: 18,3%). Autovalores para Función 1 y Función 2: 147,37 y 44,245 y Correlación Canónica: 0,997 y 0,987, respectivamente.

4.1.4.- POLIFENOLES DE BAJO PESO MOLECULAR

4.1.4.1.- ÁCIDOS FENÓLICOS

4.1.4.1.1.- Influencia del origen de la madera de roble

El contenido en ácidos fenólicos de los vinos criados en barricas de distintos tipos de roble se analizó en cada uno de los tiempos de crianza establecidos, exponiéndose a continuación los resultados (Tablas 25, 26, 27 y 28).

A los 6 meses de crianza en barrica (Tabla 25) se observaron diferencias significativas en función del tipo de roble en todos y cada uno de los ácidos benzóicos analizados. Es de destacar que el vino criado en roble español presentó un contenido superior en ácido gálico y protocatéquico al resto de orígenes. Además, las principales diferencias en el contenido de estos compuestos se encontraron entre los robles americano y español.

Tabla 25. Contenido en ácidos fenólicos (ppm) en vinos con 6 meses de crianza en barrica (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Ácido gálico	43,8 \pm 0,64 b	46,2 \pm 1,47 b	47,1 \pm 0,33 b	52,5 \pm 2,47 a
Ácido protocatéquico	5,44 \pm 0,39 b	4,39 \pm 1,39 b	3,83 \pm 0,40 b	11,2 \pm 0,39 a
Ácido p-hidroxibenzóico	0,47 \pm 0,05 a	0,42 \pm 0,04 ab	0,42 \pm 0,06 ab	0,32 \pm 0,01 b
Ácido vainílico	1,33 \pm 0,04 a	1,25 \pm 0,07 a	1,19 \pm 0,08 ab	1,09 \pm 0,02 b
Ácido siríngico	2,37 \pm 0,13 a	2,20 \pm 0,04 ab	2,21 \pm 0,01 ab	2,16 \pm 0,07 b
Σ Ácidos benzóicos	53,4\pm0,49 b	54,5\pm2,37 b	54,7\pm0,24 b	67,3\pm2,32 a
Ácido caféico	1,74 \pm 0,09 b	1,91 \pm 0,06 ab	2,01 \pm 0,09 a	2,02 \pm 0,04 a
Ácido ferúlico	0,25 \pm 0,04 a	0,20 \pm 0,01 ab	0,20 \pm 0,03 ab	0,18 \pm 0,02 b
Ácido cumárico cis	1,88 \pm 0,02	1,96 \pm 0,05	1,89 \pm 0,03	1,92 \pm 0,04
Ácido cumárico trans	1,06 \pm 0,06	1,07 \pm 0,01	1,09 \pm 0,04	1,08 \pm 0,05
Ácido caftárico	23,6 \pm 0,11	24,0 \pm 0,55	23,9 \pm 0,17	24,3 \pm 0,28
Ácido feftárico	0,25 \pm 0,02	0,28 \pm 0,01	0,27 \pm 0,02	0,25 \pm 0,02
Ácido cutárico cis	2,47 \pm 0,01 a	2,41 \pm 0,04 a	2,37 \pm 0,12 a	2,17 \pm 0,06 b
Ácido cutárico trans	12,0 \pm 0,01	12,2 \pm 0,33	12,1 \pm 0,05	12,3 \pm 0,21
Σ Ácidos cinámicos	43,2\pm0,16	44,0\pm0,90	44,0\pm0,04	44,2\pm0,52
Ácido elágico	0,94 \pm 0,04 b	1,45 \pm 0,27 a	1,44 \pm 0,09 a	1,81 \pm 0,16 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Crianza en barrica

En lo que se refiere al contenido en ácidos cinámicos, únicamente se observaron diferencias significativas en los ácidos caféico, ferúlico y cutárico cis. El contenido en ácido caféico fue ligeramente más elevado en los robles español y húngaro, y más bajo en el roble americano. Por el contrario, el vino criado en roble americano tuvo el contenido más elevado en ácido ferúlico, aunque únicamente diferente al español. Por su parte, el vino en barricas de roble español presentó el contenido más bajo en ácido cutárico cis.

La concentración de ácido elágico fue más baja en los vinos criados en roble americano con respecto al resto de orígenes estudiados, que fueron similares entre si.

En vinos con un año de crianza (Tabla 26), las diferencias se redujeron con respecto a los 6 meses, afectando únicamente a todos los ácidos benzóicos, a excepción del ácido siríngico. Al igual que a los 6 meses de crianza, el ácido gálico, y por ello el contenido total de ácidos benzóicos, presentaron los valores más elevados en vinos criados en roble español. El ácido protocatéquico también fue más elevado en los vinos criados en *Quercus pyrenaica*, aunque sin diferencias significativas respecto al roble americano *Quercus alba*.

Tabla 26. Contenido en ácidos fenólicos (ppm) en vinos con 12 meses de crianza en barrica
(Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Ácido gálico	51,6 \pm 0,96 b	55,7 \pm 3,08 b	58,3 \pm 1,12 b	66,9 \pm 4,72 a
Ácido protocatéquico	4,24 \pm 0,12 a	3,28 \pm 0,81 b	2,76 \pm 0,19 b	9,15 \pm 0,36 a
Ácido p-hidroxibenzóico	0,59 \pm 0,10 a	0,50 \pm 0,03 a	0,46 \pm 0,02 ab	0,30 \pm 0,09 b
Ácido vainílico	1,19 \pm 0,05 b	1,26 \pm 0,23 ab	1,48 \pm 0,08 ab	1,57 \pm 0,07 a
Ácido siríngico	2,44 \pm 0,17	2,29 \pm 0,18	2,22 \pm 0,14	2,54 \pm 0,18
Σ Ácidos benzóicos	60,0\pm0,94 b	63,1\pm3,34 b	65,2\pm0,92 b	80,4\pm4,50 a
Ácido caféico	1,98 \pm 0,10	2,05 \pm 0,30	1,80 \pm 0,04	1,74 \pm 0,04
Ácido ferúlico	0,18 \pm 0,02	0,14 \pm 0,02	0,15 \pm 0,04	0,16 \pm 0,04
Ácido cumárico cis	2,24 \pm 0,09	2,22 \pm 0,15	2,33 \pm 0,02	2,27 \pm 0,03
Ácido cumárico trans	0,90 \pm 0,21	1,09 \pm 0,10	1,25 \pm 0,03	1,26 \pm 0,15
Ácido caftárico	24,7 \pm 0,30	26,1 \pm 1,75	25,5 \pm 0,30	25,4 \pm 0,66
Ácido feftárico	0,28 \pm 0,11	0,27 \pm 0,06	0,30 \pm 0,01	0,27 \pm 0,02
Ácido cutárico cis	2,49 \pm 0,74	2,12 \pm 0,18	2,25 \pm 0,08	2,19 \pm 0,10
Ácido cutárico trans	13,1 \pm 0,21	13,47 \pm 1,00	13,3 \pm 0,13	13,1 \pm 0,35
Σ Ácidos cinámicos	45,9\pm0,82	47,5\pm2,86	46,9\pm0,48	46,4\pm1,28
Ácido elágico	1,91 \pm 0,05	3,16 \pm 0,95	2,56 \pm 0,09	3,07 \pm 0,31

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

El contenido de los vinos en ácidos fenólicos a los 18 meses de crianza en barricas de diferentes orígenes se muestra en la Tabla 27. En este momento se observó que los ácidos gálico, protocatéquico y el total de los ácidos benzóicos, siguieron la misma tendencia que tenían hasta este momento de la crianza, y todos ellos se mostraron más elevados en vinos criados en barricas de *Quercus pyrenaica* español. También se observaron diferencias en los ácidos vainílico, siríngico, ferúlico y cumárico cis. El ácido vainílico presentó el contenido más elevado en vinos criados en roble americano y español, mientras que el ácido siríngico fue más alto en vinos criados en roble americano, sin diferencias significativas respecto al roble español y francés. Por su parte, el roble húngaro es el que aportó las concentraciones más bajas de estos dos ácidos y también de ácido protocatéquico, pero sin diferencias significativas respecto al roble francés.

Los vinos criados en robles europeos (francés, húngaro y español) presentaron una mayor concentración en ácido elágico que en el roble americano, al igual que a los 6 y 12 meses.

TABLA 27. Contenido en ácidos fenólicos (ppm) en vinos con 18 meses de crianza en barrica (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Ácido gálico	56,9 \pm 0,65 b	59,3 \pm 1,64 b	62,1 \pm 1,10 b	72,3 \pm 4,55 a
Ácido protocatéquico	3,59 \pm 0,24 b	2,74 \pm 0,40 c	2,55 \pm 0,02 c	7,31 \pm 0,42 a
Ácido p-hidroxibenzóico	0,68 \pm 0,02	0,61 \pm 0,01	0,64 \pm 0,05	0,64 \pm 0,05
Ácido vainílico	1,68 \pm 0,06 a	1,62 \pm 0,02 ab	1,55 \pm 0,04 b	1,66 \pm 0,05 a
Ácido siríngico	3,14 \pm 0,26 a	2,92 \pm 0,06 ab	2,69 \pm 0,08 b	2,99 \pm 0,11 ab
Σ Ácidos benzóicos	65,9\pm1,01 b	67,2\pm1,92 b	69,5\pm1,09 b	84,9\pm4,95 a
Ácido caféico	1,67 \pm 0,06	1,67 \pm 0,05	1,69 \pm 0,01	1,75 \pm 0,10
Ácido ferúlico	0,25 \pm 0,01 ab	0,22 \pm 0,01 b	0,24 \pm 0,01 ab	0,27 \pm 0,04 a
Ácido cumárico cis	2,55 \pm 0,10 a	2,40 \pm 0,04 ab	2,35 \pm 0,06 b	2,38 \pm 0,01 b
Ácido cumárico trans	1,29 \pm 0,07	1,27 \pm 0,06	1,32 \pm 0,02	1,44 \pm 0,13
Ácido caftárico	25,1 \pm 0,72	24,8 \pm 0,35	24,6 \pm 0,09	25,0 \pm 0,52
Ácido feftárico	0,28 \pm 0,01	0,26 \pm 0,01	0,26 \pm 0,01	0,27 \pm 0,01
Ácido cutárico cis	2,23 \pm 0,04	2,14 \pm 0,10	2,12 \pm 0,03	2,21 \pm 0,15
Ácido cutárico trans	13,3 \pm 0,32	13,1 \pm 0,22	13,1 \pm 0,11	13,2 \pm 0,20
Σ Ácidos cinámicos	46,6\pm1,13	45,9\pm0,78	45,7\pm0,24	46,5\pm1,02
Ácido elágico	2,44 \pm 0,24 b	3,87 \pm 0,58 a	4,20 \pm 0,15 a	4,46 \pm 0,29 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Crianza en barrica

Trascurridos dos años de crianza en barrica (Tabla 28), el vino envejecido en roble español siguió manteniendo el contenido más elevado en ácido gálico, protocatéquico y benzóicos totales, mientras que el ácido p-hidroxibenzóico fue mayor en el roble americano. A los 24 meses en barrica, se observaron diferencias en los ácidos ferúlico, feftárico y cutárico cis, compuestos en los que el vino criado en roble español presentó las concentraciones más bajas.

El ácido elágico, al igual que en el resto de momentos de la crianza, fue más reducido en los vinos criados en roble americano con respecto al resto de maderas. Este compuesto puede considerarse un diferenciador entre robles europeos y americano, ya que está directamente relacionado con la composición en elagitaninos característica de cada madera.

Tabla 28. Contenido en ácidos fenólicos (ppm) en vinos con 24 meses de crianza en barrica
(Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Ácido gálico	61,7 \pm 0,18 b	66,0 \pm 1,35 ab	68,6 \pm 1,72 ab	76,7 \pm 9,52 a
Ácido protocatéquico	3,55 \pm 0,28 b	2,69 \pm 0,12 c	2,53 \pm 0,05 c	5,54 \pm 0,43 a
Ácido p-hidroxibenzóico	0,89 \pm 0,06 a	0,74 \pm 0,02 b	0,67 \pm 0,01 b	0,71 \pm 0,05 b
Ácido vainílico	1,76 \pm 0,05	1,70 \pm 0,02	1,55 \pm 0,03	1,66 \pm 0,18
Ácido siríngico	3,44 \pm 0,20 a	3,33 \pm 0,08 ab	3,10 \pm 0,05 ab	2,87 \pm 0,27 b
Σ Ácidos benzóicos	71,3\pm0,36 b	74,4\pm1,54 ab	76,4\pm1,71 ab	87,5\pm10,29 a
Ácido caféico	1,77 \pm 0,08	1,85 \pm 0,11	1,79 \pm 0,01	1,63 \pm 0,21
Ácido ferúlico	0,26 \pm 0,02 ab	0,28 \pm 0,02 a	0,27 \pm 0,01 ab	0,23 \pm 0,02 b
Ácido cumárico cis	2,64 \pm 0,32	2,53 \pm 0,15	2,51 \pm 0,06	2,38 \pm 0,24
Ácido cumárico trans	1,42 \pm 0,09	1,43 \pm 0,04	1,43 \pm 0,02	1,34 \pm 0,15
Ácido caftárico	26,0 \pm 0,98	25,5 \pm 0,17	25,6 \pm 0,40	24,0 \pm 2,77
Ácido feftárico	0,29 \pm 0,01 a	0,28 \pm 0,03 a	0,25 \pm 0,01 ab	0,23 \pm 0,01 b
Ácido cutárico cis	2,05 \pm 0,03 a	1,95 \pm 0,06 a	1,95 \pm 0,04 a	1,69 \pm 0,11 b
Ácido cutárico trans	14,1 \pm 0,10	14,0 \pm 0,15	14,0 \pm 0,22	13,2 \pm 1,51
Σ Ácidos cinámicos	48,5\pm0,82	47,8\pm0,28	47,7\pm0,72	44,7\pm4,97
Ácido elágico	3,63 \pm 0,23 b	5,29 \pm 0,26 a	5,10 \pm 0,52 a	5,14 \pm 0,89 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Después de analizar los resultados respecto al contenido en ácidos fenólicos de los vinos en cada momento de la crianza, se puede concluir que a lo largo de todo el proceso de crianza, el ácido gálico, fue el ácido benzóico mayoritario, siendo su contenido más elevado en vinos criados en roble español. Mientras que el ácido elágico fue más alto en todos los

robles de origen europeo. En lo que refiere a la concentración de ácido elágico, resultados similares fueron encontrados por Fernández de Simón et al. (2003b) y Cadahía y Fernández de Simón (2004) ya que, al cabo de 12 meses de crianza en barrica, los vinos envejecidos en roble europeo presentaron concentraciones mayores en este compuesto que en roble americano. Coincidiendo con nuestros resultados Cadahía et al. (2008) determinaron una concentración superior de ácidos benzóicos y de ácido elágico en vinos criados en roble español de la especie *Quercus pyrenaica*. Sin embargo, Martínez (2004) no apreció diferencias en el contenido de ácido elágico entre vinos envejecidos en roble americano y en roble francés de 2 orígenes (Allier y Nevers). A su vez, Cadahía et al. (2009) observaron diferencias insignificantes entre vinos criados en roble francés y español en los ácidos gálico y elágico, relacionando esos niveles con la concentración de elagitaninos de cada tipo de madera. Doussot et al. (2002) confirmaron que el ácido elágico, que se acumula durante el tostado en la madera de roble, se produce por hidrólisis térmica de los elagitaninos. Algunos autores, como Fernández de Simón et al. (1996c), encontraron una concentración más elevada de elagitaninos, así como de ácidos elágico y gálico, en madera de roble francés comparada con la de roble americano. Por otra parte, Esteruelas et al. (2008a y 2008b) observaron que el roble francés tenía una concentración más elevada de elagitaninos y de ácido elágico que el roble americano. Igualmente, Prida y Puech (2006) obtuvieron una concentración de elagitaninos más elevada en roble europeo que en americano, concluyendo que este compuesto puede ser un diferenciador entre maderas de ambos orígenes. Prida y Puech (2008) observaron una relación inversa entre elagitaninos y whiskylactona, indicando que si una especie tiene mayor concentración en whiskylactona como es el caso del roble americano, es más baja la concentración en elagitaninos.

Durante los primeros 18 meses de crianza, la concentración de ácido gálico fue más elevada en vinos criados en roble español. Al final del período de envejecimiento las diferencias entre el roble español y americano se mantuvieron, sin embargo los robles francés y húngaro se situaron en una posición intermedia. Resultados diferentes encontraron Laszlavik et al. (1995), ya que observaron unos niveles más altos de ácido gálico en vinos envejecidos en *Quercus petraea* francés y húngaro, mientras que los criados en *Quercus robur* húngaro la concentración de este compuesto fue menor. Otros autores (Martínez, 2004) observaron una concentración superior en vinos envejecidos en roble francés que en americano. En otros estudios, Miller et al. (1992) afirmaron que los ácidos gálico y protocatéquico fueron más elevados en madera de la especie *Quercus robur* europeo que en *Quercus alba* americano.

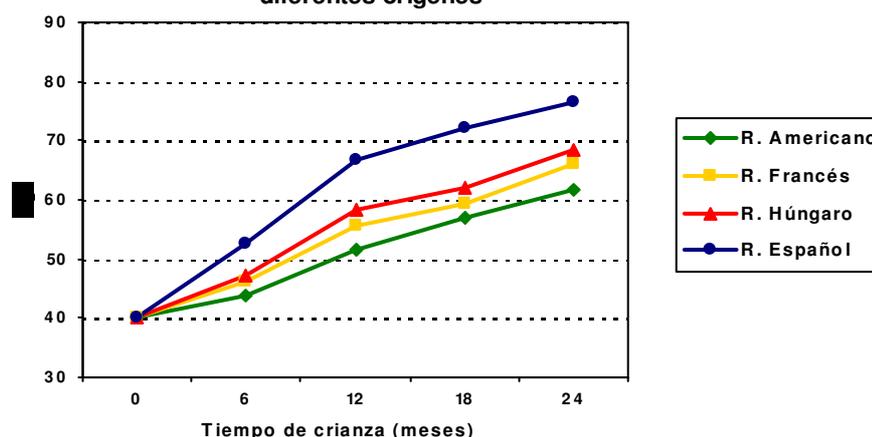
Entre los ácidos benzóicos analizados, el protocatéquico fue mucho más elevado en vinos envejecidos en roble español *Quercus pyrenaica* que en el resto de orígenes. En cuanto a los ácidos vainílico y siríngico, alcanzaron concentraciones superiores en vinos criados en roble americano en la mayor parte de los momentos de la crianza. Los aldehídos de los que proceden estos ácidos, vainillina y siringaldehído, tuvieron también una concentración más elevada en vinos criados en roble americano, lo que indica que compuestos se pueden formar por reacciones de oxidación de sus correspondientes aldehídos (Chatonnet et al., 1989 y García y Aleixandre, 1991).

Por otra parte, se ha demostrado que a lo largo de la crianza se producen más diferencias relacionadas con el origen del roble en el contenido de los ácidos benzóicos que en los ácidos cinámicos del vino. Después de un año de crianza en barrica no se encontraron diferencias entre orígenes en ninguno de los ácidos cinámicos estudiados. Autores como Laszlavik et al. (1995) concluyeron que los ácidos cinámicos dependen de la variedad de uva y la técnica de vinificación, pero no se encuentran en la madera de roble. Esta razón puede justificar el que no se observen apenas diferencias entre orígenes en relación a los ácidos cinámicos analizados. Además, otros autores (Martínez, 2004 y 2006) indicaron que las pequeñas diferencias que puedan existir en los ácidos cinámicos podrían deberse a la composición de cada madera y sus propiedades físicas, especialmente la porosidad.

4.1.4.1.2.- Evolución durante 2 años de crianza en barrica

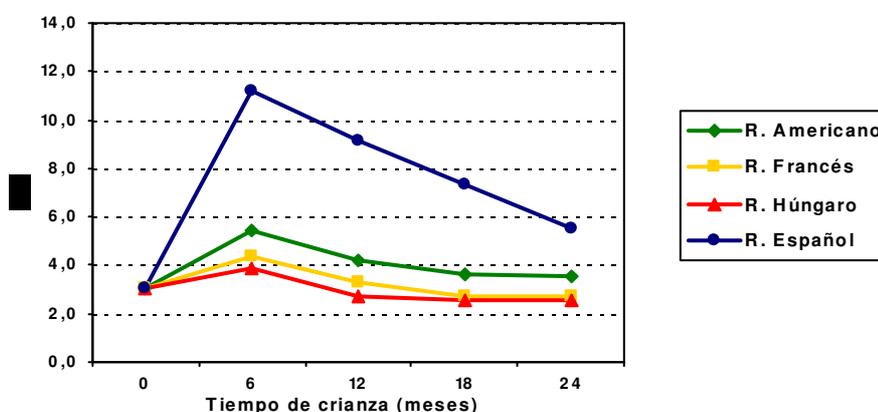
El **ácido gálico** (ácido benzóico mayoritario durante el proceso de crianza) siguió una evolución similar en todos los orígenes de roble estudiados (Figura 52). Aumentó durante todo el tiempo de crianza, haciéndolo de forma más acusada durante los primeros 12 meses. Coincidiendo con estos resultados, Cadahía et al. (2008) observaron un aumento de este compuesto como consecuencia del aporte de la madera. De igual manera, Martínez (2004), observó un incremento de ácido gálico hasta los 12 meses, y a continuación las variaciones fueron escasas. Resultados diferentes fueron encontrados por Pérez-Magariño y González-Sanjosé (2005), al apreciar una disminución de este ácido durante el envejecimiento, a pesar de ser un ácido que se extrae de la madera. Estos autores justificaron este descenso por la alta reactividad del ácido gálico, que puede dar lugar a otros derivados.

Figura 52. Evolución del ácido gálico durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



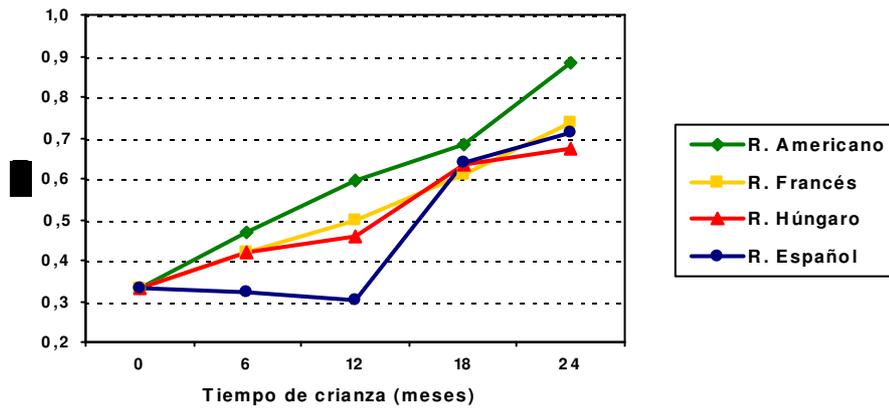
El **ácido protocatéquico** (Figura 53) alcanzó su máxima concentración a los 6 meses de crianza en barrica, disminuyendo posteriormente. En el vino criado en roble español aumentó el aumento fue más brusco que en el resto de orígenes. Otros autores encontraron mayor concentración de este ácido en vinos envejecidos que en vinos jóvenes (Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2005). Martínez (2004 y 2006) observó también un aumento hasta los 6 meses de crianza en barricas de roble americano y francés, estabilizándose a continuación hasta los 24 meses.

Figura 53. Evolución del ácido protocatéquico durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



En cuanto al **ácido p-hidroxibenzóico** (Figura 54), todos los orígenes estudiados experimentaron una evolución similar, aumentando de forma progresiva a lo largo de la crianza, excepto en el vino criado en roble español que se mantuvo estable hasta los 12 meses, aumentando posteriormente hasta el final de la crianza. Fernández de Simón et al. (2003b) observaron un aumento de este ácido durante 21 meses de crianza en barrica debido al aporte de este compuesto por parte del roble al vino. Ferrarini et al. (2008) también apreciaron un aumento de este compuesto hasta los 9 meses, disminuyendo posteriormente hasta los 20 meses en barrica.

Figura 54. Evolución del ácido p-hidroxibenzóico durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



Los **ácidos vainílico y siríngico** (Figuras 55 y 56) presentaron una evolución similar en todos los orígenes estudiados. Ambos disminuyeron durante los primeros 6 meses, siendo este descenso más acusado en el caso del ácido vainílico. A partir de ese momento, su concentración aumentó ligeramente, siendo dicho incremento mayor en el ácido siríngico.

Figura 55. Evolución del ácido vainílico durante la crianza en barricas de diferentes orígenes

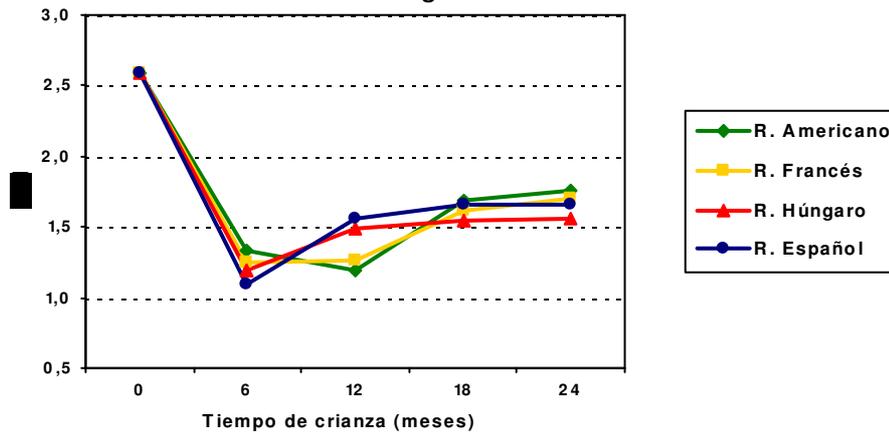
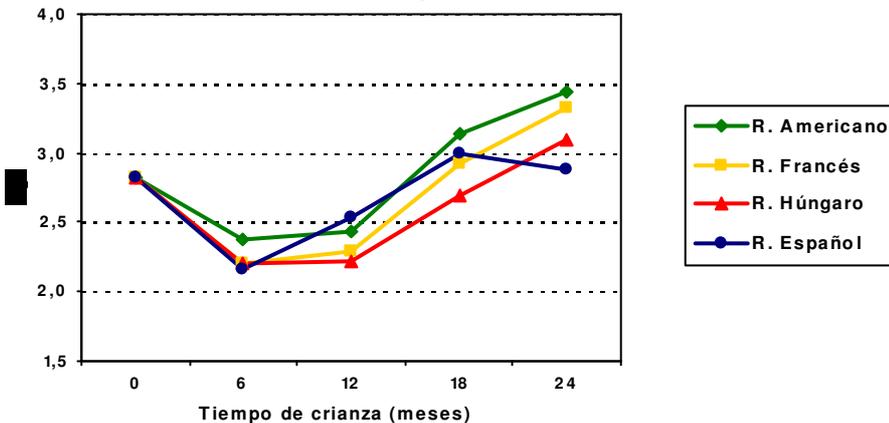


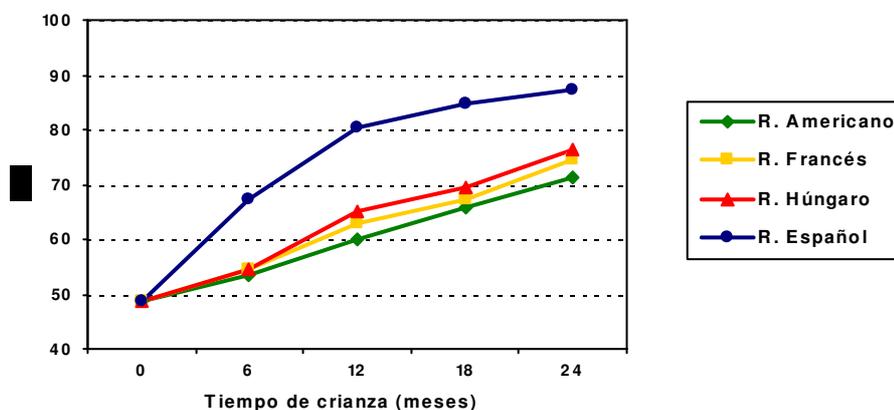
Figura 56. Evolución del ácido siríngico durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



Matějčiček et al. (2005) observaron una evolución parecida de estos dos compuestos en vinos criados durante 200 días en *Quercus robur* francés, en los que hasta los 30 días de crianza disminuyó su concentración, justificándolo por un equilibrio de compuestos fenólicos entre el vino y la madera, al penetrar el vino en la madera y quedar en ella adsorbidos los compuestos fenólicos. Posteriormente, se apreció un aumento provocado por la hidrólisis de dichos compuestos de la madera y su posterior liberación en el vino. Cadahía et al. (2008) obtuvieron un ligero aumento en estos dos ácidos que atribuyeron al aporte de la madera de roble al vino.

La concentración total de **ácidos benzóicos** (Figura 57) siguió una evolución similar a la observada para el ácido gálico, ya que es el más abundante en los vinos. Martínez (2004) observó también un aumento de ácidos benzóicos debido al incremento de ácido gálico y en menor medida del protocatéquico y siríngico. Cadahía et al. (2009) apreciaron un aumento en ácidos hidroxibenzóicos, lo cual se puede explicar porque proceden de la degradación de la lignina y los taninos de la madera de roble que pasan al vino. Estos autores afirmaron que a la vez que se produce un aumento puede haber también una disminución, por estar implicados estos compuestos en reacciones de degradación y polimerización.

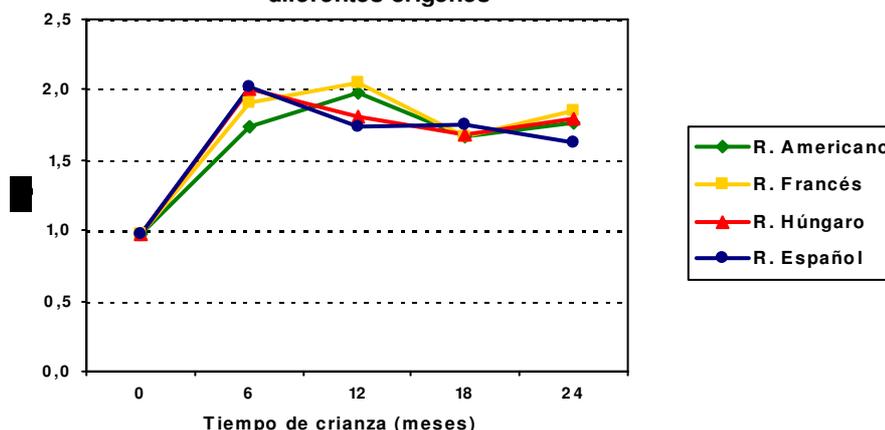
Figura 57. Evolución del contenido total de ácidos benzóicos durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



En cuanto a los ácidos cinámicos, **el ácido caféico** (Figura 58) aumentó durante los primeros 6 meses en barrica, manteniéndose constante durante el resto de la crianza en todos los tipos de roble estudiados. Ferrarini et al. (2008) también observaron un aumento del ácido caféico hasta los 9 meses con una disminución posterior. De forma opuesta, Laslavik et al. (1995) apreciaron una disminución de este ácido durante la crianza en barrica, que atribuyeron a que no se produce extracción de dicho ácido de la madera. Pérez-Magariño y González-Sanjosé (2005) encontraron niveles superiores de ácido caféico en

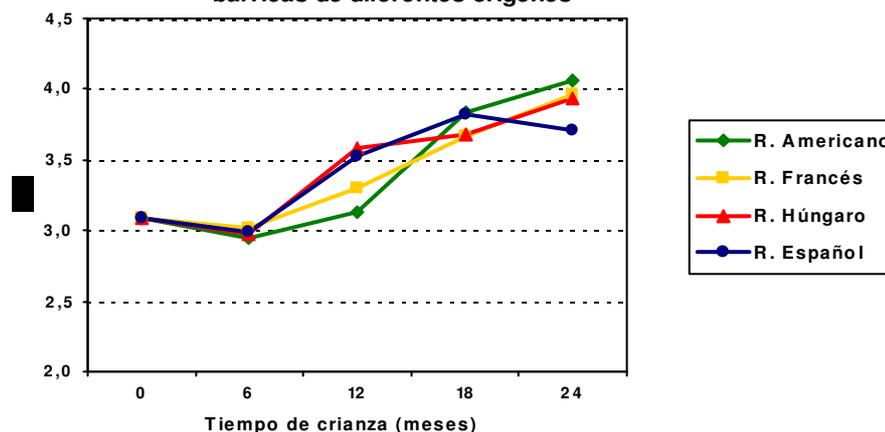
vinos envejecidos, que asociaron a la disminución del ácido caftárico. Por su parte, Cadahía et al. (2008) justificaron las variaciones de concentración del ácido caféico por su implicación en reacciones de esterificación para dar ácido caftárico, así como en reacciones de copigmentación que permiten estabilizar el color de los antocianos.

Figura 58. Evolución del ácido caféico durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



El **ácido cumárico total** (Figura 59) se mantuvo constante hasta los 6 meses, pasando a aumentar de forma lenta y progresiva hasta el final de la crianza. En el caso del **ácido ferúlico**, su concentración fue baja (Tablas 25, 26, 27 y 28) y apenas se modificó a lo largo del tiempo de crianza (Figura no mostrada). Resultados similares obtuvo Martínez (2004).

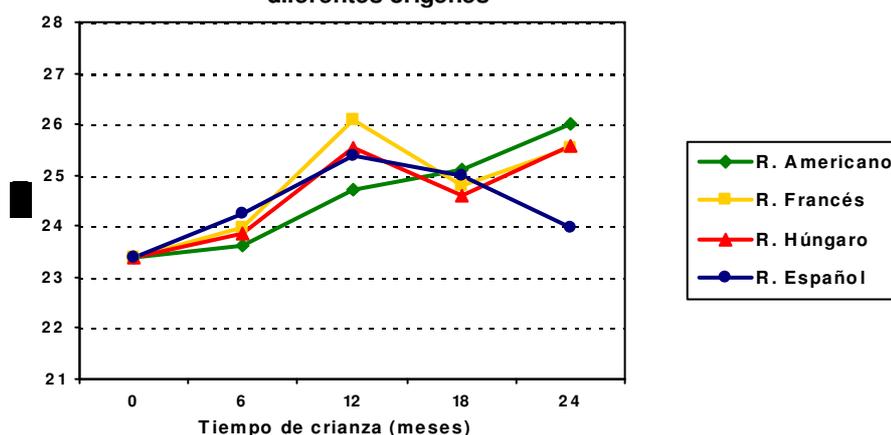
Figura 59. Evolución del ácido cumárico total durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



Si observamos la evolución de los ésteres tartáricos de los ácidos cinámicos estudiados, el **ácido caftárico** (Figura 60), que fue el mayoritario de los ácidos cinámicos analizados, siguió una evolución ligeramente diferente en función del origen del roble. En el caso de los vinos criados en roble francés y húngaro, su concentración aumentó hasta los

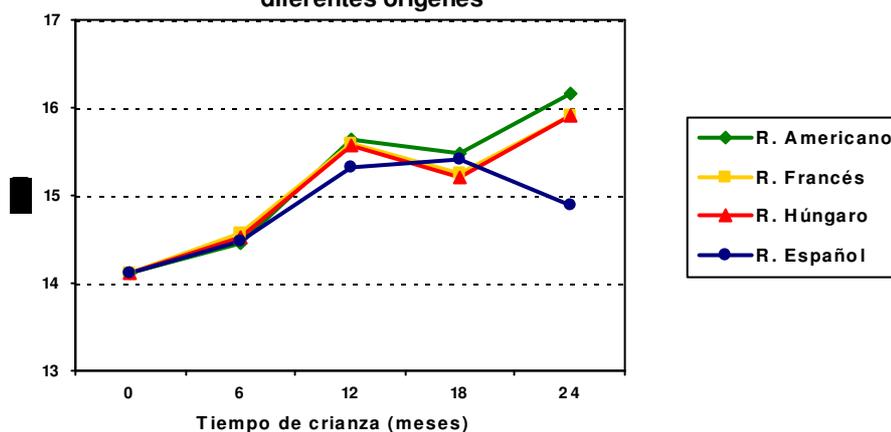
12 meses en barrica, disminuyendo ligeramente hasta los 18 meses, y volvió a aumentar hasta el final de la crianza. Sin embargo, en el roble americano se incrementó de forma progresiva a lo largo de toda la crianza, mientras que en el español se alcanzó su concentración más elevada a los 12 meses, disminuyendo posteriormente hasta el final de la crianza.

Figura 60. Evolución del ácido caftárico durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



El **ácido cutárico total** (Figura 61), evolucionó de forma muy similar a la del ácido cinámico del que procede, el ácido cumárico, ya que aumentó de forma gradual a lo largo de toda la crianza, excepto en el caso del vino criado en roble español, en el cual se observó un descenso al final del período de crianza.

Figura 61. Evolución del ácido cutárico durante la crianza en barricas de diferentes orígenes

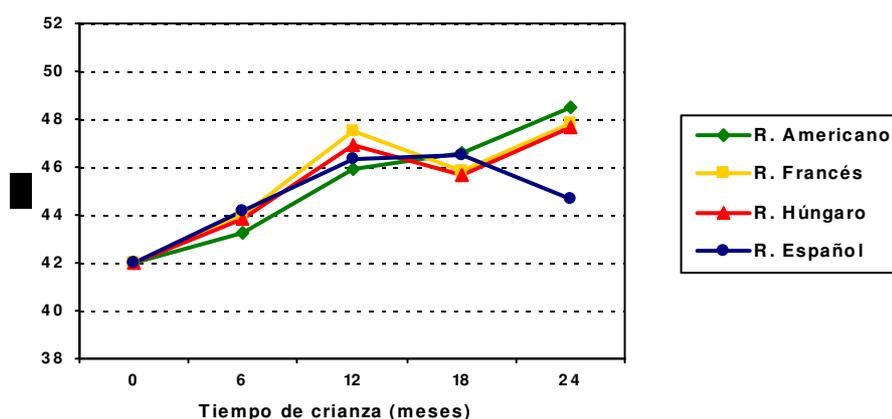


Fernández de Simón et al. (2003b) observaron un aumento del ácido cutárico durante 21 meses de crianza en barrica, así como del ácido caftárico. Según autores como Pérez-Magariño y González-Sanjosed (2005), los ésteres tartáricos (ácidos caftárico y

cutárico), disminuyen durante el envejecimiento debido a que son compuestos muy reactivos y tienden a participar en procesos de oxidación. Otros autores observaron un aumento de la concentración de estos compuestos, que atribuyeron a la esterificación de los ácidos cinámicos de los que proceden.

La concentración total de **ácidos cinámicos** (Figura 62), que engloba los ácidos cinámicos y sus correspondientes ésteres tartáricos, siguió una evolución ascendente y similar en todos los orígenes estudiados, excepto en los vinos criados en roble español, en los que aumentaron hasta 18 meses, disminuyendo posteriormente hasta el final del proceso de crianza. Fernández de Simón et al. (2003b) no coincidieron con estos resultados, ya que observaron una disminución de los ácidos cinámicos que explicaron como consecuencia de las reacciones de condensación y los procesos de pardeamiento que se producen durante el envejecimiento. De forma opuesta a estos autores, Gutiérrez et al. (2005) afirmaron que los ácidos cinámicos aparecen como consecuencia de la hidrólisis de sus respectivos ácidos cinamiltartáricos presentes en la uva, es decir, de los ácidos caftárico, cutárico y feftárico. Cadahía et al. (2008) observaron también dicha reacción de hidrólisis para formar ácidos cinámicos, y a su vez una reacción de esterificación que regenera los ésteres tartáricos. Por su parte, Martínez (2004 y 2006) apreció un incremento en el contenido de ácidos cinámicos totales, originado por el aumento en ácidos cumárico y caféico y también de sus ésteres tartáricos. Esta autora, al igual que Cadahía et al. (2008) relacionó el incremento de los ésteres tartáricos con el aumento de la esterificación en barrica.

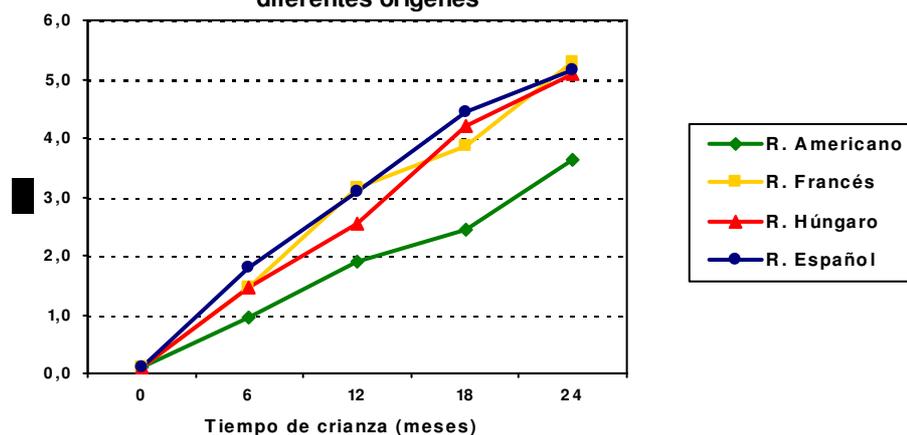
Figura 62. Evolución del contenido total de ácidos cinámicos durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



El **ácido elágico** (Figura 63) aumentó de forma progresiva durante todo el período de crianza en barrica, observándose una evolución similar en todos los vinos analizados. En el vino criado en roble americano los contenidos fueron menores al resto de orígenes, debido a la menor concentración de elagitaninos en este tipo de madera. Algunos autores

coincidieron con estos resultados, ya que observaron un aumento de ácido elágico durante la crianza, debido a la cesión de este compuesto por parte de la madera de roble al vino (Fernández de Simón et al., 2003b; Laszlavik et al., 1995; Martínez, 2004 y 2006). Ferrarini et al. (2008) también obtuvieron un aumento hasta los 9 meses de crianza debido a la cesión, pero posteriormente apreciaron una disminución como consecuencia de reacciones de condensación y degradación.

Figura 63. Evolución del ácido elágico durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



3.1.4.2.- FLAVONOIDES Y ESTILBENOS

3.1.4.2.1.- Influencia del origen de la madera de roble

El contenido en flavonoides y estilbenos de los vinos fue analizado en los distintos momentos de la crianza en barrica, y se expone a continuación (Tablas 29, 30, 31 y 32).

En los vinos con 6 meses de crianza en barrica (Tabla 29), se observaron diferencias significativas relacionadas con el origen del roble en el contenido de rutina, de trans-resveratrol y de su glucósido. El vino criado en roble francés mantuvo el contenido más alto en rutina, estando muy próximo el roble americano, y los valores más bajos correspondieron a los robles húngaro y español. La concentración más baja del glucósido de trans-resveratrol se encontró en el vino criado en roble español. En cuanto al trans-resveratrol fue más elevado en el vino criado en roble americano respecto al resto de orígenes del roble.

Tabla 29. Contenido en flavonoides y estilbenos (ppm) en vinos con 6 meses de crianza en barrica (Media ± desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Catequina	21,5±0,29	23,8±0,63	22,1±2,23	21,3±0,45
Epicatequina	37,6±0,45	42,0±1,48	39,8±3,40	34,1±4,84
Rutina	10,1±0,21 b	10,4±0,07 a	9,69±0,05 c	9,49±0,10 c
Quercetina	3,52±0,15	3,61±0,12	3,34±0,14	3,40±0,09
Glucósido trans-resveratrol	1,65±0,07 a	1,54±0,03 a	1,48±0,09 ab	1,34±0,07 b
trans-resveratrol	1,03±0,10 a	0,62±0,11 b	0,60±0,12 b	0,72±0,01 b

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

A los 12 meses de crianza en barrica (Tabla 30) se observaron diferencias significativas entre orígenes de roble en el contenido de catequina y del glucósido de trans-resveratrol. El contenido en catequina fue más elevado en los vinos envejecidos en roble húngaro, aunque sin diferencias significativas respecto al francés, siendo las concentraciones más bajas en el roble americano y español. El glucósido del trans-resveratrol presentó una concentración ligeramente más elevada en los vinos criados en roble húngaro y español.

Tabla 30. Contenido en flavonoides y estilbenos (ppm) en vinos con 12 meses de crianza en barrica (Media ± desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Catequina	18,3±0,78 c	20,3±0,65 ab	21,6±0,49 a	18,6±0,90 bc
Epicatequina	31,3±3,18	32,2±1,72	30,7±3,89	25,3±0,33
Rutina	6,06±0,41	6,07±0,26	6,26±0,09	5,82±0,48
Quercetina	3,36±0,18	3,16±0,54	3,12±0,33	3,42±0,17
Glucósido trans-resveratrol	1,47±0,08 b	1,48±0,17 b	1,87±0,07 a	1,78±0,01 a
trans-resveratrol	0,58±0,07	0,57±0,09	0,52±0,09	0,50±0,02

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Después de 18 meses de envejecimiento en barrica (Tabla 31), las diferencias entre orígenes de roble en este grupo de compuestos fueron estadísticamente significativas en el contenido de catequina, epicatequina, trans-resveratrol y resveratrol total. Al igual que ocurría a los 12 meses, los vinos en roble francés y húngaro presentaron la concentración más alta en catequina, siendo el envejecido en roble americano el de menor concentración. El vino criado en roble español, presentó el contenido más bajo en epicatequina, siendo significativamente diferente al resto de orígenes de roble, similares entre si en este

compuesto. Por otra parte, la concentración en trans-resveratrol fue más elevada en roble húngaro, sin diferencias significativas respecto al español.

Tabla 31. Contenido en flavonoides y estilbenos (ppm) en vinos con 18 meses de crianza en barrica
(Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Catequina	17,5 \pm 0,05 c	19,2 \pm 0,61 ab	20,3 \pm 0,65 a	18,2 \pm 0,90 bc
Epicatequina	26,3 \pm 1,09 a	27,1 \pm 0,38 a	25,9 \pm 0,28 a	23,6 \pm 0,68 b
Rutina	4,52 \pm 0,25	4,78 \pm 0,15	4,43 \pm 0,15	4,43 \pm 0,09
Quercetina	2,71 \pm 0,17	3,10 \pm 0,26	2,88 \pm 0,55	3,19 \pm 0,27
Glucósido trans-resverastrol	1,85 \pm 0,03	1,85 \pm 0,10	1,91 \pm 0,07	1,86 \pm 0,05
trans-resveratrol	0,38 \pm 0,03 b	0,34 \pm 0,01 b	0,50 \pm 0,05 a	0,42 \pm 0,04 ab

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Si observamos los datos de los vinos después de 2 años en barrica (Tabla 32), se puede apreciar que a medida que aumentó el tiempo de crianza las diferencias entre orígenes en este tipo de compuestos fueron menores. En este momento únicamente se observaron diferencias significativas en la concentración de epicatequina y trans-resveratrol. La epicatequina, al igual que a los 18 meses de crianza en barrica, fue más baja en el vino criado en roble español, siendo la concentración más elevada en los robles americano y húngaro, encontrándose el francés en una situación intermedia. El vino criado en roble español mantuvo la cantidad más elevada en trans-resveratrol, pero sin diferencias significativas respecto al francés.

Tabla 32. Contenido en flavonoides y estilbenos (ppm) en vinos con 24 meses de crianza en barrica (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Catequina	18,1 \pm 0,23	18,8 \pm 0,33	19,1 \pm 0,93	17,2 \pm 2,33
Epicatequina	24,2 \pm 0,55 a	23,6 \pm 0,37 ab	25,3 \pm 0,74 a	19,9 \pm 2,82 b
Rutina	3,07 \pm 0,15	3,35 \pm 0,12	3,21 \pm 0,08	3,15 \pm 0,41
Quercetina	2,93 \pm 0,78	3,35 \pm 1,02	3,11 \pm 0,92	2,48 \pm 0,48
Glucósido trans-resverastrol	1,90 \pm 0,02	2,03 \pm 0,04	2,03 \pm 0,07	1,88 \pm 0,23
trans-resveratrol	0,37 \pm 0,01 b	0,42 \pm 0,01 ab	0,37 \pm 0,04 b	0,50 \pm 0,06 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

El análisis de los resultados en cada momento de la crianza parece indicar que el contenido en flavonoides y estilbenos no tuvo una relación clara con el tipo de madera en el que se produce el envejecimiento. A medida que avanzó el tiempo de permanencia en barrica, las diferencias observadas entre los orígenes de roble parecieron disminuir, e

incluso desaparecieron. Cadahía et al. (2008) coincidieron con estos resultados, afirmando que los compuestos de naturaleza flavonoidea, es decir, flavanoles y flavonoles, no son aportados en ningún caso por la madera de roble. Otros autores determinaron que la concentración de los vinos en estos polifenoles tiene un carácter varietal, y está muy influenciada por los factores ambientales y por las técnicas de vinificación (Goldberg et al., 1998a y 1998b).

En cuanto a los flavanoles, catequina y epicatequina, se observó que el vino criado en roble español presentó la concentración más baja en todos los momentos de la crianza, aunque las diferencias respecto a las otras maderas no siempre fueron estadísticamente significativas. Este comportamiento podría estar relacionado con una estructura más porosa del roble español, que favorezca los procesos oxidativos y por consiguiente disminuya la concentración de estos compuestos. Martínez (2004 y 2006) no coincidió con los resultados de este trabajo, ya que observó una concentración más alta de flavanoles en roble americano que en roble francés. Cadahía y Fernández de Simón (2004) y Fernández de Simón et al. (2003b) encontraron concentraciones más bajas en flavanoles en los vinos criados en roble americano que en el resto de orígenes.

Los flavonoles, quercetina y rutina, no presentaron apenas diferencias entre orígenes. Resultados que coinciden con los de Cadahía et al. (2009) en vinos criados en roble español y francés.

A medida que avanzó el tiempo de crianza, se observó que disminuían las diferencias entre orígenes en el contenido en estilbenos. A partir de los 18 meses únicamente afectaron a la concentración de trans-resveratrol. Resultados lógicos si se tiene en cuenta que del mismo modo que los compuestos flavonoideos, la concentración de resveratrol depende de factores como la variedad de uva, estado sanitario y técnicas de vinificación y conservación del vino (Goldberg et al., 1995). Cabe destacar la importancia de todos estos compuestos desde el punto de vista de la salud, ya que parecen ejercer importantes efectos biológicos y antioxidantes. Los estilbenos se consideran los compuestos con mayores efectos biológicos positivos, a pesar de que están en una concentración más baja que los flavanoles (Goldberg et al., 1998a). Por ello, el resveratrol es considerado el polifenol anticancerígeno más eficaz del vino. Además, tiene efectos antioxidantes y antiinflamatorios y actividades biológicas relacionadas con la prevención de las enfermedades cardiovasculares.

4.1.4.2.2.- Evolución durante 2 años de crianza en barrica

En cuanto a la evolución en los vinos, los flavanoles, catequina y epicatequina disminuyeron progresivamente durante el proceso de crianza en barrica (Figuras 64 y 65). El descenso fue más acusado en general durante el primer año en ambos compuestos. El vino envejecido en roble español presentó un contenido en epicatequina más bajo que el resto de maderas, mostrando una disminución más acusada desde el principio del proceso. Numerosos autores coinciden con estos resultados al afirmar que los flavanoles disminuyen su concentración a lo largo del período de crianza, lo cual está relacionado con su implicación en procesos oxidativos, reacciones de polimerización y de condensación con otros compuestos, que se favorecen por la microoxigenación continua que se produce en la barrica (Cadahía et al., 2008 y 2009; Cadahía y Fernández de Simón, 2004; Fernández de Simón et al., 2003b; Martínez, 2004). Por ello, la disminución más acusada se produjo en vino criado en roble español, especialmente en el caso de la epicatequina, lo cual podría explicarse por la estructura más porosa de esta madera que favorece el proceso de microoxigenación. Estos mismos autores afirmaron que la catequina y epicatequina participan como copigmentos para estabilizar el color de los antocianos. Estos compuestos contribuyen a la disminución de la astringencia, ya que pueden polimerizarse haciéndose insolubles cuando el grado de polimerización es muy elevado. También participan junto con los ácidos hidroxicinámicos en reacciones de condensación oxidativa y pardeamiento durante la crianza. Por otra parte, Pérez-Magariño y González-San José (2004), observaron que la disminución de flavanoles tiene lugar en conjunción con un aumento de derivados polimerizados (trímeros, tetrámeros) y derivados antociánicos, que contribuyen al aumento de la intensidad colorante y de los tonos azules-violetas de los vinos. Resultados opuestos obtuvieron Gutiérrez et al. (2005), que observaron un aumento de epicatequina a lo largo de la crianza, que justificaron por la liberación de sus precursores galoilados, con el consiguiente aumento de ácido gálico.

Figura 64. Evolución de la catequina durante la crianza en barrica

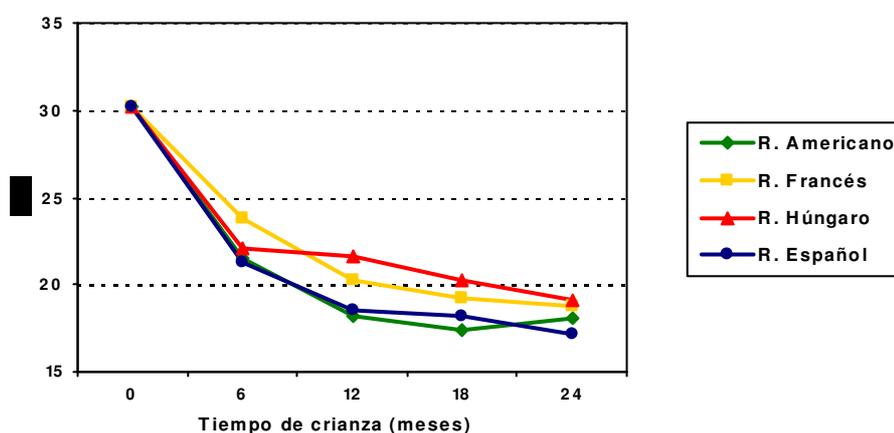
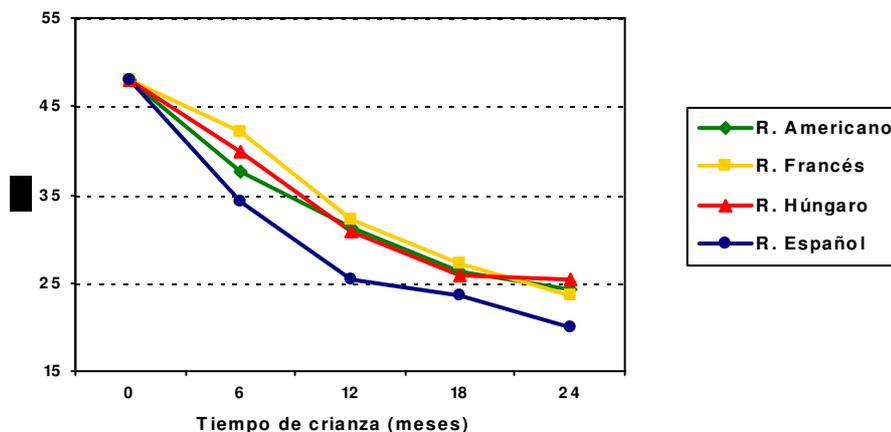


Figura 65. Evolución de la epicatequina durante la crianza en barrica



La evolución de otros compuestos flavonoides, como son los flavonoles rutina y quercetina se muestra en las Figuras 66 y 67. La concentración de rutina disminuyó durante la crianza de forma similar para todos los orígenes. Por su parte, la quercetina aumentó ligeramente durante los primeros 6 meses, y a continuación experimentó pocas modificaciones. Este incremento podría justificarse por la hidrólisis de derivados de la quercetina presentes en el vino, principalmente glucósidos. Cadahía y Fernández de Simón (2004) y Fernández de Simón et al. (2003b) observaron una disminución de quercetina a lo largo de 21 meses de crianza, hasta el punto de desaparecer. Cadahía et al. (2008 y 2009) y Gutiérrez et al. (2005) apreciaron también una disminución de flavonoles a lo largo de la crianza como consecuencia de su participación en reacciones de hidrólisis, de condensación y oxidación. De Rosso et al. (2009) obtuvieron una disminución de flavonoles en vinos criados en distintos tipos de maderas.

Figura 66. Evolución de la rutina durante la crianza en barricas de diferentes orígenes

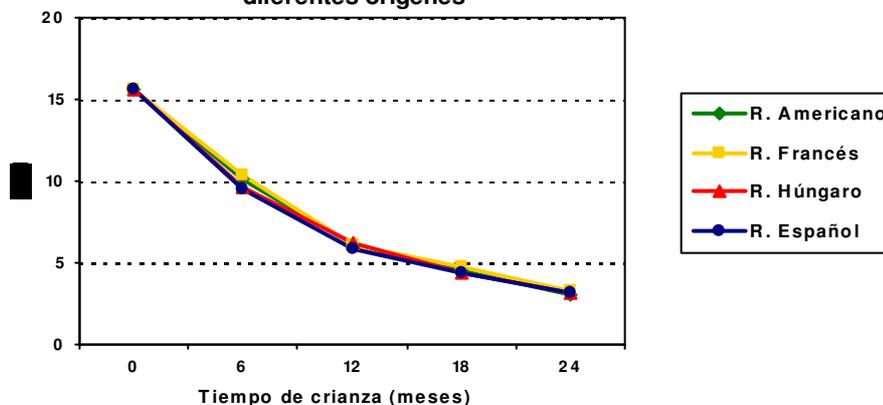
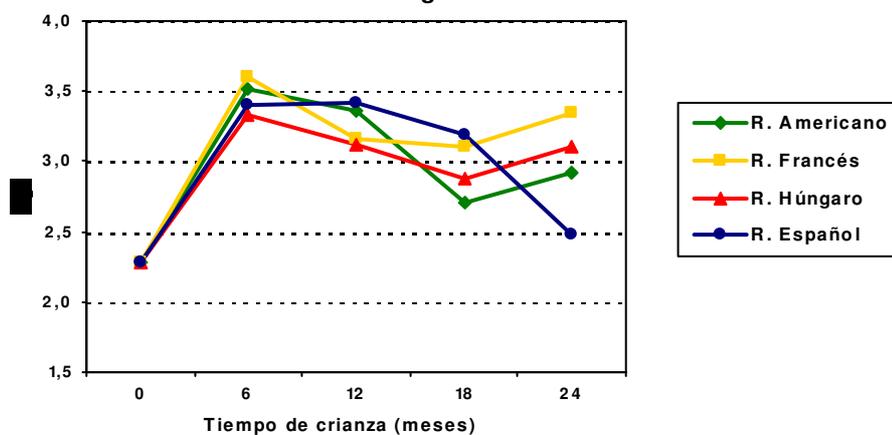
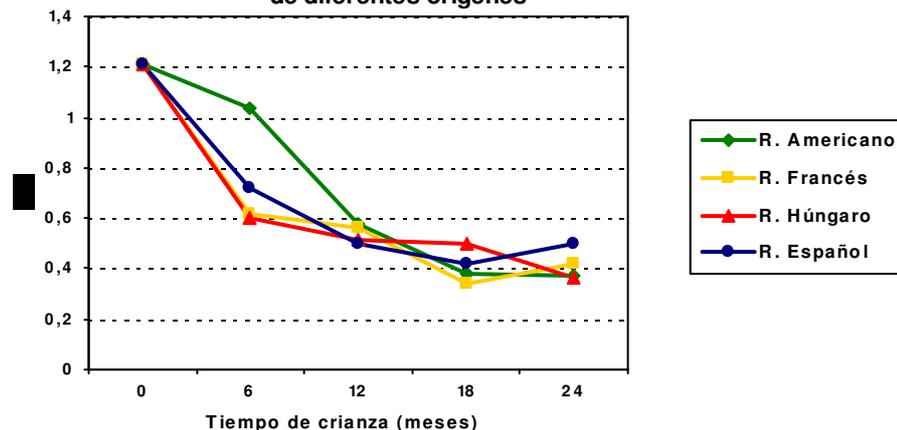


Figura 67. Evolución de la quercetina durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



La concentración del glucósido *trans-resveratrol* mostró muy pequeñas modificaciones a lo largo del tiempo de crianza (Figura no mostrada), disminuyendo ligeramente hasta los 6 meses en barrica, después aumentó hasta los 12 meses y se mantuvo estable hasta el final. En el caso del ***trans-resveratrol*** se pudo observar una disminución progresiva hasta los 12-18 meses de crianza (Figura 68). Igualmente, otros autores (Fernández de Simón et al., 2003b; Jeandet et al., 2006 y Martínez, 2004) obtuvieron una evolución similar para este compuesto durante el proceso de crianza.

Figura 68. Evolución del *trans-resveratrol* durante la crianza en barricas de diferentes orígenes



3.1.4.3.- ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS MEDIANTE ANÁLISIS MULTIVARIANTE

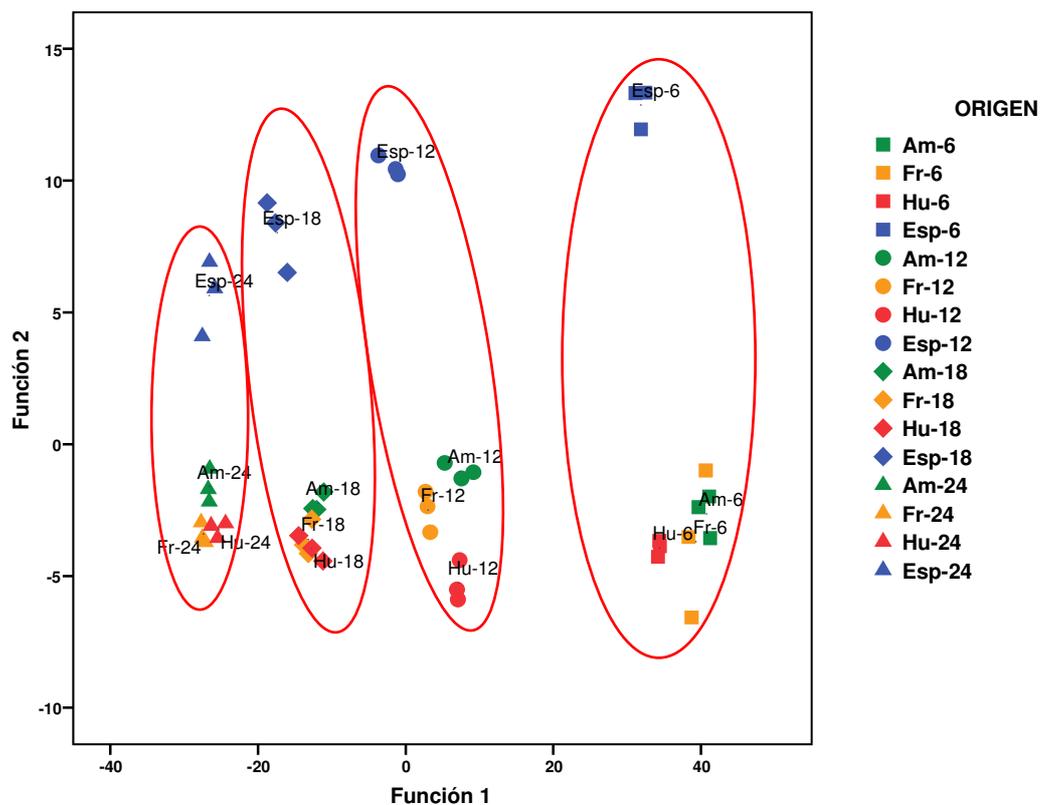
Se realizó un análisis canónico discriminante de todos los polifenoles de bajo peso molecular en conjunto con el fin de obtener información que permita diferenciar los distintos vinos y complementar los resultados obtenidos.

Con el análisis discriminante se obtuvieron 10 funciones discriminantes que explicaron el 100% de la dispersión total. En la Figura 69 aparecen representadas las dos primeras por ser las que presentaron la varianza más elevada, siendo el porcentaje acumulado de ambas del 96,1%.

La Función canónica 1 explicó el 91,1% de la varianza, obtuvo un autovalor de 853,64 y una correlación canónica de 0,999, lo que quiere decir que las diferencias explicadas en dicho eje fueron muy elevadas y mayores que en la Función canónica 2, que explicó solamente el 5% de la varianza, posee un autovalor de 47,1 y su correlación canónica fue del 0,990. En la Función canónica 1, que aportó en su análisis las distancias estadísticas mayores, los compuestos con más peso fueron *rutina*, *ácido elágico*, *gálico*, *p-hidroxibenzóico* y *siríngico*. Por su parte, en la Función canónica 2 las variables con más peso fueron los *ácidos protocatéquico*, *p-hidroxibenzóico* y *gálico*.

La nube de puntos ó diagrama de dispersión representado en la Figura 69 permitió distinguir varios grupos de puntos. La Función canónica 1 dio lugar a la separación en función del tiempo de crianza en barrica en cuatro grupos, mientras que en la Función 2 la separación fue debida al origen del roble, separándose el roble español del resto. Está diferenciación entre el roble español y el resto de maderas confirmó los resultados observados en los apartados anteriores en relación al contenido de ácidos benzóicos de dicha madera.

Figura 69. Análisis canónico discriminante de los polifenoles de bajo peso molecular de los vinos durante la crianza en barrica



Porcentaje de Varianza explicada 96,1 (Función 1: 91,1% y Función 2: 5%). Autovalores para Función 1 y Función 2: 853,64 y 47,1 y Correlación Canónica: 0,999 y 0,990, respectivamente.

4.1.5.- ANÁLISIS SENSORIAL

4.1.5.1.- Influencia del origen de la madera de roble

4.1.5.1.1.- Vinos con 6 meses de crianza en barrica

Los resultados medios de la valoración organoléptica de los vinos con 6 meses de crianza se muestran en la Tabla 33.

Tabla 33. Valoración sensorial de los vinos con 6 meses de crianza en barrica
(Media \pm desviación estándar, n=10)

		Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Fase visual		1,00 \pm 0,00	1,00 \pm 0,00	1,00 \pm 0,00	1,00 \pm 0,00
Fase olfativa	Intensidad	3,19 \pm 1,73	3,94 \pm 1,52	4,81 \pm 1,51	2,88 \pm 1,46
	Calidad	3,50 \pm 1,77	4,00 \pm 1,41	5,13 \pm 1,46	4,06 \pm 1,97
Fase gustativa	Intensidad	3,69 \pm 1,53	3,19 \pm 1,51	4,75 \pm 1,83	3,69 \pm 1,53
	Calidad	5,13 \pm 2,75	6,75 \pm 2,66	6,88 \pm 3,48	5,88 \pm 2,30
Armonía		6,38 \pm 2,39	6,50 \pm 2,39	8,00 \pm 2,33	5,88 \pm 2,17
Total		22,9\pm7,43	25,4\pm5,01	30,6\pm8,14	23,4\pm4,93
Valoración		Muy bien	Bien	Bien	Bien
Orden de preferencia		1º	3º	4º	2º

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

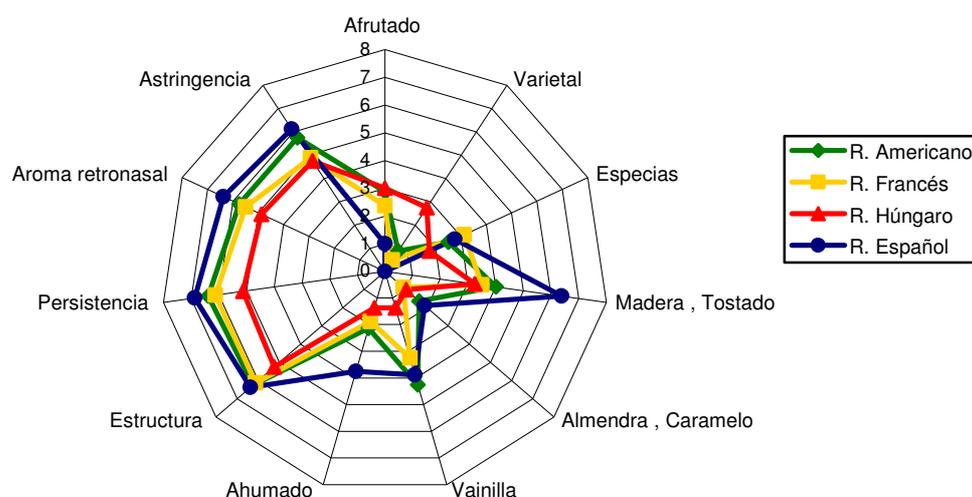
La valoración sensorial cuantitativa de los vinos no mostró diferencias significativas en ninguno de los parámetros evaluados. Probablemente, esto se debió a que el período de crianza considerado fue muy reducido, coincidiendo con lo indicado por Martínez (2004 y 2006) y Pérez-Prieto et al. (2003a y 2003d).

Es preciso señalar, que según la ficha de cata empleada, las puntuaciones más bajas se asignan a los vinos de mayor calidad, ya que se trata de una ficha de cata penalizadora. Las puntuaciones más elevadas en todas las fases correspondieron al vino envejecido en roble húngaro, siendo por consiguiente el último en orden de preferencia. Todos los vinos se valoraron en la categoría “Bien”, excepto el de roble americano que fue calificado como “Muy bien”. Díaz-Plaza et al. (2004) también observaron una mejor valoración global en vinos criados en roble americano con respecto a los de roble francés a los 6 meses de crianza. Por el contrario, Martínez (2004 y 2006) observó que el vino

preferido en dicho momento de la crianza fue el criado en roble francés Allier, seguido del roble francés Nevers y en último término el roble americano.

Los descriptores sensoriales correspondientes al perfil aromático y gustativo que se identificaron en los vinos se muestran en la Figura 70. Se pudieron observar algunas diferencias relacionadas con el tipo de roble. Así, el vino envejecido en roble húngaro es el que conservó más notas “varietales”, lo cual puede deberse a que dicha madera aportó menos notas terciarias que pueden enmascarar el carácter varietal, tal como se observó en los resultados de los compuestos volátiles analizados por Cromatografía de Gases. Cadahía et al. (2008) y Fernández de Simón et al. (2008), obtuvieron resultados diferentes al detectar más notas afrutadas en vinos de la D.O. Toro criados en roble español *Quercus pyrenaica*, con respecto a los envejecidos en roble americano y francés. Prida (2011) y Prida y Chatonnet (2010) observaron que las muestras más afrutadas se caracterizan por una más baja concentración en compuestos típicos de la madera, como son el furfural, 5-hidroximetilfurfural y alcohol furfurílico. Díaz-Maroto et al. (2008) afirmaron que los compuestos que aportan aromas a fruta, fresco, verde y floral son detectados en mayor proporción en madera de roble ruso y húngaro no tostadas. Atanasova et al. (2005) e Ishii et al. (2008) encontraron una interesante relación entre los compuestos que aportan notas amaderadas (guayacol y whiskylactona) y la percepción frutal, que disminuye al ser muy elevada la concentración de dichos compuestos.

Figura 70. Perfil sensorial de los vinos con 6 meses de crianza en barricas de diferentes orígenes



Crianza en barrica

En cuanto a los aromas terciarios aportados por la barrica, las notas de “madera, tostado”, de “almendra, caramelo” y de “ahumado”, fueron más intensas para los vinos criados en roble español. En la nota de “vainilla”, el vino criado en roble americano presentó una mayor intensidad, pero seguido muy de cerca por el roble español y francés. El vino en barricas de roble húngaro fue el que menos aromas terciarios mostró, caracterizándose por la mayor presencia de aromas afrutados, coincidiendo con los resultados de Esteruelas et al. (2006).

El aroma “madera, tostado” puede deberse a numerosos compuestos, entre los que se puede destacar la cis-whiskylactona (Martínez, 2004 y 2006). A los 6 meses de crianza, los resultados analíticos de este compuesto mostraron que la cis-whiskylactona era ligeramente superior en roble americano y español, mientras que la trans-whiskylactona no superaba el umbral de detección. Otros autores como Cadahía et al. (2008) también coincidieron con estos resultados, al observar que los vinos envejecidos en barricas de *Quercus pyrenaica* español presentaron mayores intensidades de los aromas a madera, mientras que los de roble francés presentaron la intensidad más baja. De Coninck et al. (2006) obtuvieron también una puntuación más elevada en aroma a “madera” en vinos envejecidos en contacto con chips de *Quercus pyrenaica* portugués, que los envejecidos con chips de roble francés. Por su parte, Cadahía y Fernández de Simón (2004) y Fernández de Simón et al. (2003a) encontraron un valor más elevado del aroma a “madera” en vinos envejecidos en roble americano, y Guchu et al. (2006) observaron que el roble americano tenía un carácter más amaderado que el roble húngaro, lo que coincide con nuestros resultados. Prida (2011) y Prida y Chatonnet (2010) observaron como los compuestos más relacionados con esta nota a “madera”, “roble” eran la vainillina, el 5-hidroximetilfurfural, furfural y la cis-whiskylactona pero, que sin embargo, su concentración no era más elevada en las muestras con mayor intensidad de este atributo. Díaz-Maroto et al. (2008) afirmaron que ciertos robles que contienen baja concentración en whiskylactona, pero que contienen isoeugenol, como por ejemplo el roble ruso y húngaro, podrían aportar notas “amaderadas” y de “roble” a los vinos.

La nota aromática de “almendras” puede atribuirse a los aldehídos furánicos formados durante el proceso de tostado de la madera, y se percibió con muy poca intensidad a los 6 meses en barrica, siendo ligeramente superior en roble español, lo cual coincide con los resultados analíticos, ya que los aldehídos furánicos fueron bastante más elevados en vinos criados en este tipo de roble. Los vinos envejecidos en roble francés y húngaro mostraron una intensidad muy baja en este aroma. Por el contrario, Martínez (2004

y 2006) observó que el roble francés presentó más intensidad en este aroma, probablemente debido a un mayor contenido de aldehídos furánicos en dicha madera.

La nota “especias”, relacionada con algunos compuestos incluidos en el grupo de los fenoles volátiles (eugenol, 4-etilguayacol, isoeugenol,...), se percibió con mayor intensidad en vinos envejecidos en roble francés. Martínez (2004 y 2006) también identificó esta nota con mayor frecuencia en barricas de roble francés, sobre todo en la madera de Nevers, mientras que en roble americano su percepción fue bastante menor. Cadahía et al. (2008) detectaron mayores intensidades en notas especiadas en vinos de la D.O.Ca. Rioja criados en *Quercus pyrenaica*, frente a los de roble americano y francés. Prida (2011) y Prida y Chatonnet (2010) afirmaron que no encontraron asociación entre la nota “especias” y la concentración en eugenol.

En la nota de “vainilla”, el vino criado en roble americano presentó una mayor intensidad, estando muy próximos los robles español y francés. Sin embargo, la concentración de vainillina encontrada en los vinos a los 6 meses de crianza fue ligeramente superior en las barricas de roble español, y algo más baja en el roble americano, superando en todos los orígenes estudiados el umbral de percepción aromática. Según Martínez (2004 y 2006), Dubois (1989) y Fernández de Simón et al. (2003a), estas diferencias en la percepción del aroma a vainilla podrían justificarse mediante mecanismos de sinergia con otros compuestos, por ejemplo la whiskylactona. Díaz-Plaza et al. (2004) concluyeron también que el aroma de “vainilla” no se debe a la concentración de vainillina de los vinos, ya que esta estaba por debajo del umbral de percepción, sino más bien a la whiskylactona. Por su parte Prida (2011) y Prida y Chatonnet (2010) también observaron que era la cis-whiskylactona el compuesto que más contribuye a este atributo y que además el 4-metilguayacol, el furfural y el 5-hidroximetilfurfural tienen menor concentración en muestras con mayor intensidad en la nota “vainilla”. Lindoso et al. (2005) observaron valores significativamente superiores en la percepción del aroma a “vainilla” en vinos criados en roble americano con respecto a los de roble húngaro, francés y español.

En los descriptores de la fase gustativa no se encontraron diferencias entre los vinos envejecidos en los diferentes orígenes de roble (Figura 70). No obstante, se pudo apreciar que los vinos envejecidos en roble español presentaron las mayores valoraciones en todos los atributos del paladar, estando muy próximos los vinos en roble americano, y siendo, por el contrario, los criados en roble húngaro los de valoración más baja en todos los descriptores gustativos. Por ello, se puede concluir que los vinos envejecidos en roble español son vinos con más cuerpo y estructura. Estos resultados son similares a los

Crianza en barrica

observados por Cadahía et al. (2008), ya que los vinos de Rioja envejecidos durante 6 meses en roble francés presentaron valores más bajos en casi todos los descriptores gustativos con respecto a los vinos envejecidos en roble americano y *Quercus pyrenaica* español, que a su vez presentaron perfiles sensoriales similares entre sí. Lindoso et al. (2005) también obtuvieron una mejor valoración en los atributos gustativos y a nivel global en vinos criados en roble español.

4.1.5.1.2.- Vinos con 12 meses de crianza en barrica

Los resultados medios de la valoración organoléptica de los vinos con 12 meses de crianza mostraron diferencias significativas en la fase olfativa (intensidad y calidad), en la fase gustativa (intensidad) y en la valoración global (Tabla 34). Los vinos criados en roble americano fueron significativamente diferentes a los de roble francés y mejor valorados.

Tabla 34. Valoración sensorial de los vinos con 12 meses de crianza en barrica
(Media \pm desviación estándar, n=10)

		Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Fase visual		1,00 \pm 0,77	0,82 \pm 0,40	1,09 \pm 1,04	1,09 \pm 0,70
Fase olfativa	Intensidad	2,36 \pm 0,50 c	4,64 \pm 1,57 a	4,18 \pm 1,72 ab	2,91 \pm 1,70 bc
	Calidad	2,55 \pm 0,82 b	5,09 \pm 1,87 a	4,09 \pm 2,21 ab	3,73 \pm 2,00 ab
Fase gustativa	Intensidad	3,18 \pm 1,40 b	5,45 \pm 1,29 a	3,91 \pm 1,81 ab	3,00 \pm 1,73 b
	Calidad	4,00 \pm 2,93	6,64 \pm 3,23	5,73 \pm 2,83	6,45 \pm 2,81
Armonía		5,45 \pm 2,38	8,18 \pm 4,00	6,00 \pm 2,72	5,91 \pm 2,84
Total		18,5\pm5,82 b	30,8\pm7,88 a	25,0\pm10,53 ab	23,1\pm7,41 ab
Valoración		Muy bien	Bien	Bien	Bien
Orden de preferencia		1º	4º	3º	2º

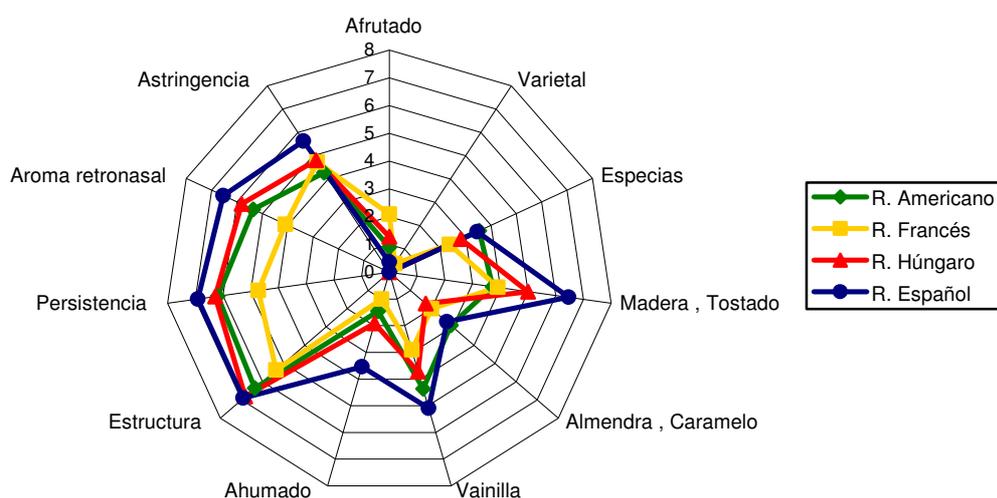
Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Las puntuaciones más elevadas a los 12 meses de crianza en barrica correspondieron al vino envejecido en roble francés, siendo las más bajas, y por lo tanto el mejor calificado el criado en roble americano, al igual que ocurría a los 6 meses. Algunos autores como Díaz-Plaza et al. (2004) coincidieron con estos resultados, al afirmar que los vinos criados en roble americano fueron los mejor valorados, deduciendo que el roble americano era más adecuado para crianzas cortas de los vinos. Sin embargo, Cadahía et al. (2008) y Fernández de Simón et al. (2008) encontraron que a los 12 meses en barrica, los vinos envejecidos en *Quercus pyrenaica* español presentaron la mejor valoración global, siendo los vinos en roble americano los peor valorados. Martín et al. (2008) también

obtuvieron una valoración global ligeramente superior en vinos de roble español, pero de la especie *Quercus petraea*. Por otra parte, algunos autores observaron que a los 12 meses de crianza en barrica los vinos preferidos fueron los envejecidos en roble francés (Martínez, 2004 y 2006; Martínez et al. 2005a y b y 2006b).

En la descripción del perfil sensorial de los vinos con un año de crianza en barrica (Figura 71), con respecto a los aromas primarios, los vinos envejecidos en roble francés presentaron mayor intensidad de “afrutado” y “varietal”, aunque sin diferencias significativas entre orígenes. En general, estos aromas fueron menos intensos que a los 6 meses de crianza, debido a las transformaciones que experimentan los compuestos responsables de los mismos durante la crianza en barrica en condiciones oxidativas.

Figura 71. Perfil sensorial de los vinos con 12 meses de crianza en barricas de diferentes orígenes



En los aromas terciarios aportados por la madera, se apreció, al igual que a los 6 meses, que el vino envejecido en roble español presentó mayor intensidad en los atributos que describen los aromas terciarios y la fase gustativa. A diferencia de los 6 meses, en este momento, los resultados sensoriales no están en relación con los analíticos, ya que la concentración de cis-whiskylactona resultó ser más elevada en el vino envejecido en roble americano, y en cata fueron los vinos envejecidos en roble español los que presentaron la intensidad mayor en la nota “madera-tostado”, lo que indicaría que hay otros compuestos implicados en la percepción de este aroma. Cadahía et al. (2008) y Fernández de Simón et al. (2008) obtuvieron resultados similares al encontrar en este tipo de roble una valoración superior en atributos como “madera”, “tostado”, “café” y “especias”. Por otra parte, autores como Martínez (2004 y 2006) y Martínez et al. (2005a, 2005b y 2006b), observaron mayor

Crianza en barrica

frecuencia en la percepción de las notas de “tostado”, “especias”, “balsámicos”, “cuero”, “almendras” y “caramelo”, en vinos envejecidos en roble francés Allier. Otros autores obtuvieron resultados similares en vinos envejecidos durante 9 meses en roble español de la especie *Quercus petraea*, al observar un mayor nivel de “maderización” y “tostado” en este tipo de roble, en contraposición de la fruta (Martín et al. 2008). Cadahía y Fernández de Simón (2004) y Fernández de Simón et al. (2003a) obtuvieron un valor más elevado de aroma a “madera” en vinos en roble americano, lo que estaba de acuerdo con la concentración de whiskylactona encontrada en los vinos.

Las notas de “vainilla”, “ahumado” y “especias” también fueron más intensas en vinos de roble español, aunque las diferencias no fueron significativas. Estos resultados son concordantes con las concentraciones encontradas en estos vinos de los compuestos que se relacionan con dichos aromas (vainillina, guayacol, eugenol,...). Martínez (2004 y 2006) y Martínez et al. (2005a y b y 2006b) observaron que la nota aromática de vainilla se apreciaba con mayor frecuencia en vinos criados en roble americano, debido a su mayor concentración de cis-whiskylactona.

A diferencia de lo observado a los 6 meses, la nota “especias” se apreció con mayor intensidad en vinos en roble americano y español, siendo el roble francés el que presentó una menor intensidad, lo que concuerda con los resultados analíticos en ciertos compuestos (guayacol, 4-metilguayacol, vinilfenoles,...).

A los 12 meses de crianza en barrica se pudieron observar diferencias significativas a nivel gustativo, siendo mejor valorado el vino criado en roble español, con mayor persistencia en boca y mayor intensidad de aroma retronasal; por el contrario, el roble francés fue el peor valorado, mientras que el vino en roble húngaro mejoró su valoración en todos los descriptores gustativos con respecto a los 6 meses de crianza en barrica. Cadahía y Fernández de Simón (2004) y Fernández de Simón et al. (2003a) observaron que el vino envejecido en roble americano a los 12 meses de crianza presentó una valoración peor en parámetros gustativos como redondez y equilibrio.

4.1.5.1.3.- Vinos con 18 meses de crianza en barrica

Los resultados medios de la valoración organoléptica de los vinos con 18 meses de crianza se indican en la Tabla 35. En este momento de la crianza, solamente se observaron diferencias significativas entre orígenes de roble en la intensidad olfativa, siendo mejor valorado el vino envejecido en roble español, y peor en roble húngaro.

Tabla 35. Valoración sensorial de los vinos con 18 meses de crianza en barrica
(Media \pm desviación estándar, n=10)

		Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Fase visual		1,00 \pm 0,00	1,00 \pm 0,00	1,00 \pm 0,00	1,00 \pm 0,00
Fase olfativa	Intensidad	3,33 \pm 1,63 ab	4,83 \pm 1,83 ab	5,50 \pm 1,22 a	2,33 \pm 1,97 b
	Calidad	2,33 \pm 1,37	4,17 \pm 1,83	4,67 \pm 2,07	3,67 \pm 1,97
Fase gustativa	Intensidad	3,17 \pm 1,60	2,83 \pm 1,60	4,00 \pm 1,79	2,17 \pm 0,41
	Calidad	6,17 \pm 2,71	5,33 \pm 2,73	6,17 \pm 3,13	5,50 \pm 2,95
Armonía		6,17 \pm 2,93	5,83 \pm 3,66	6,67 \pm 2,94	7,00 \pm 2,45
Total		22,2\pm8,93	24,0\pm9,34	28,0\pm6,99	21,7\pm4,27
Valoración		Muy bien	Bien	Bien	Muy bien
Orden de preferencia		2º	3º	4º	1º

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

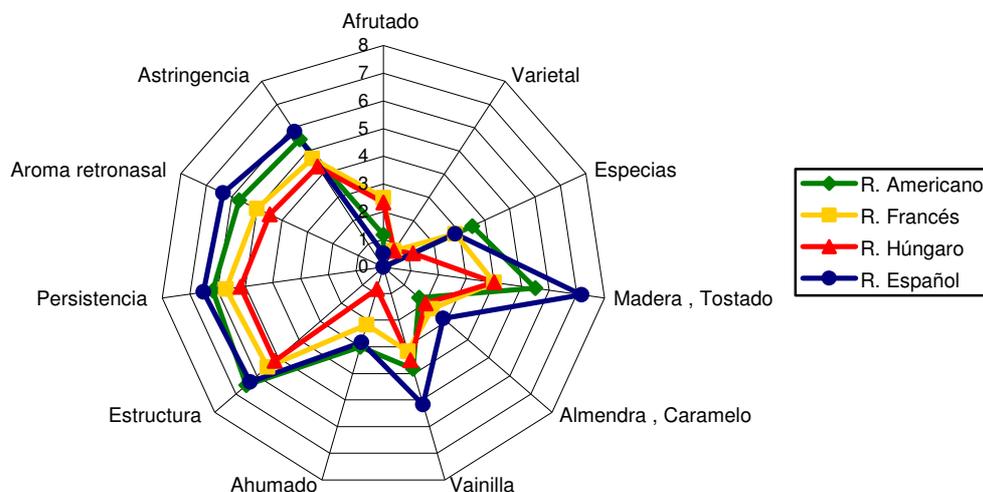
A los 18 meses, los vinos preferidos, de acuerdo con la puntuación total, fueron los envejecidos en roble español, estando muy próximos los de roble americano, y ambos incluidos en la categoría de “Muy bien”. Martínez (2004 y 2006) obtuvo diferencias mínimas en la puntuación total entre los vinos criados en roble americano y francés en un período de crianza similar, por lo que no se consideró a ninguno de ellos como preferido.

Analizando el perfil aromático de los vinos a los 18 meses (Figura 72), se observó que los aromas primarios presentaron una intensidad bastante baja respecto a los terciarios, siendo percibidos en el roble francés y húngaro, al igual que después de 12 meses de crianza.

En la valoración de los aromas terciarios procedentes de la madera, los vinos envejecidos en roble español fueron los que presentaron una mayor intensidad en la mayoría de atributos. En este grupo de aromas, las diferencias fueron significativas únicamente en el atributo “madera, tostado”, cuya intensidad fue más elevada en los vinos envejecidos en roble español y menor en los vinos en roble húngaro y francés.

En cuanto a la nota “almendra, caramelo”, la intensidad también fue más elevada en roble español, que presentó la mayor concentración de aldehídos furánicos, aunque no superaron el umbral de percepción aromática en vinos.

Figura 72. Perfil sensorial de los vinos con 18 meses de crianza en barricas de diferentes orígenes



La nota “especies” fue ligeramente más elevada en vinos criados en roble americano y la nota “vainilla” fue percibida con más intensidad en los vinos envejecidos en *Quercus pyrenaica* español. Martínez (2004 y 2006) y Martínez et al. (2005b) observaron una mayor intensidad de la nota “vainilla” en roble americano con respecto al francés a los 18 meses de crianza. La nota “ahumado” fue más intensa en el roble americano y español, y casi imperceptible en el roble húngaro.

En cuanto a los atributos gustativos, no se apreciaron diferencias entre tipos de roble, aunque se observó un ligero cambio de tendencia con respecto a los 6 y 12 meses de crianza en barrica. Los vinos valorados con una mayor “estructura” fueron los envejecidos en roble americano y español. En cuanto a la característica gustativa de “persistencia”, los robles americano y español presentaron una puntuación muy parecida, mientras que el vino envejecido en roble húngaro fue valorado con puntuación más baja en todos los atributos gustativos.

4.1.5.1.4.- Vinos con 24 meses de crianza en barrica

Los resultados medios de la valoración organoléptica de los vinos con dos años de crianza se indican en la Tabla 36. Al igual que ocurría a los 18 meses de crianza, las únicas diferencias estadísticamente significativas se observaron en la intensidad olfativa, siendo en este caso los vinos criados en roble americano y español valorados similares y mejores que los criados en roble francés y húngaro.

A los vinos envejecidos en roble americano se les asignaron las puntuaciones más bajas en intensidad olfativa, calidad olfativa y gustativa y armonía, por lo que se pueden considerar los preferidos para este periodo de crianza. En segundo lugar se situó el roble español, coincidiendo con los resultados a los 6 y 12 meses de crianza. Los vinos en barricas de roble francés y húngaro fueron los menos preferidos durante todo el período de crianza.

Tabla 36. Valoración sensorial de los vinos con 24 meses de crianza en barrica
(Media \pm desviación estándar, n=3)

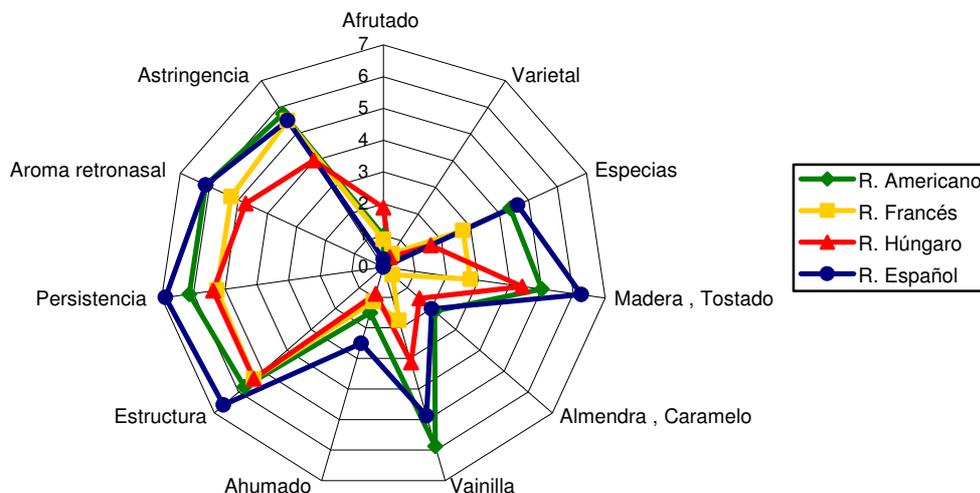
		Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Fase visual		1,25 \pm 0,71	1,25 \pm 0,71	1,25 \pm 0,71	1,25 \pm 0,71
Fase olfativa	Intensidad	2,75 \pm 1,49 b	5,38 \pm 0,92 a	4,13 \pm 2,03 a	2,63 \pm 1,41 b
	Calidad	2,25 \pm 1,28	4,88 \pm 2,10	4,50 \pm 1,77	3,75 \pm 2,49
Fase gustativa	Intensidad	3,13 \pm 1,64	4,00 \pm 1,85	4,75 \pm 1,83	2,75 \pm 1,49
	Calidad	4,75 \pm 2,31	6,75 \pm 3,11	6,38 \pm 2,97	6,25 \pm 2,87
Armonía		4,75 \pm 2,31	7,13 \pm 3,18	7,00 \pm 3,25	7,00 \pm 3,25
Total		18,9\pm6,85	29,4\pm9,30	28,0\pm9,64	23,6\pm7,44
Valoración		Muy bien	Bien	Bien	Bien
Orden de preferencia		1º	4º	3º	2º

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Con respecto a los atributos aromáticos de los vinos (Figura 73), los aromas primarios, en especial la nota “afrutado” se mantuvo ligeramente más intensa en roble húngaro, al igual que en el resto de la crianza. En los aromas terciarios a los 24 meses de crianza las diferencias fueron estadísticamente significativas en las notas “especias”, “madera, tostado” y “vainilla”, siendo los vinos envejecidos en roble americano y español los que presentaron una mayor intensidad en estos aromas.

Por otra parte, en las notas “almendra, caramelo” y “ahumado”, las diferencias aunque no fueron significativas, también fueron apreciadas con mayor intensidad en vinos en barricas de roble americano y español. El vino en roble español mostró la intensidad más elevada en la nota “ahumado” a lo largo toda la crianza, aroma directamente relacionado con las concentraciones de guayacol encontradas.

Figura 73. Perfil sensorial de los vinos con 24 meses de crianza en barricas de diferentes orígenes

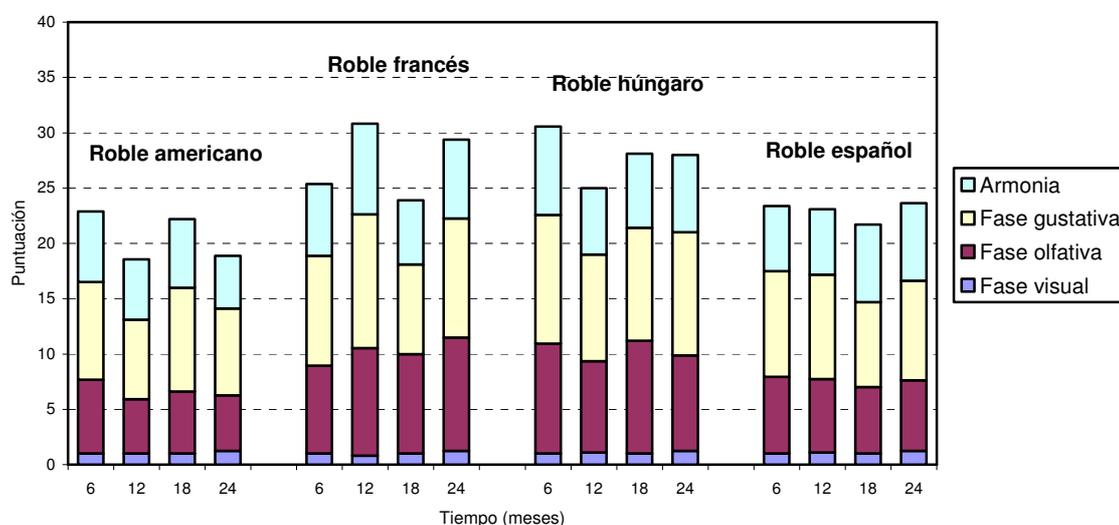


A nivel gustativo (Figura 73), no se observaron diferencias en función del tipo de roble, aunque el roble español presentó la puntuación más elevada en todos los parámetros valorados excepto en la astringencia, que fue superior en el roble americano. Esto indicaría que los vinos en roble español han sido a lo largo de toda la crianza los más estructurados y complejos en boca, y que además han disminuido la elevada sensación inicial que presentaban.

4.1.5.2.- Evolución durante 2 años de crianza en barrica

Los resultados medios de la valoración sensorial de los vinos en distintos momentos de la crianza en barricas de roble americano, francés, húngaro y español se muestran en la Figura 74. En barricas de roble americano se observó que la calidad sensorial de los vinos mejoró en general desde el inicio de la crianza hasta el final, aunque a los 18 meses se obtuvo un ligero aumento en la puntuación total. Por el contrario, en el roble francés disminuyó la calidad a medida que avanzó la crianza, a pesar de que también se observó una variación en la evolución a los 18 meses en barrica. La prolongación del tiempo de crianza en roble francés hasta los 24 meses supuso un empeoramiento en la calidad olfativa y en la armonía del vino. Estos resultados concuerdan con la menor percepción de los aromas terciarios aportados por la madera en este tipo de vino, ya que a medida que avanzó la crianza, el vino presentaba una intensidad cada vez más baja en estos atributos.

Figura 74. Valoración sensorial de los vinos a lo largo del proceso de crianza en barrica



En el caso de los nuevos orígenes de roble estudiados (húngaro y español), el vino envejecido en roble húngaro presentó una ligera mejoría en la calidad organoléptica a lo largo del proceso de crianza en barrica, en especial a los 12 meses en la fase olfativa y la armonía del vino. El vino criado en roble español mantuvo bastante estable su calidad sensorial a lo largo de los 24 meses de crianza, mejorando principalmente en las fases olfativa y gustativa a medida que avanzaba el proceso de crianza en barrica. Esta mejora en la calidad olfativa está directamente relacionada con los resultados de cata de los atributos terciarios, ya que los vinos envejecidos en roble español y también en roble americano, presentaron la intensidad más elevada en estas notas procedentes de la madera durante toda la crianza, así como también de los atributos gustativos.

El punto de inflexión en la valoración organoléptica a los 18 meses de envejecimiento observado en algunos vinos podría atribuirse a la variabilidad de los catadores.

Los resultados obtenidos coincidieron con los observados por Martínez (2004 y 2006) y Martínez et al. (2006b y 2005a), que señalaron que el roble americano era más apto para crianzas largas, ya que los vinos envejecidos en este tipo de roble mejoraron con el tiempo de envejecimiento, mientras que el roble francés se comportó mejor en crianzas cortas. Por otra parte, otros autores, como Díaz-Plaza et al. (2004), no coinciden con nuestros resultados, ya que a los 24 meses en barrica observaron que el vino envejecido en roble francés mejoró en la mayoría de las características sensoriales (vainilla, cuerpo, equilibrio, taninos y amargor).

Crianza en barrica

En resumen, los vinos envejecidos en roble americano fueron ligeramente preferidos a lo largo de todo el período de crianza en barrica, excepto a los 18 meses que fueron algo mejor valorados los criados en roble español. El vino envejecido en *Quercus pyrenaica* español fue calificado en segundo lugar en orden de preferencia en el resto de momentos de la crianza, aunque sin diferencias significativas con respecto al criado en roble americano en ningún momento.

En términos generales, se observó cierta relación entre el origen del roble empleado y la duración óptima para la crianza, con algunas excepciones. En barricas de roble americano los vinos mejoraron sensorialmente con el tiempo de crianza. Como ya se ha comentado, en el roble húngaro a partir de un año en barrica no se apreciaron modificaciones importantes en la valoración sensorial de los vinos. En el caso del francés los resultados fueron variables en los diferentes momentos de crianza considerados. En cuanto al roble español, podría estimarse adecuado para un tiempo de crianza medio (12-18 meses) con el fin de evitar un excesivo aporte de notas de madera al vino. Además, dadas las características de dichos vinos, muy estructurados y complejos aromáticamente, es previsible que el proceso de afinamiento en botella contribuya a incrementar notablemente su calidad organoléptica.

4.2.- ENVEJECIMIENTO EN BOTELLA

4.2.1.- PARÁMETROS GENERALES Y DE COLOR

4.2.1.1.- Influencia del origen de la madera de roble y evolución en botella

La composición general y polifenólica media de los vinos después de 6 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella se expone en la Tabla 37.

Tabla 37. Parámetros generales y de color en vinos con 6 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
pH	3,57 \pm 0,01 a	3,55 \pm 0,00 b	3,55 \pm 0,00 b	3,54 \pm 0,00 c
Acidez total (g/l)	5,50 \pm 0,02 a	5,43 \pm 0,00 b	5,43 \pm 0,00 b	5,51 \pm 0,00 a
Acidez volátil (g/l)	0,60 \pm 0,00	0,60 \pm 0,00	0,60 \pm 0,00	0,61 \pm 0,01
D.O. 420 nm	4,68 \pm 0,17	4,51 \pm 0,08	4,41 \pm 0,21	4,75 \pm 0,19
% color amarillo	34,6 \pm 0,14	34,5 \pm 0,24	34,8 \pm 0,30	34,9 \pm 0,27
D.O. 520 nm	7,12 \pm 0,26	6,94 \pm 0,17	6,70 \pm 0,38	7,14 \pm 0,34
% color rojo	52,7 \pm 0,15 bc	53,0 \pm 0,13 a	52,8 \pm 0,05 ab	52,5 \pm 0,09 c
D.O. 620 nm	1,72 \pm 0,10	1,63 \pm 0,06	1,58 \pm 0,13	1,72 \pm 0,11
% color azul	12,7 \pm 0,20	12,5 \pm 0,18	12,4 \pm 0,30	12,7 \pm 0,19
Color rojo puro (%)	55,1 \pm 0,26 bc	55,7 \pm 0,23 a	55,3 \pm 0,08 ab	54,7 \pm 0,17 c
Intensidad de color	13,5 \pm 0,53	13,1 \pm 0,31	12,7 \pm 0,72	13,6 \pm 0,64
Tonalidad	0,66 \pm 0,00	0,65 \pm 0,01	0,66 \pm 0,01	0,67 \pm 0,01
a*	38,8 \pm 1,25	40,1 \pm 0,69	40,5 \pm 1,43	39,7 \pm 1,17
b*	14,4 \pm 1,50	15,9 \pm 0,90	16,4 \pm 1,64	15,3 \pm 1,48
L*	8,4 \pm 0,87	9,26 \pm 0,53	9,67 \pm 1,10	8,89 \pm 0,86
C*	41,4 \pm 1,69	43,1 \pm 0,98	43,8 \pm 2,03	42,6 \pm 1,62
H* (°)	20,4 \pm 1,36	21,7 \pm 0,77	22,3 \pm 1,61	21,1 \pm 1,29
IPT 280 nm	66,8 \pm 0,56 c	67,9 \pm 0,12 bc	68,6 \pm 0,24 ab	69,7 \pm 1,12 a
Antocianos (mg/l)	383 \pm 7,51	367 \pm 5,20	393 \pm 20,21	354 \pm 21,66
Índice de ionización (%)	32,6 \pm 0,79	33,2 \pm 0,83	28,5 \pm 3,85	34,5 \pm 2,43
Taninos (g/l)	4,37 \pm 0,11 a	4,14 \pm 0,10 a	4,16 \pm 0,29 a	3,63 \pm 0,20 b
Catequinas (mg/l)	1662 \pm 36,39 b	1654 \pm 18,50 bc	1754 \pm 19,97 a	1587 \pm 25,71 c
Índice de polimerización	3,74 \pm 0,17 ab	3,48 \pm 0,02 b	3,37 \pm 0,25 b	4,07 \pm 0,17 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Como se puede observar, después de 6 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella se apreciaron diferencias significativas relacionadas con el origen del roble en

Envejecimiento en botella

algunos de los parámetros estudiados, como pH, acidez total, porcentaje de color rojo, color rojo puro, polifenoles totales, taninos, catequinas e índice de polimerización.

En la Tabla 38 se expone la composición general y polifenólica de los vinos con 12 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella.

Tabla 38. Parámetros generales y de color en vinos con 12 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
pH	3,55 \pm 0,01 a	3,49 \pm 0,02 b	3,55 \pm 0,01 a	3,55 \pm 0,01 a
Acidez total (g/l)	5,67 \pm 0,11	5,83 \pm 0,04	5,67 \pm 0,10	5,74 \pm 0,04
Acidez volátil (g/l)	0,80 \pm 0,01	0,78 \pm 0,01	0,74 \pm 0,02	0,76 \pm 0,04
D.O. 420 nm	4,90 \pm 0,06 ab	4,71 \pm 0,05 ab	4,54 \pm 0,24 b	4,97 \pm 0,19 a
% color amarillo	35,6 \pm 0,07	35,7 \pm 0,18	35,9 \pm 0,58	36,2 \pm 0,26
D.O. 520 nm	7,12 \pm 0,08	6,85 \pm 0,06	6,55 \pm 0,49	6,98 \pm 0,30
% color rojo	51,7 \pm 0,09 a	51,8 \pm 0,12 a	51,7 \pm 0,44 a	50,9 \pm 0,19 b
D.O. 620 nm	1,76 \pm 0,03	1,65 \pm 0,04	1,57 \pm 0,14	1,77 \pm 0,10
% color azul	12,8 \pm 0,06 ab	12,5 \pm 0,15 ab	12,4 \pm 0,23 b	12,9 \pm 0,15 a
Color rojo puro (%)	53,2 \pm 0,17 a	53,5 \pm 0,23 a	53,3 \pm 0,82 a	51,8 \pm 0,36 b
Intensidad de color	13,8 \pm 0,18	13,2 \pm 0,14	12,7 \pm 0,87	13,7 \pm 0,58
Tonalidad	0,69 \pm 0,00	0,69 \pm 0,00	0,69 \pm 0,02	0,71 \pm 0,01
a*	38,2 \pm 0,36	39,2 \pm 0,52	40,2 \pm 1,29	38,0 \pm 1,23
b*	13,7 \pm 0,44	15,0 \pm 0,63	16,4 \pm 1,80	13,6 \pm 1,34
L*	7,95 \pm 0,25	8,71 \pm 0,37	9,50 \pm 1,05	7,90 \pm 0,78
C*	40,6 \pm 0,49	42,0 \pm 0,71	43,4 \pm 1,87	40,4 \pm 1,61
H* ($^{\circ}$)	19,7 \pm 0,41	20,9 \pm 0,55	22,1 \pm 1,58	19,7 \pm 1,23
IPT 280 nm	68,0 \pm 0,79 b	70,1 \pm 0,05 a	70,2 \pm 0,36 a	71,0 \pm 0,87 a
Antocianos (mg/l)	284 \pm 6,93 b	319 \pm 14,29 a	318 \pm 9,75 a	289 \pm 6,03 b
Índice de ionización (%)	42,5 \pm 1,84 a	38,1 \pm 1,09 ab	32,8 \pm 3,26 b	35,5 \pm 2,88 b
Taninos (g/l)	4,50 \pm 0,04 ab	4,58 \pm 0,12 a	4,53 \pm 0,19 ab	4,19 \pm 0,15 b
Catequinas (mg/l)	1511 \pm 23,90 b	1572 \pm 17,06 ab	1603 \pm 43,59 a	1538 \pm 13,32 ab
Índice de polimerización	4,10 \pm 0,10 ab	3,89 \pm 0,03 ab	3,65 \pm 0,31 b	4,27 \pm 0,17 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Tras 12 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Tabla 38), los parámetros que mostraron diferencias significativas entre orígenes de roble fueron pH, absorbancia a 420 nm, porcentaje de color rojo, porcentaje de color azul, color rojo puro,

polifenoles totales, antocianos, índice de ionización, taninos, catequinas e índice de polimerización.

A continuación, en la Tabla 39 se expone la composición general y polifenólica de los vinos con 18 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella. En este momento las diferencias entre orígenes de roble afectaron a pH, absorbancia a 420 nm, 520 nm y 620 nm, porcentaje de color azul, intensidad de color, parámetros CIELab, polifenoles totales, índice de ionización, catequinas e índice de polimerización.

Tabla 39. Parámetros generales y de color en vinos con 18 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
pH	3,42 \pm 0,02 b	3,42 \pm 0,01 b	3,45 \pm 0,01 b	3,52 \pm 0,04 a
Acidez total (g/l)	5,59 \pm 0,03	5,62 \pm 0,04	5,61 \pm 0,02	5,61 \pm 0,02
Acidez volátil (g/l)	0,80 \pm 0,05	0,80 \pm 0,01	0,79 \pm 0,02	0,82 \pm 0,03
D.O. 420 nm	4,64 \pm 0,04 a	4,51 \pm 0,02 a	4,21 \pm 0,14 b	4,53 \pm 0,16 a
% color amarillo	37,3 \pm 0,07	37,6 \pm 0,19	37,9 \pm 0,29	37,7 \pm 0,27
D.O. 520 nm	6,26 \pm 0,07 a	6,02 \pm 0,05 ab	5,59 \pm 0,24 b	6,02 \pm 0,27 ab
% color rojo	50,3 \pm 0,04	50,3 \pm 0,17	50,3 \pm 0,15	50,1 \pm 0,10
D.O. 620 nm	1,54 \pm 0,02 a	1,44 \pm 0,01 ab	1,31 \pm 0,07 b	1,47 \pm 0,08 a
% color azul	12,4 \pm 0,04 a	12,1 \pm 0,04 ab	11,8 \pm 0,17 b	12,2 \pm 0,17 a
Color rojo puro (%)	50,7 \pm 0,07	50,6 \pm 0,35	50,7 \pm 0,29	50,1 \pm 0,21
Intensidad de color	12,4 \pm 0,12 a	12,0 \pm 0,08 ab	11,1 \pm 0,45 b	12,0 \pm 0,52 ab
Tonalidad	0,74 \pm 0,00	0,75 \pm 0,01	0,75 \pm 0,01	0,75 \pm 0,01
a*	40,1 \pm 0,29 b	41,3 \pm 0,28 b	43,7 \pm 1,02 a	41,8 \pm 1,03 b
b*	16,4 \pm 0,37 b	18,0 \pm 0,34 b	21,1 \pm 1,43 a	18,4 \pm 1,38 b
L*	9,53 \pm 0,22 b	10,4 \pm 0,20 b	12,3 \pm 0,84 a	10,7 \pm 0,81 b
C*	43,3 \pm 0,41 b	45,0 \pm 0,39 b	48,5 \pm 1,54 a	45,6 \pm 1,50 b
H* (°)	22,2 \pm 0,30 b	23,5 \pm 0,25 b	25,7 \pm 1,01 a	23,7 \pm 1,09 b
IPT 280 nm	68,6 \pm 0,64 c	70,4 \pm 0,17 b	69,8 \pm 0,23 b	72,0 \pm 0,52 a
Antocianos (mg/l)	270 \pm 6,03	276 \pm 1,73	291 \pm 8,89	273 \pm 19,30
Índice de ionización (%)	45,3 \pm 2,25 ab	49,1 \pm 0,89 a	40,0 \pm 6,15 b	45,8 \pm 1,81 ab
Taninos (g/l)	4,76 \pm 0,42	4,59 \pm 0,06	4,51 \pm 0,34	4,58 \pm 0,09
Catequinas (mg/l)	1643 \pm 16,52 c	1703 \pm 2,31 b	1737 \pm 11,24 a	1589 \pm 16,80 d
Índice de polimerización	3,89 \pm 0,06 a	3,58 \pm 0,04 ab	3,46 \pm 0,18 b	3,90 \pm 0,20 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Envejecimiento en botella

Por último, en la Tabla 40 se exponen los parámetros generales y de color de los vinos después de 2 años en barrica y uno en botella.

Tabla 40. Parámetros generales y de color en vinos con 24 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Media ± desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
pH	3,45±0,00	3,43±0,02	3,44±0,02	3,46±0,01
Acidez total (g/l)	5,86±0,02 ab	5,90±0,07 a	5,84±0,02 ab	5,77±0,02 b
Acidez volátil (g/l)	0,87±0,02 a	0,82±0,01 b	0,81±0,02 b	0,81±0,02 b
D.O. 420 nm	4,56±0,11	4,52±0,06	4,26±0,10	4,51±0,16
% color amarillo	38,6±0,14	38,8±0,24	39,1±0,24	39,1±0,29
D.O. 520 nm	5,86±0,17	5,78±0,14	5,41±0,17	5,67±0,26
% color rojo	49,5±0,04 a	49,6±0,21 a	49,6±0,07 a	49,1±0,15 b
D.O. 620 nm	1,41±0,05 a	1,35±0,03 ab	1,25±0,05 b	1,37±0,08 ab
% color azul	11,9±0,11 a	11,6±0,04 ab	11,4±0,14 b	11,8±0,16 a
Color rojo puro (%)	49,0±0,08 a	49,2±0,44 a	49,1±0,17 a	48,2±0,30 b
Intensidad de color	11,8±0,34	11,7±0,23	10,9±0,33	11,54±0,50
Tonalidad	0,78±0,00	0,78±0,01	0,79±0,01	0,80±0,01
a*	41,8±0,76 b	42,6±0,45 ab	44,4±0,83 a	43,1±1,06 ab
b*	18,7±1,03 b	19,8±0,61 ab	22,2±1,16 a	20,2±1,47 ab
L*	10,9±0,60 b	11,5±0,36 ab	12,9±0,68 a	11,7±0,86 ab
C*	45,8±1,11 b	47,0±0,67 ab	49,7±1,26 a	47,6±1,58 ab
H* (°)	24,1±0,79 b	24,9±0,44 ab	26,5±0,77 a	25,1±1,07 ab
IPT 280 nm	69,3±0,24 c	72,0±0,58 b	72,3±0,32 b	74,4±0,75 a
Antocianos (mg/l)	237±2,52 a	216±7,85 b	247±4,36 a	247±3,79 a
Índice de ionización (%)	51,2±2,03 ab	49,6±2,01 b	56,5±2,24 a	54,5±3,53 ab
Taninos (g/l)	5,33±0,31	5,43±0,25	5,87±0,06	5,28±0,23
Catequinas (mg/l)	1614±20,65 a	1647±28,05 a	1635±16,52 a	1551±20,23 b
Índice de polimerización	3,77±0,08 a	3,58±0,06 ab	3,33±0,13 b	3,79±0,16 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

En este caso, la acidez total y la acidez volátil fueron los parámetros generales que presentaron diferencias entre orígenes de robles. En cuanto a los parámetros de color, el porcentaje de color rojo y azul, la absorbancia a 620 nm, el color rojo puro, todos los parámetros CIELab, el índice de polifenoles totales, los antocianos, el índice de ionización, las catequinas y el índice de polimerización mostraron diferencias entre los vinos envejecidos en diferentes maderas.

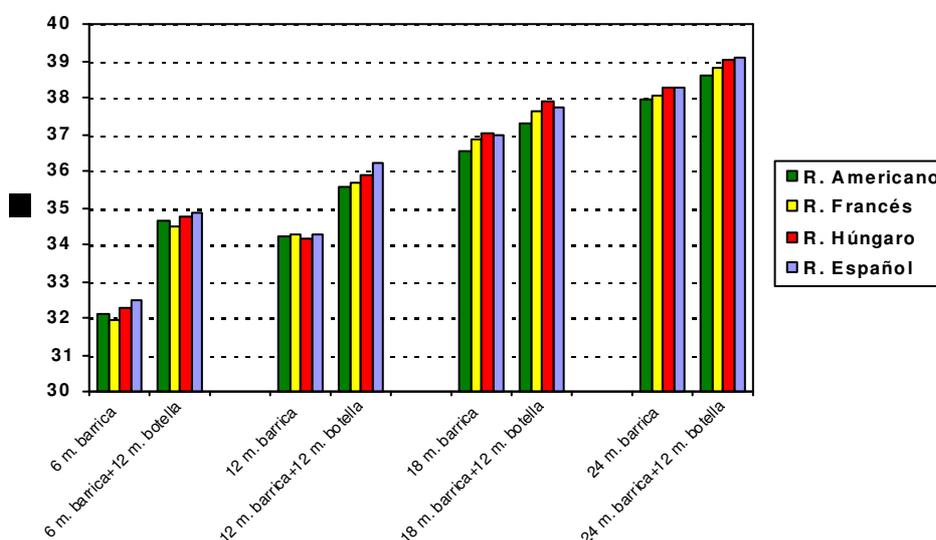
En general, los vinos envejecidos durante 12 meses en botella mantuvieron las diferencias entre orígenes de roble observadas en la crianza en barrica en la mayor parte de los parámetros, con algunas excepciones.

4.2.1.2.- Evolución durante un año de crianza en botella

Una vez analizadas las diferencias en función del origen del roble en la composición general y polifenólica de los vinos después de un año en botella, se estudió la evolución en este envase, con respecto a la barrica de aquellos parámetros que presentaron modificaciones importantes durante este período.

En la Figura 75 se representa el **porcentaje de color amarillo** de los vinos tras 12 meses en botella, que viene dado por el porcentaje de la absorbancia a 420 nm en el color total. Como se puede observar, la componente amarilla del color, experimentó un aumento en botella en todos los orígenes de roble estudiados y en todos los momentos de la crianza. No se apreciaron diferencias significativas entre orígenes del roble (Tablas 37, 38, 39 y 40), al igual que sucedió en los vinos únicamente criados en barrica. González Mendoza et al. (2006) y Pérez-Prieto et al. (2003b y 2003d) coincidieron con estos resultados, que podrían justificarse teniendo en cuenta las reacciones de combinación y polimerización polifenólica que tienen lugar en botella en ausencia de oxígeno. Hernández et al. (2007) también observaron un aumento de la componente amarilla a los 21 meses en barrica y 12 meses en botella, siendo el vino en roble americano el que presentó el porcentaje más bajo y diferente significativamente al francés *Quercus petraea* y al español *Quercus robur*, que fueron más elevados.

Figura 75. Evolución del porcentaje de color amarillo en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



Envejecimiento en botella

En las Figuras 76 y 77 se muestra la evolución de los dos parámetros estudiados que presentan mayor relación con el color rojo de los vinos, el **porcentaje de absorbancia a 520 nm** y los **antocianos totales**, respectivamente. Estos parámetros evolucionaron de manera similar durante el período de envejecimiento en botella en todos los momentos de la crianza analizados, ya que sufrieron un descenso notable, que fue especialmente acusado en el caso de los antocianos (Figura 77). En los vinos criados en roble español ambos parámetros presentaron los valores más bajos en todos los momentos de la crianza tanto en barrica como en botella, excepto los antocianos a los 24 meses. Estas diferencias no siempre tuvieron significación estadística.

Figura 76. Evolución del porcentaje de color rojo en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella

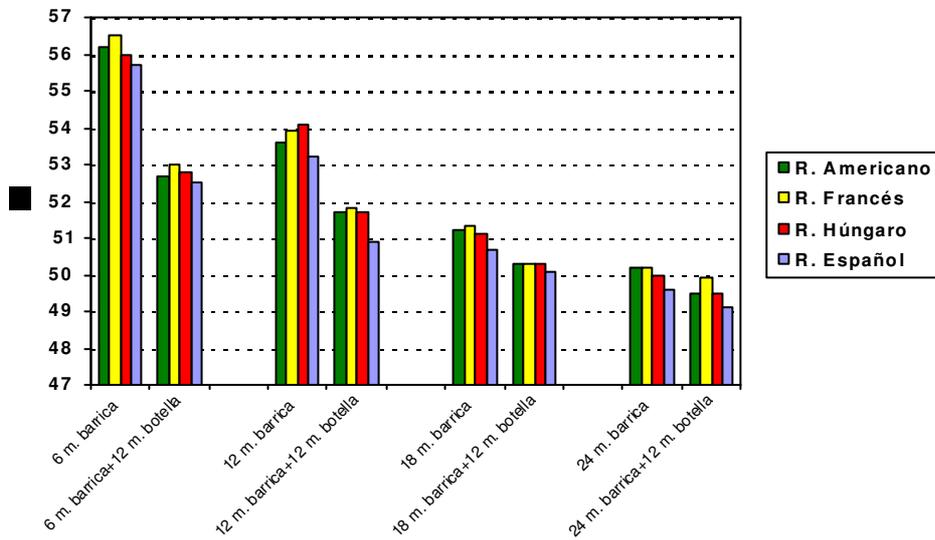
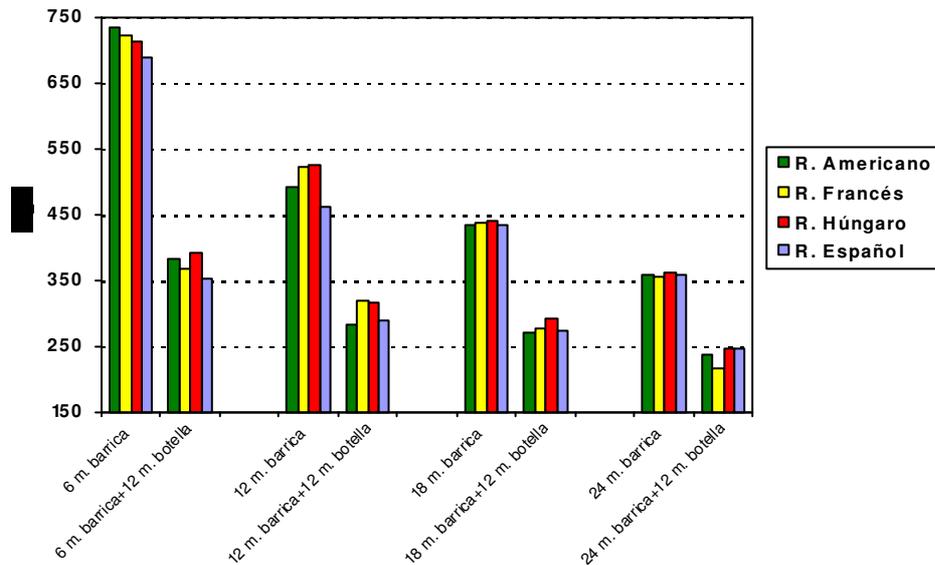


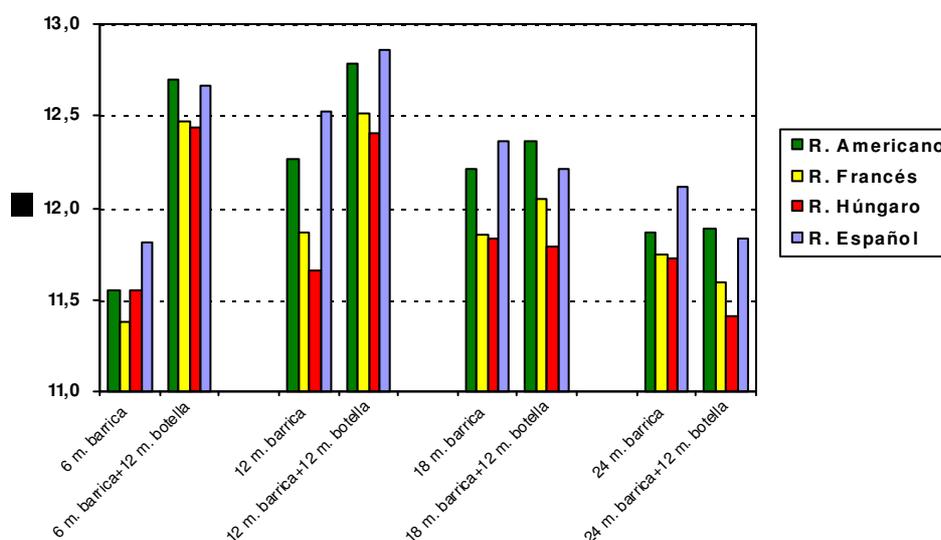
Figura 77. Evolución de los antocianos en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



Son numerosos los autores (Gambutí et al., 2010; Hernández et al. 2007; Martínez, 1998; Pérez-Prieto et al., 2003d; Pomar y González-Mendoza, 2001; Puértolas et al., 2010; Puech et al., 2006) que apreciaron un descenso del contenido de antocianos de los vinos en botella debido a reacciones de degradación, precipitación y polimerización, para dar lugar a otros complejos (antocianos polímeros, etc...). Asimismo, resultados similares respecto a la disminución del color rojo de los vinos en botella y aumento de la tonalidad amarilla fueron observados por Gambuti et al. (2010), González-Mendoza et al. (2006), Martínez (1998) y Pomar y González-Mendoza (2001).

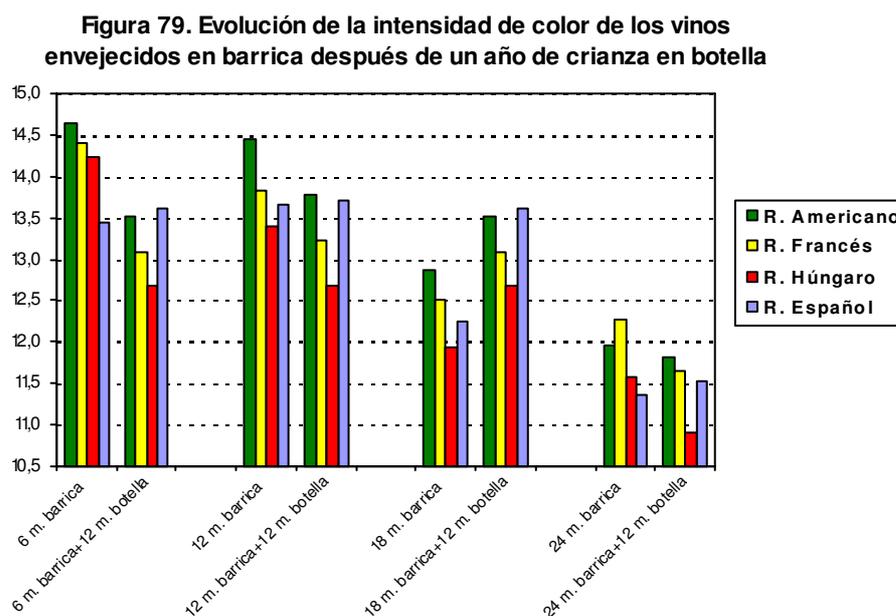
La evolución del **color azul** de los vinos, expresada como porcentaje, se representa en la Figura 78. Durante el envejecimiento en botella las diferencias entre orígenes de roble apreciadas en este parámetro apenas se modificaron con relación a las obtenidas en la crianza en barrica. De forma general se puede observar que al cabo de un período de 12 meses en botella, el porcentaje de color azul fue más elevado en los vinos criados en roble americano y español, y más bajo en el roble húngaro, con independencia del tiempo de crianza en barrica. Además, se apreció un incremento en el valor de este parámetro en los vinos con menor tiempo de crianza en barrica (6 y 12 meses), pero esta tendencia cambió al aumentar el tiempo de permanencia de los vinos en barrica, manteniéndose constante dicho porcentaje (18 meses en barrica) ó incluso disminuyendo ligeramente (24 meses en barrica). Martínez (1998) también observó un aumento de las componentes amarilla y azul y una disminución de la roja y de los antocianos en vinos envejecidos 6 meses en barrica de roble francés y americano y 12 meses en botella.

Figura 78. Evolución del porcentaje de color azul en vinos envejecidos en barrica después de un año e crianza en botella



Envejecimiento en botella

En la Figura 79 se representa la evolución de la **intensidad colorante** de los vinos en botella en los diferentes momentos de la crianza. Tal y como se puede ver este parámetro descendió en este envase en todos los momentos de la crianza. El vino en roble español fue el único en el que la intensidad de color se mantuvo constante, e incluso aumentó muy ligeramente, excepto en los vinos criados 18 meses en barrica. La disminución de la intensidad de color se debió principalmente al descenso de la absorbancia a 520 nm (González Mendoza et al., 2006). En cuanto al mantenimiento de la intensidad colorante en el roble español, podría deberse al incremento ya indicado de las absorbancias a 420 nm y 620 nm producidas en botella. Igualmente, Martínez (1998) apreció un incremento de la intensidad colorante en botella, que atribuyó al incremento de las absorbancias a 420 y 620 nm. Pérez-Prieto et al. (2003d) y Puech et al. (2006) observaron que los antocianos no son los principales responsables de la disminución de la intensidad colorante en vinos envejecidos, sino la aparición de productos de condensación antocianos-taninos.



En cuanto a las diferencias entre orígenes, únicamente fueron significativas en los vinos con 18 meses en barrica y 12 meses en botella (Tablas 37, 38, 39 y 40). De forma global se apreció que los vinos criados en barricas de roble americano y español mantuvieron una intensidad colorante superior al resto de vinos después de un año en botella, correspondiendo los valores más bajos a los vinos en roble húngaro (Figura 79).

La evolución de la **tonalidad** de los vinos (Figura no mostrada) durante el tiempo de permanencia en botella para los diferentes momentos de la crianza fue muy similar a la indicada para el porcentaje de color amarillo (Figura 75). Como ya se ha comentado con

anterioridad, este parámetro es un indicador del grado de envejecimiento del vino y está muy relacionado con la pérdida de color rojo y la ganancia de amarillo, que tiene lugar durante el envejecimiento reductor en botella, tal como observaron Hernández et al. (2007) y Peyron (1994). Al igual que en los vinos envejecidos únicamente en barrica, no se obtuvieron diferencias significativas entre orígenes del roble después de 12 meses de crianza en botella, aunque los valores fueron ligeramente superiores en los vinos criados en roble español (Tablas 37, 38, 39 y 40).

En las Figuras 80 y 81 se muestra la evolución en botella de las **coordenadas CIELab a* y b***, no se incluyen las figuras correspondientes al resto de los parámetros (L*, C* y H*) ya que su evolución fue muy similar. Estas coordenadas mostraron pocas variaciones en relación a la crianza en barrica, aumentando en general en todos los casos durante la conservación en botella, excepto en los vinos criados en barricas de roble español durante 6 y 12 meses que disminuyeron. No se observaron diferencias significativas debidas al origen del roble en vinos con 6 y 12 meses en barrica (Tablas 37 y 38), pero sí cuando la crianza en barrica fue de 18 y 24 meses (Tablas 39 y 40). Después de un año en botella, los mayores valores de estos parámetros se obtuvieron para los vinos criados en roble húngaro y los menores, en general, para los criados en roble americano. Puech et al. (2006) observaron en vinos envejecidos en botella un aumento de la coordenada b*, la cual aporta la tonalidad amarilla, y una disminución de la coordenada a*, que se relaciona con la tonalidad roja. Monagas et al. (2006) obtuvieron en vinos envejecidos únicamente en botella, una disminución de la coordenada a* y del porcentaje de color rojo, y un aumento de las coordenadas b* y del porcentaje de amarillo.

Figura 80. Evolución de la coordenada a* en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella

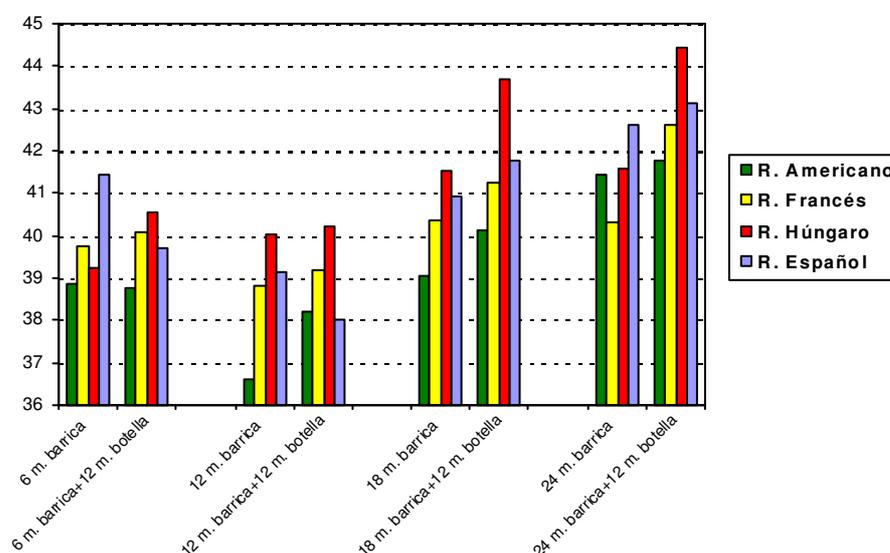
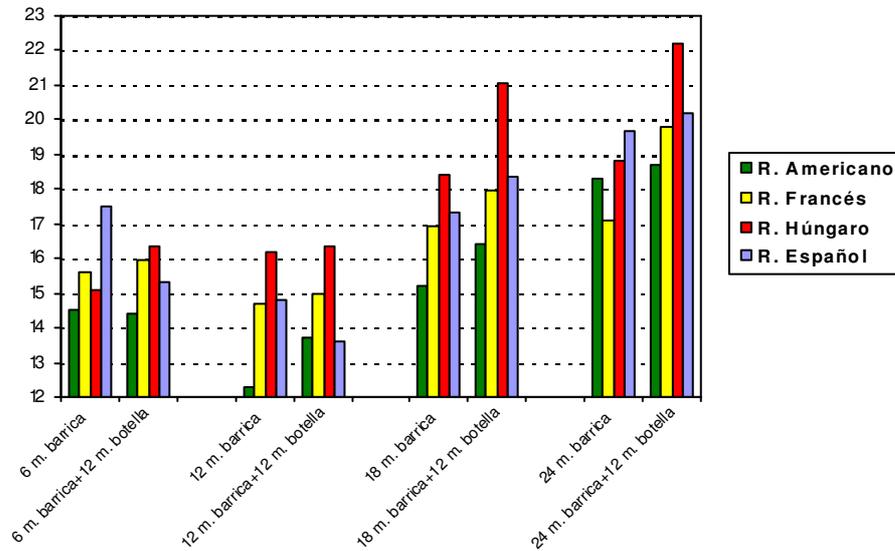
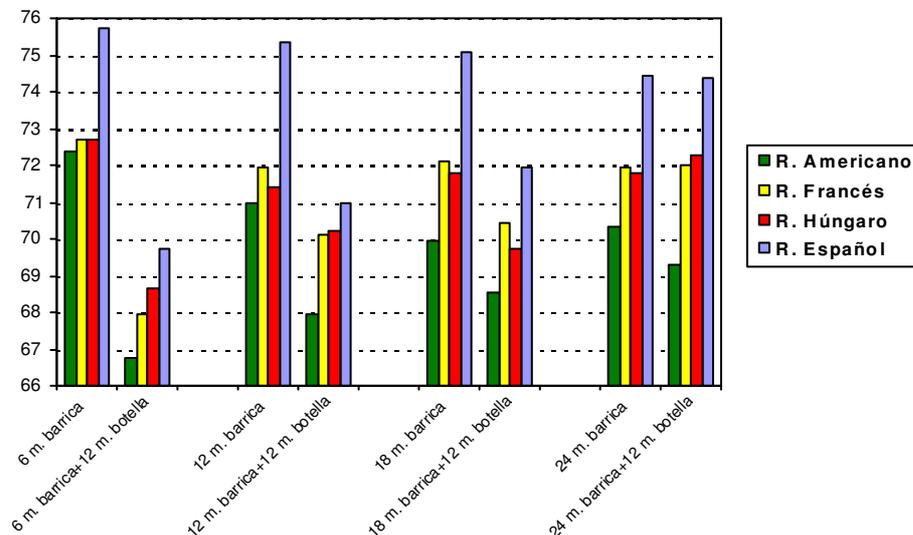


Figura 81. Evolución de la coordenada b* en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



La Figura 82 muestra la evolución del contenido de **polifenoles totales** en los vinos después de un año de crianza en botella. Este parámetro disminuyó notablemente durante los 12 meses de envejecimiento en botella en relación a la barrica, excepto en el caso de los vinos con 24 meses de crianza. Este descenso fue más acusado en vinos criados en roble español que en el resto de maderas. Se observaron diferencias significativas entre orígenes de roble, en todos los momentos de la crianza (Tablas 37, 38, 39 y 40), siendo en todos los casos más bajo en el roble americano y superior en el roble español, y similares e intermedios en el francés y húngaro. Estas diferencias fueron prácticamente las mismas que se obtuvieron en los diferentes vinos antes del embotellado.

Figura 82. Evolución del índice de polifenoles totales en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella

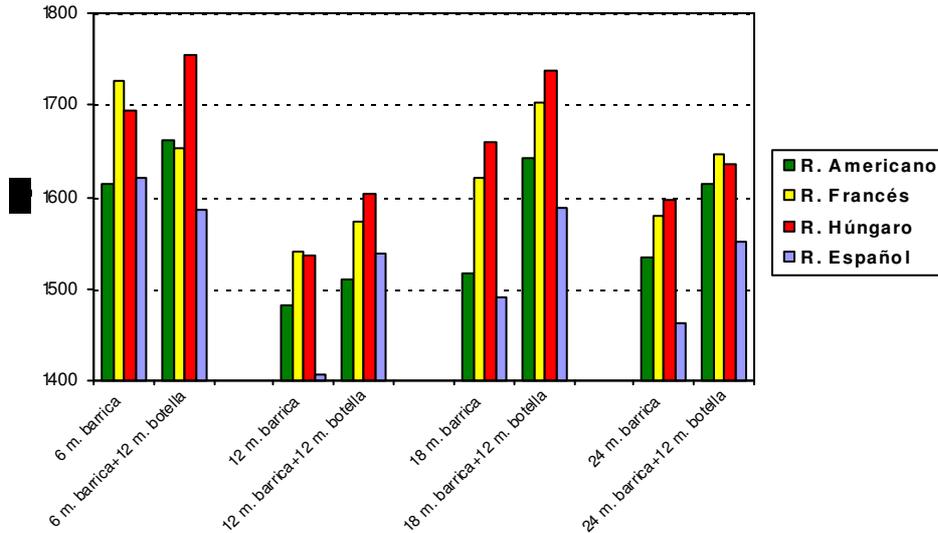


La disminución de polifenoles totales observada puede justificarse por la precipitación en botella de compuestos fenólicos. Martínez (1998) también observó una disminución en botella de estos compuestos, pero sin apreciar diferencias entre los robles francés y americano. González Mendoza et al. (2006) afirmaron que el descenso de este índice en botella puede deberse a que en este envase no se extraen sustancias fenólicas y además la materia colorante precipita. Estos autores observaron un índice de polifenoles totales más elevado en roble francés con respecto al americano. Peyron (1994) también apreció un descenso de estos compuestos en barrica y en botella.

En botella el contenido en **taninos** de los vinos mostró un aumento con respecto al período de crianza en barrica en todos los momentos estudiados (Figura no mostrada), que fue más acusado en el caso de los vinos con 24 meses en barrica y 12 meses en botella. Gambuti et al. (2010) también obtuvieron un incremento en botella de la concentración de taninos en vinos criados en barricas de roble y castaño, probablemente a causa de la menor polimerización en dicho envase. A los 6 meses en barrica y 12 meses en botella se apreciaron diferencias entre orígenes en la concentración de taninos (Tabla 37). A los 6 meses el vino en roble español fue el de contenido más bajo y diferente significativamente al resto, mientras que en vinos con 12 meses en barrica y un año en botella (Tabla 38) el roble español también presentó el menor contenido en taninos, pero únicamente fue diferente al roble francés, que presentó la concentración más elevada en este momento de la crianza. En los vinos con 18 y 24 meses en barrica y 1 año en botella (Tablas 39 y 40) las diferencias en el contenido en taninos de los vinos no fueron significativas.

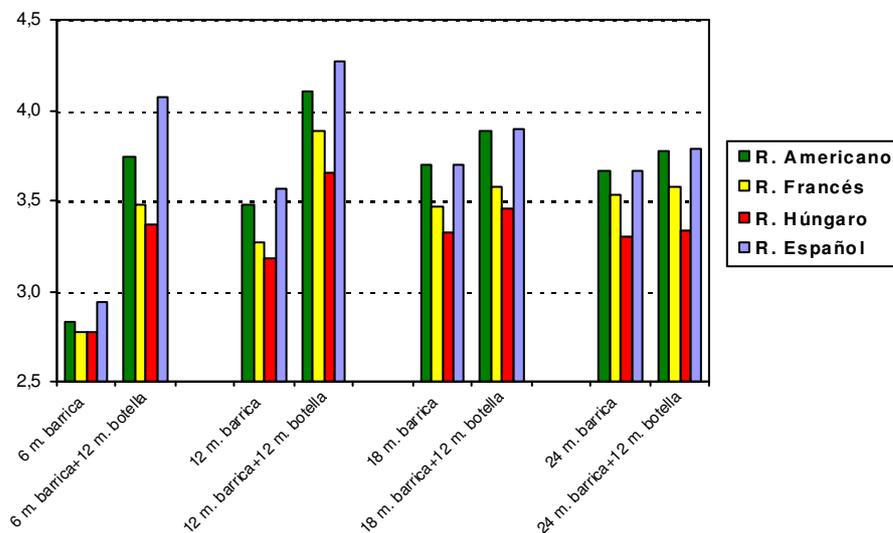
En la Figura 83 se representa la concentración en **catequinas** en los vinos después de un año en botella. De forma general, se apreció un ligero incremento en botella, excepto en los vinos con 6 meses de crianza en barrica de roble francés y español. El vino criado en barricas de *Quercus pyrenaica* presentó el contenido más bajo de catequinas después de un año en botella en todos los casos, mientras que los valores más elevados correspondieron al criado en roble húngaro, tal como se había obtenido al finalizar el tiempo de crianza en barrica (a excepción de los vinos con 12 meses de crianza).

Figura 83. Evolución de las catequinas en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



La evolución en botella del **índice de polimerización** de los vinos se representa en la Figura 84. Este índice aumentó durante el período de envejecimiento en botella en todos los vinos con diferentes tiempos de crianza en barrica estudiados, siendo este incremento mínimo en el caso de 24 meses de barrica. En los vinos con 6 y 12 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella se apreciaron diferencias entre orígenes de roble en este parámetro, que fue superior en el roble español y diferente significativamente al roble húngaro, con el valor más bajo (Tablas 37 y 38). A los 18 y 24 meses en barrica y 12 meses en botella (Tablas 39 y 40) se apreciaron similares diferencias, siendo los robles español y americano los que presentaban los valores más elevados, y el roble húngaro el más bajo. Las diferencias obtenidas después de 12 meses en botella fueron prácticamente las mismas que las encontradas en los vinos antes del envejecimiento en este envase.

Figura 84. Evolución de índice de polimerización en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



Los resultados de la evolución en botella del contenido en catequinas (Figura 83) y del índice de polimerización de los vinos (Figura 84) parecen indicar una relación inversa entre ambos parámetros. Así, se observó que el grado de polimerización fue superior en el vino criado en roble español y más bajo en el caso del roble húngaro, mientras que la concentración de catequinas fue al contrario.

Como resumen de la evolución de la composición general y polifenólica de los vinos tras 12 meses de envejecimiento en botella, se puede resaltar que en cuanto al contenido polifenólico, ha estado muy marcada por el aumento de la componente amarilla del color de los vinos y por el descenso de la componente roja, expresadas como porcentaje de absorbancia a 420 nm y 520 nm respectivamente. Además, también se observó una disminución de los antocianos totales, debida a su polimerización, degradación y precipitación, que contribuyó igualmente al aumento del tono amarillo. En botella la intensidad colorante descendió, y lógicamente la tonalidad aumentó, ya que está relacionada con la pérdida de color rojo y ganancia de amarillo. El índice de polifenoles totales también disminuyó, debido a la precipitación de polifenoles y a la ausencia de extracción de sustancias fenólicas en dicho envase. Por el contrario, las catequinas y el índice de polimerización aumentaron durante el envejecimiento en botella. El vino criado en roble español fue el que presentó los valores más bajos de antocianos, componente roja y catequinas, mientras que la tonalidad, los polifenoles totales, la intensidad de color y el grado de polimerización fueron los más elevados.

4.2.1.2.- Estudio estadístico de los resultados mediante análisis multivariante

Después de analizar la influencia del origen de la madera de roble en los parámetros generales y de color del vino, y la evolución de éstos después de un año en botella, se realizó un análisis canónico discriminante con todos los vinos estudiados respecto al origen de la madera de roble y al tiempo de permanencia del vino en bodega y botella, para conocer qué influencia tienen todos estos factores en el proceso de envejecimiento.

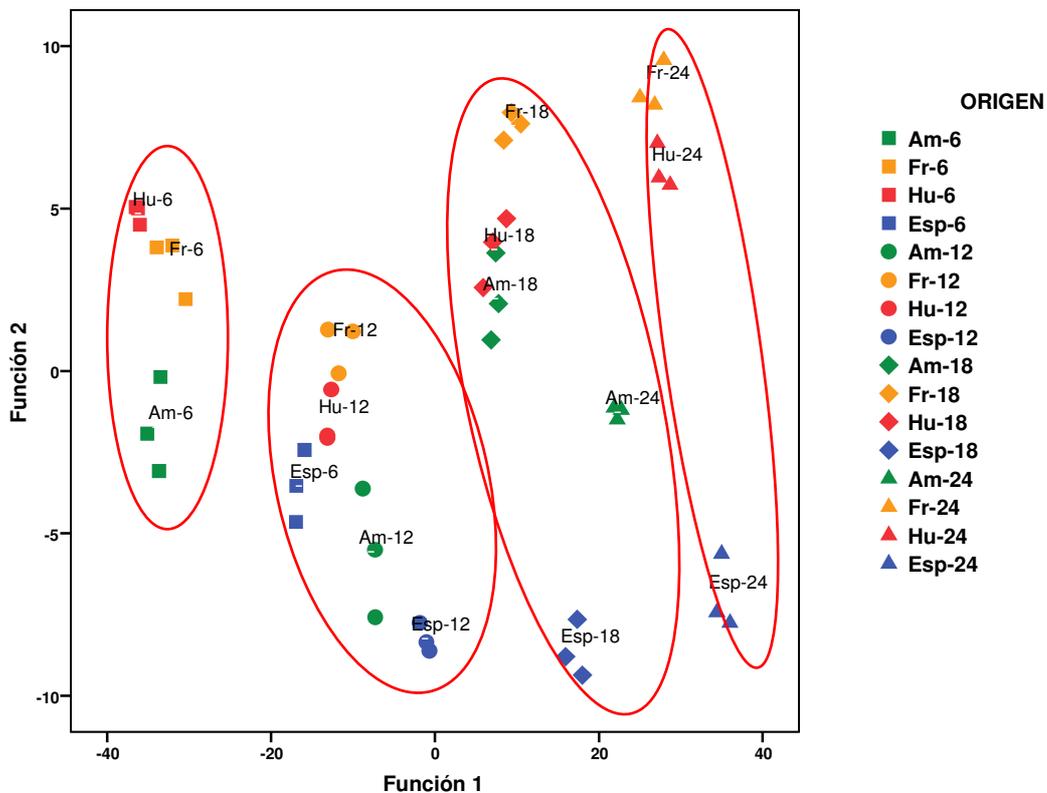
En la Figura 85 se puede ver la representación gráfica de los puntos en el plano definido por los dos principales ejes canónicos (Función 1 y Función 2). Estas funciones son las que explicaron el porcentaje de varianza más elevado, 86% y 5,1% respectivamente. Los parámetros con más peso para la Función 1 fueron el *porcentaje de color rojo*, el *color rojo puro* y los *antocianos*, mientras que para la Función canónica 2 fueron el *pH*, las *catequinas* y el *índice de polimerización*. Como se puede apreciar en la Figura 86, la separación entre grupos después de un año en botella fue menos clara que la obtenida en el análisis

Envejecimiento en botella

canónico de los vinos después de la crianza en barrica, lo que parece indicar que en botella se reducen las diferencias iniciales existentes en los vinos. La Función 1 permitió la separación de las muestras en relación con el tiempo de crianza en barrica, situándose en la parte negativa del eje los vinos con 6 y 12 meses de barrica y en la parte positiva los vinos criados 18 y 24 meses en barrica.

La Función 2 no permitió una clara separación de las muestras en relación con el origen del roble; aunque, si parece existir cierta diferencia entre los vinos criados en roble francés y húngaro (sin diferencias entre si), los vinos en roble americano y los vinos en roble español. Esta clasificación de las muestras según la Función 2 fue poco definida, observándose varios casos de muestras situadas en otros grupos diferentes a los que les correspondía. Los vinos envejecidos en roble español, excepto en el caso de 6 meses en barrica, se situaron en la parte más negativa de la Función 2 y se separaron del resto, lo que se corresponde con los valores de catequinas e índice de polimerización ya indicados anteriormente en el capítulo referido al contenido polifenólico.

Figura 85. Análisis canónico discriminante de los parámetros generales y de color de los vinos envejecidos en barrica y después de un año de crianza en botella



Porcentaje de Varianza explicada 91,2% (Función 1: 86% y Función 2: 5,1%). Autovalores para Función 1 y Función 2: 735,75 y 43,75 y Correlación Canónica: 0,999 y 0,989, respectivamente.

4.2.2.- COMPUESTOS VOLÁTILES APORTADOS POR LA MADERA DE ROBLE

4.2.2.1.- Influencia del origen de la madera de roble y evolución en botella

El contenido en compuestos volátiles aportados por la madera de roble de los vinos envejecidos durante 6 meses en barrica y 12 meses en botella se expone en la Tabla 41.

Tabla 41. Compuestos volátiles ($\mu\text{g/l}$) aportados por la madera de roble en vinos con 6 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Media \pm desviación estándar, $n=3$)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Furfural	469 \pm 65,67 b	434 \pm 148 b	441 \pm 153 b	1114 \pm 361 a
5-metil-furfural	1080 \pm 132 ab	961 \pm 141 b	1024 \pm 183 ab	1508 \pm 280 a
5-hidroxi-metil-furfural	32,9 \pm 37,88	39,6 \pm 12,47	3,80 \pm 3,47	87,8 \pm 50,55
Σ Aldehídos furánicos	1582\pm209 b	1435\pm273 b	1469\pm320 b	2709\pm604 a
Vainillina	177 \pm 12,30 ab	156 \pm 8,22 b	177 \pm 25,19 ab	207 \pm 17,81 a
Siringaldehído	353 \pm 32,29	310 \pm 11,35	321 \pm 43,70	373 \pm 22,88
Σ Aldehídos benzóicos	531\pm44,44	465\pm18,96	498\pm68,88	581\pm39,09
Alcohol furfurílico	2399\pm920	1216\pm670	1413\pm680	1112\pm701
Trans-whiskylactona	45,1 \pm 3,10 ab	65,7 \pm 13,85 a	28,8 \pm 3,57 b	47,3 \pm 7,54 ab
Cis-whiskylactona	208 \pm 12,93 a	115 \pm 24,89 b	24,8 \pm 4,45 c	183 \pm 21,46 a
Total whiskylactona	253\pm14,74 a	180\pm14,49 b	53,6\pm7,98 c	231\pm28,85 a
Cis/trans whiskylactona	4,62\pm0,30 a	1,86\pm0,83 b	0,86\pm0,06 b	3,90\pm0,19 a
4-etil-guayacol	32,6 \pm 2,70	29,0 \pm 2,14	39,1 \pm 3,94	34,6 \pm 7,85
4-etil-fenol	11,3 \pm 0,12	10,5 \pm 1,42	11,0 \pm 1,08	10,3 \pm 0,85
Σ Etil-fenoles	43,8\pm2,70	39,5\pm2,90	50,1\pm5,02	44,9\pm8,42
4-vinil-guayacol	51,4 \pm 2,95	52,8 \pm 5,27	63,1 \pm 8,82	59,5 \pm 11,97
4-vinil-fenol	115 \pm 17,41 b	130 \pm 22,51 b	186 \pm 3,93 a	130 \pm 24,92 b
Σ Vinil-fenoles	166\pm17,60 b	183\pm27,37 b	250\pm6,95 a	190\pm22,43 b
Guayacol	67,1 \pm 10,99	47,7 \pm 2,76	67,5 \pm 10,65	71,5 \pm 9,92
4-metil-guayacol	8,83 \pm 0,57	8,97 \pm 0,61	9,50 \pm 0,81	7,67 \pm 0,93
Fenol	73,2 \pm 8,58	71,7 \pm 2,21	71,9 \pm 8,86	84,8 \pm 19,79
Eugenol	23,6 \pm 0,82 b	12,4 \pm 1,88 c	12,6 \pm 1,61 c	51,3 \pm 4,91 a
Trans-iso-eugenol	0,60 \pm 1,04	0,00 \pm 0,00	0,00 \pm 0,00	1,90 \pm 3,29
Siringol	125 \pm 23,12	114 \pm 7,39	125 \pm 28,50	139 \pm 12,48

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Durante el proceso de crianza en barrica, estos compuestos fueron los que más diferencias significativas mostraron entre orígenes de roble. En botella estas diferencias fueron menores. En vinos con 6 meses en barrica y 12 en botella (Tabla 41) se apreciaron

diferencias significativas en la concentración de furfural, 5-metilfurfural, vainillina, cis y trans whiskylactona, 4-vinilfenol y eugenol.

Las concentraciones de volátiles aportados por la madera de roble encontradas en los vinos envejecidos 12 meses en barrica y 12 meses en botella se exponen en la Tabla 42.

Tabla 42. Compuestos volátiles ($\mu\text{g/l}$) aportados por la madera en vinos con 12 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Media \pm desviación estándar, $n=3$)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Furfural	461 \pm 184 ab	381 \pm 8,09 b	387 \pm 78,00 b	2220 \pm 820 a
5-metil-furfural	1292 \pm 72,78 b	1058 \pm 135 c	984 \pm 6,78 c	1664 \pm 38,04 a
5-hidroxi-metil-furfural	41,2 \pm 38,01 b	129 \pm 68,19 b	57,2 \pm 31,54 b	319 \pm 40,80 a
Σ Aldehídos furánicos	1795\pm278 b	1569\pm204 b	1428\pm102 b	4203\pm870 a
Vainillina	276 \pm 7,31 a	226 \pm 12,36 b	223 \pm 20,64 b	273 \pm 12,55 a
Siringaldehído	536 \pm 5,47 a	437 \pm 29,90 ab	408 \pm 68,04 b	493 \pm 35,20 ab
Σ Aldehídos benzóicos	811\pm2,95 a	663\pm42,21 b	630\pm88,64 b	766\pm39,28 ab
Alcohol furfurílico	5328\pm1364 a	2708\pm548 ab	1352\pm947 b	1499\pm950 b
Trans-whiskylactona	62,5 \pm 1,62 ab	100 \pm 40,81 a	30,6 \pm 5,63 b	63,0 \pm 12,42 ab
Cis-whiskylactona	397 \pm 55,45 a	195 \pm 37,28 b	31,6 \pm 2,55 c	316 \pm 37,91 a
Total whiskylactona	460\pm57,04 a	295\pm58,88 b	62,2\pm6,21 c	379\pm47,03 a
Cis/trans whiskylactona	6,34\pm0,72 a	2,20\pm1,12 b	1,06\pm0,23 b	5,08\pm0,70 a
4-etil-guayacol	86,4 \pm 39,08	92,1 \pm 10,49	92,8 \pm 48,84	44,0 \pm 9,41
4-etil-fenol	189 \pm 155	222 \pm 40,89	244 \pm 200	60,3 \pm 44,31
Σ Etil-fenoles	275\pm194	314\pm51,32	336\pm248	104\pm50,41
4-vinil-guayacol	49,9 \pm 16,12	42,6 \pm 1,85	47,0 \pm 10,74	53,4 \pm 3,63
4-vinil-fenol	203 \pm 59,71	248 \pm 11,50	172 \pm 21,42	239 \pm 39,16
Σ Vinil-fenoles	253\pm69,62	291\pm12,78	219\pm10,72	292\pm38,84
Guayacol	91,3 \pm 11,73 a	64,4 \pm 11,85 b	55,1 \pm 2,60 b	98,9 \pm 9,09 a
4-metil-guayacol	13,7 \pm 1,22 ab	8,07 \pm 0,84 c	10,2 \pm 2,14 bc	18,4 \pm 2,54 a
Fenol	74,5 \pm 3,60	72,7 \pm 3,98	65,9 \pm 3,01	69,9 \pm 5,86
Eugenol	43,5 \pm 6,40 b	18,5 \pm 3,51 c	13,7 \pm 2,20 c	74,5 \pm 3,35 a
Trans-iso-eugenol	1,63 \pm 2,83 ab	0,00 \pm 0,00 b	0,00 \pm 0,00 b	9,31 \pm 6,25 a
Siringol	197 \pm 2,34 a	157 \pm 13,48 ab	146 \pm 29,75 b	175 \pm 15,71 ab

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Después de un año en botella, en los vinos criados 12 meses en barrica se observaron más diferencias entre los orígenes de roble estudiados que con el tiempo de crianza anterior (6 meses). Los compuestos que mostraron dichas diferencias (Tabla 42) fueron los aldehídos furánicos y benzóicos, el alcohol furfurílico, los isómeros de la

Envejecimiento en botella

whiskylactona y numerosos fenoles volátiles (guayacol, 4-metilguayacol, eugenol, trans-iseugenol y siringol).

En la Tabla 43 se muestra el contenido de estos compuestos en vinos con 18 meses en barrica y 12 meses en botella.

Tabla 43. Compuestos volátiles ($\mu\text{g/l}$) aportados por la madera de roble en vinos con 18 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Media \pm desviación estándar, $n=3$)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Furfural	732 \pm 85,50 b	530 \pm 157 b	515 \pm 42,22 b	1479 \pm 225 a
5-metil-furfural	1377 \pm 160 ab	1141 \pm 131 b	994 \pm 44,92 b	1784 \pm 322 a
5-hidroxi-metil-furfural	57,8 \pm 28,77	44,8 \pm 54,11	47,5 \pm 33,85	101 \pm 47,93
Σ Aldehídos furánicos	2167\pm245 b	1716\pm314 b	1556\pm53,02 b	3364\pm549 a
Vainillina	278 \pm 14,69 a	229 \pm 13,66 bc	188 \pm 22,04 c	256 \pm 6,60 ab
Siringaldehído	539 \pm 36,53 a	433 \pm 32,85 bc	367 \pm 33,30 c	483 \pm 13,80 ab
Σ Aldehídos benzóicos	818\pm45,34 a	662\pm45,69 bc	556\pm53,41 c	739\pm17,42 ab
Alcohol furfurílico	4288\pm1021 a	1988\pm409 b	1149\pm409 b	1291\pm638 b
Trans-whiskylactona	69,4 \pm 2,68 ab	126 \pm 50,46 a	32,9 \pm 4,12 b	85,2 \pm 14,17 ab
Cis-whiskylactona	452 \pm 63,66 a	236 \pm 38,99 b	35,9 \pm 1,80 c	409 \pm 33,35 a
Total whiskylactona	521\pm66,34 a	361\pm73,01 b	68,8\pm4,56 c	494\pm45,58 ab
Cis/trans whiskylactona	6,50\pm0,65 a	2,08\pm0,91 b	1,11\pm0,16 b	4,87\pm0,59 a
4-etil-guayacol	44,3 \pm 6,35	49,7 \pm 14,82	35,1 \pm 1,45	40,4 \pm 11,43
4-etil-fenol	16,1 \pm 6,50	48,4 \pm 52,14	12,7 \pm 1,34	15,5 \pm 6,11
Σ Etil-fenoles	60,5\pm12,55	98,1\pm66,71	47,8\pm2,29	55,9\pm17,28
4-vinil-guayacol	70,4 \pm 0,70	70,0 \pm 12,49	62,9 \pm 2,69	70,3 \pm 26,65
4-vinil-fenol	196 \pm 57,49	141 \pm 48,57	125 \pm 14,42	135 \pm 19,83
Σ Vinil-fenoles	267\pm58,02	211\pm43,12	188\pm11,75	205\pm40,58
Guayacol	95,9 \pm 1,61 a	68,0 \pm 2,40 bc	48,9 \pm 4,15 c	86,4 \pm 15,07 ab
4-metil-guayacol	9,37 \pm 0,87	10,8 \pm 0,38	11,3 \pm 1,03	11,0 \pm 1,27
Fenol	79,6 \pm 1,81	70,8 \pm 7,39	65,4 \pm 4,30	85,5 \pm 16,52
Eugenol	56,6 \pm 5,78 b	20,4 \pm 2,12 c	9,93 \pm 0,62 c	87,3 \pm 7,83 a
Trans-iseugenol	0,00 \pm 0,00 b	0,00 \pm 0,00 b	0,00 \pm 0,00 b	13,1 \pm 6,26 a
Siringol	136 \pm 10,61 a	111 \pm 15,32 ab	80,1 \pm 12,38 b	136 \pm 8,44 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Las diferencias observadas entre orígenes de roble en vinos con 18 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella fueron muy similares a las apreciadas para los vinos con 12 meses de barrica. Dichas diferencias afectaron a los aldehídos furánicos, excepto el 5-hidroxi-metil-furfural, los aldehídos benzóicos, cis y trans whiskylactona, guayacol, eugenol, trans-iseugenol y siringol (Tabla 43).

La concentración de compuestos volátiles aportados por la madera de roble en los vinos con 24 meses en barrica y 12 meses en botella se muestra en la Tabla 44.

Tabla 44. Compuestos volátiles ($\mu\text{g/l}$) aportados por la madera de roble en vinos con 24 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Furfural	478 \pm 17,14 b	392 \pm 32,03 b	356 \pm 8,00 b	838 \pm 137 a
5-metil-furfural	1238 \pm 47,40 b	1172 \pm 75,05 bc	1058 \pm 49,09 c	1518 \pm 60,11 a
5-hidroximetil-furfural	127 \pm 18,92 ab	89,9 \pm 35,95 b	67,6 \pm 4,76 b	221 \pm 62,77 a
Σ Aldehídos furánicos	1843\pm34,24 b	1654\pm142 bc	1482\pm57,03 c	2577\pm156 a
Vainillina	255 \pm 13,25 a	181 \pm 13,11 c	161 \pm 5,65 c	224 \pm 9,26 b
Siringaldehído	553 \pm 37,83 a	383 \pm 34,09 bc	324 \pm 26,49 c	462 \pm 18,08 b
Σ Aldehídos benzóicos	808\pm47,08 a	564\pm46,89 c	485\pm30,31 c	686\pm23,01 b
Alcohol furfurílico	2904\pm477 a	1728\pm274 b	1061\pm237 b	1228\pm496 b
Trans-whiskylactona	63,1 \pm 6,42 b	119 \pm 40,64 a	5,77 \pm 2,85 c	74,4 \pm 6,43 ab
Cis-whiskylactona	650 \pm 76,82 a	258 \pm 21,84 c	13,9 \pm 1,00 d	474 \pm 60,56 b
Total whiskylactona	713\pm81,16 a	377\pm19,49 c	19,7\pm2,51 d	548\pm54,57 b
Cis/trans whiskylactona	10,3\pm0,91 a	2,16\pm1,23 c	2,41\pm1,29 c	6,38\pm1,40 b
4-etil-guayacol	34,6 \pm 1,60	37,2 \pm 2,58	36,4 \pm 4,53	34,2 \pm 2,63
4-etil-fenol	7,73 \pm 3,00	15,0 \pm 6,95	4,70 \pm 2,78	5,23 \pm 1,59
Σ Etil-fenoles	42,3\pm4,46	52,2\pm8,61	41,1\pm4,45	39,4\pm3,72
4-vinil-guayacol	64,7 \pm 2,63	72,2 \pm 5,33	66,8 \pm 6,34	63,9 \pm 1,71
4-vinil-fenol	172 \pm 43,06	182 \pm 26,21	197 \pm 33,00	172 \pm 61,65
Σ Vinil-fenoles	237\pm41,00	254\pm24,31	264\pm35,00	236\pm59,95
Guayacol	87,8 \pm 8,38 a	66,0 \pm 9,48 b	51,7 \pm 9,77 b	94,4 \pm 4,67 a
4-metil-guayacol	8,93 \pm 1,24 b	9,43 \pm 2,90 b	6,70 \pm 1,49 b	16,4 \pm 1,30 a
Fenol	72,8 \pm 17,20	67,1 \pm 11,84	76,5 \pm 13,92	86,0 \pm 4,97
Eugenol	56,8 \pm 9,15 b	18,6 \pm 2,22 c	11,2 \pm 0,31 c	91,9 \pm 10,17 a
Trans-iso Eugenol	5,43 \pm 3,19 b	2,33 \pm 3,21 b	0,00 \pm 0,00 b	22,9 \pm 5,13 a
Siringol	258 \pm 2,64 a	207 \pm 5,51 b	185 \pm 12,89 b	261 \pm 13,87 a

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Tras 2 años en barrica y 12 meses en botella, se apreciaron diferencias significativas en los mismos parámetros que a los 12 meses en barrica y 12 en botella. Los parámetros que presentaron estas diferencias fueron todos los aldehídos furánicos y benzóicos, alcohol furfurílico, cis y trans whiskylactona, guayacol, 4-metilguayacol, eugenol, trans-iso Eugenol y siringol.

4.2.2.2.- Evolución durante un año de crianza en botella

Una vez revisadas las diferencias entre orígenes de roble para este grupo de compuestos después de un año en botella en cada uno de los momentos de la crianza, se ha estudiado la evolución entre barrica y botella de los principales compuestos volátiles aportados por la madera de roble relacionados con la calidad de los vinos .

En las Figuras 86, 87 y 88 se muestra la evolución de los aldehídos furánicos, **furfural**, **5-metilfurfural** y **5-hidroximetilfurfural** respectivamente, después de un año en botella. Todos ellos disminuyeron su concentración considerablemente en botella con respecto a la crianza en barrica en todos los momentos analizados, siendo este descenso más acusado en los vinos con 6 y 12 meses de crianza en barrica. Los compuestos cuyo contenido disminuyó de forma importante fueron el furfural (Figura 86) y el 5-hidroximetilfurfural (Figura 88), que desapareció prácticamente del vino. Esto podría deberse a que los aldehídos furánicos son compuestos que se forman durante el tostado de la madera, por lo que se ceden al vino durante el contacto con la barrica, y durante la conservación en botella experimentan transformaciones químicas que dan lugar a su degradación. Pérez-Prieto et al. (2003c) observaron lo contrario, es decir, que durante el envejecimiento en botella se producía un aumento en furfural, lo cual justificaron porque en vinos envejecidos dicho compuesto no se origina exclusivamente de la madera, sino que también puede formarse a partir de hexosas y pentosas. Por otra parte, Ortega-Heras et al. (2007) afirmaron que la disminución de furfural y 5-metilfurfural se debe a su degradación a alcohol furfurílico. Prieto et al. (2012) también observaron que el furfural aumentaba en vinos criados en barricas de roble francés y americano, y posteriormente disminuía durante el proceso de envejecimiento en botella.

Figura 86. Evolución del furfural en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella

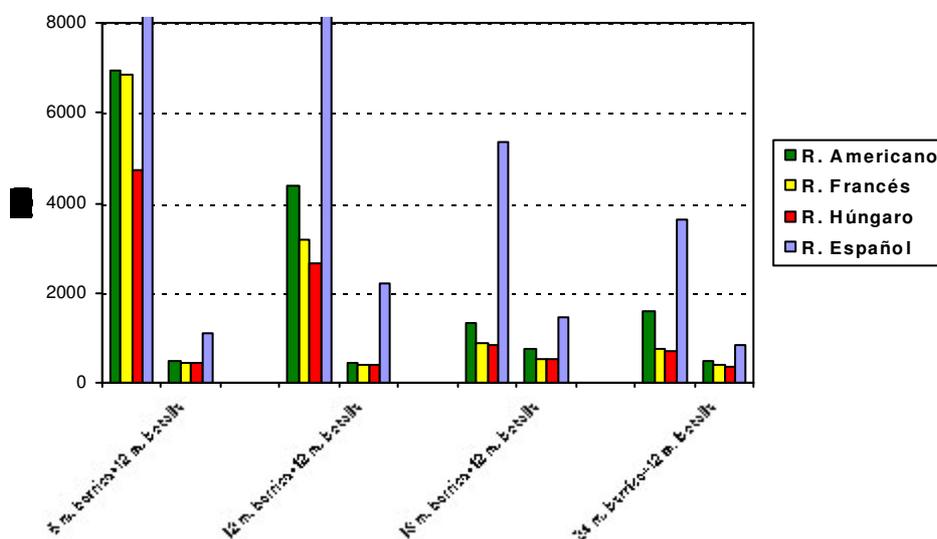


Figura 87. Evolución del 5-metilfurfural en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella

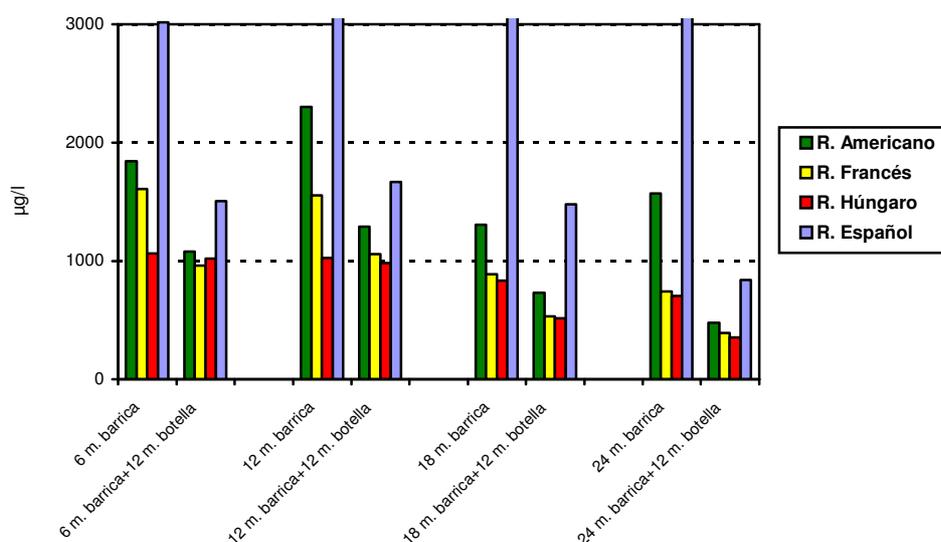
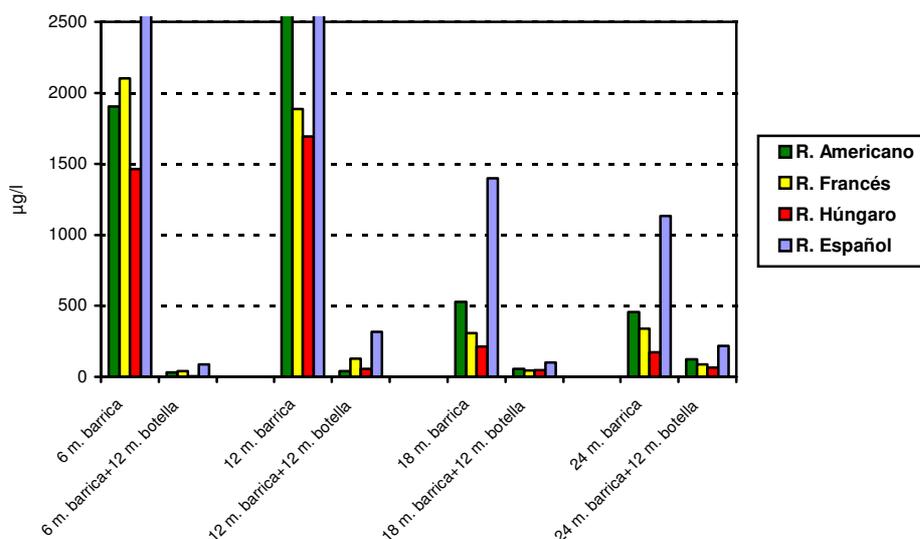


Figura 88. Evolución del 5-hidroximetilfurfural en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella

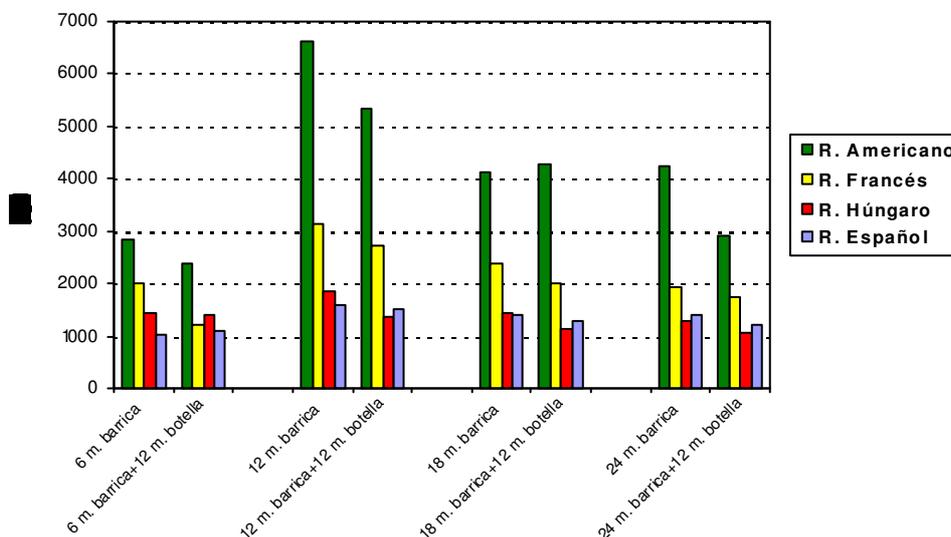


El vino criado en roble español presentó la mayor concentración en aldehídos furánicos tanto en barrica como en botella (Tablas 41, 42, 43 y 44), diferenciándose claramente del resto de orígenes, aunque experimentó el mayor descenso en botella. Fernández de Simón et al. (2006a) observaron en vinos criados durante 21 meses en barrica y 12 meses en botella que el roble americano mostraba concentraciones más elevadas que los europeos de furfural y sus derivados, y que dichos compuestos aumentaban durante el primer año en botella, resultados opuestos a los observados en este trabajo.

Envejecimiento en botella

En la Figura 89 se representa la evolución del contenido en **alcohol furfurílico** de los vinos después de 12 meses de crianza en botella. Este compuesto experimentó un ligero descenso durante el envejecimiento en botella, que fue mayor en los vinos criados en barricas de roble americano con la excepción de 18 meses en barrica, y casi nulo en los vinos en barricas de roble húngaro y español. Después del envejecimiento en botella se obtuvieron las mismas diferencias en función del origen del roble en los vinos con 12, 18 y 24 meses de crianza en barrica (Tablas 42, 43 y 44), siendo claramente superior su contenido en el roble americano. Fernández de Simón et al. (2006) también observaron una disminución de este compuesto como consecuencia de su descomposición química.

Figura 89. Evolución del alcohol furfurílico en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



En las Figuras 90 y 91 se representa la evolución de los aldehídos benzóicos, **vainillina y siringaldehído**, tras 12 meses de envejecimiento reductor en botella. Estos aldehídos disminuyeron en botella con respecto a la barrica en todos los momentos estudiados, reduciéndose su concentración en muchos casos a la mitad. Dichos compuestos, al igual que los aldehídos furánicos, proceden de la madera de roble, y por consiguiente en botella disminuyen, ya que no se produce ningún aporte, y además experimentan diversas reacciones químicas que dan lugar a su transformación en otros compuestos.

Figura 90. Evolución de la vainillina en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella

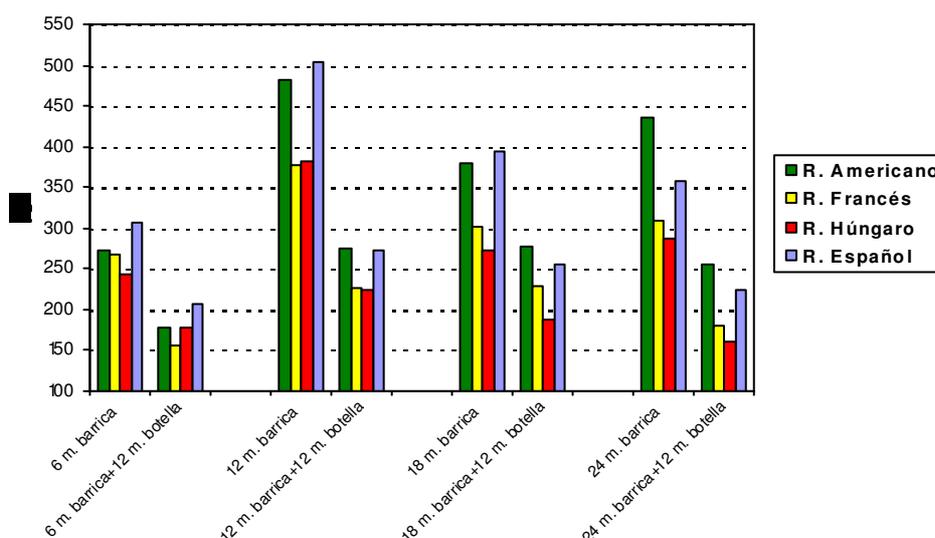
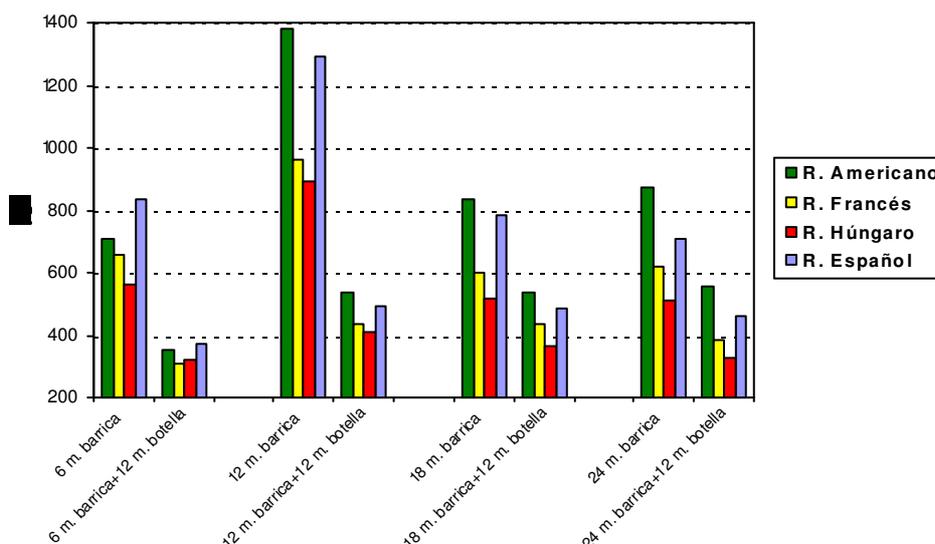


Figura 91. Evolución del siringaldehído en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



Pérez-Prieto et al. (2003c y 2006) coincidieron plenamente con estos resultados, ya que obtuvieron un descenso en botella de vainillina en vinos criados 6 meses en barrica y 12 meses en botella, que justificaban por fenómenos de transformación en otros compuestos. Ortega-Heras et al. (2007) observaron que la disminución en botella se debe a su transformación en ácido vainílico y alcohol vainílico en el caso de la vainillina, y en ácido siringico en el del siringaldehído. Fernández de Simón et al. (2006) también apreciaron una disminución de la concentración de vainillina y siringaldehído durante el segundo año en botella tras 21 meses en barrica.

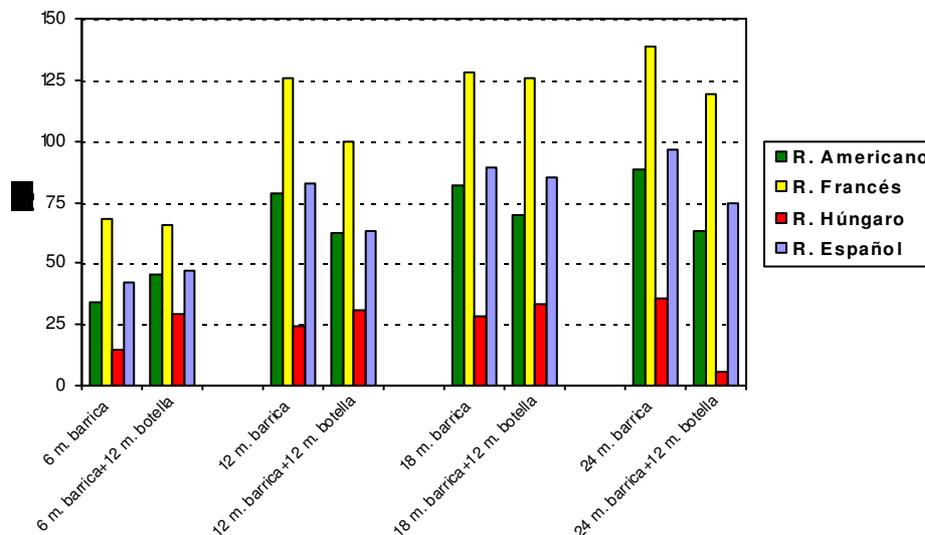
Las diferencias obtenidas en la concentración de estos compuestos en cuanto a la influencia del origen del roble durante la crianza en barrica se mantuvieron también al cabo

Envejecimiento en botella

de un año de envejecimiento en botella. En los vinos con 6 meses en barrica de roble español la concentración de vainillina fue significativamente superior al roble francés (Tabla 41); en los vinos con 12 meses en barrica (Tabla 42) su contenido fue mayor en barricas de roble español y americano, y al aumentar el tiempo en barrica (Tablas 43 y 44) los valores fueron más elevados en los vinos envejecidos en barricas de roble americano y español y menores en el roble húngaro. Las concentraciones de siringaldehído mostraron una tendencia similar a la indicada para la vainillina (Tablas 41, 42, 43 y 44).

A continuación se representa gráficamente la evolución después de 12 meses en botella de la concentración de los isómeros **trans** y **cis** de la **whiskylactona** en los vinos (Figuras 92 y 93).

Figura 92. Evolución de la trans-whiskylactona en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella

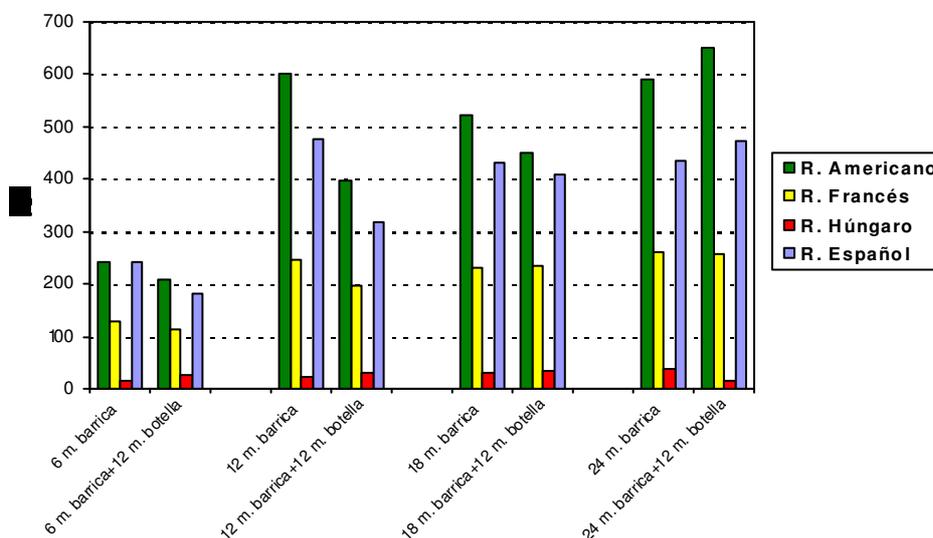


El isómero **trans** de la **whiskylactona** (Figura 92) experimentó en líneas generales un ligero descenso en botella, excepto en el caso de los vinos envejecidos 6 meses en barrica, que mantuvieron o incrementaron su concentración. Las diferencias observadas después de la crianza en barrica atribuibles al origen del roble, se mantuvieron también tras su conservación en botella. Las concentraciones más elevadas correspondieron al roble francés y las más bajas al roble húngaro (Tablas 41, 42, 43 y 44).

La **cis-whiskylactona** (Figura 93) también disminuyó de forma ligera en botella, excepto en los vinos con 24 meses de crianza en barrica. El contenido de este compuesto fue más elevado en vinos criados en roble americano, aunque sin diferencias significativas respecto al roble español hasta los 24 meses de crianza en barrica y un año en botella (Tablas 41, 42, 43 y 44). Los vinos criados en barricas de robles europeos (francés y

húngaro) presentaron los valores más bajos, y apenas se modificaron después de un año de envejecimiento en botella.

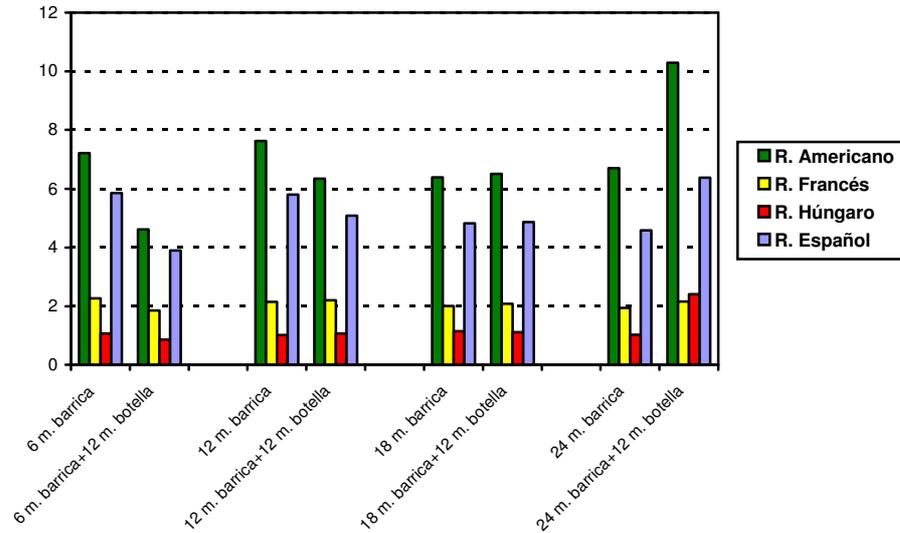
Figura 93. Evolución de la cis-whiskylactona en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



Pérez-Prieto et al. (2006) observaron que la cis de la whiskylactona se mantenía constante en botella, mientras que Ortega-Heras et al. (2007) señalaron su disminución en este envase. Pérez-Prieto et al. (2003c) observaron un aumento en botella de la cis whiskylactona en vinos envejecidos en barricas de roble francés y americano, aunque no del ratio cis/trans-whiskylactona. Esto se justificó por la supuesta formación de whiskylactona a partir de ciertos precursores solubles en el vino que proceden de su anterior estancia en barrica. Observaciones similares acerca de los precursores de la cis-whiskylactona fueron realizadas por Cadahía et al. (2009).

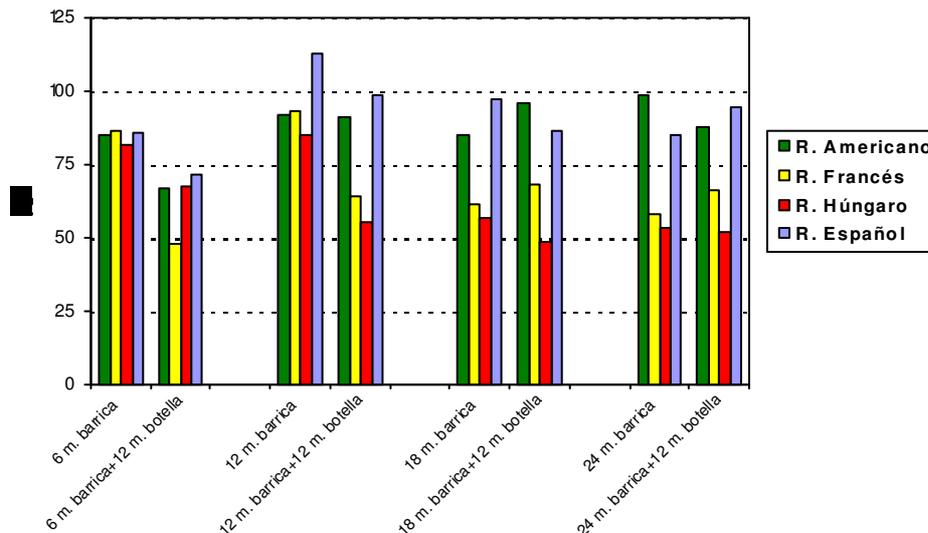
La relación **cis/trans de la whiskylactona** se representa en la Figura 94. En botella se apreció que disminuyó de forma ligera, excepto en los vinos con 18 meses de crianza en barrica que se mantuvo constante, mientras que aumentó en los vinos con 24 meses en barrica. Se observaron las mismas diferencias en todos los momentos, tanto de la crianza en barrica como del envejecimiento en botella. Los vinos criados en roble americano presentaron la relación más elevada, aunque sin diferencias significativas respecto al roble español, hasta los 24 meses de crianza en barrica y un año en botella. Los vinos criados en roble francés y húngaro mostraron los valores más reducidos.

Figura 94. Evolución de la relación cis/trans whisky lactona en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



En las Figuras 95, 96, 97, 98 y 99 se representa la evolución en botella del contenido de los fenoles volátiles más importantes en los vinos: **guayacol**, **4-metilguayacol**, **eugenol**, **siringol** y **4-etilfenol**, respectivamente. Coincidiendo con lo expuesto anteriormente para el resto de compuestos volátiles estudiados, de forma general la concentración de fenoles volátiles también disminuyó ligeramente durante la conservación en botella, debido a las reacciones de degradación y combinación que experimentan.

Figura 95 Evolución del guayacol en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



El contenido en guayacol (Figura 95) se mantuvo más o menos estable en botella y fue superior en los robles americano y español (Tablas 41, 42, 43 y 44). Pérez-Prieto et al. (2003c) tampoco observaron modificaciones en el contenido de guayacol y 4-metilguayacol

durante la estancia del vino en botella. En cuanto a 4-metilguayacol (Figura 96), eugenol (Figura 97) y siringol (Figura 98), disminuyeron en botella, y de forma general también se mantuvieron más elevados en los robles americano y español.

Figura 96. Evolución del 4-metilguayacol en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella

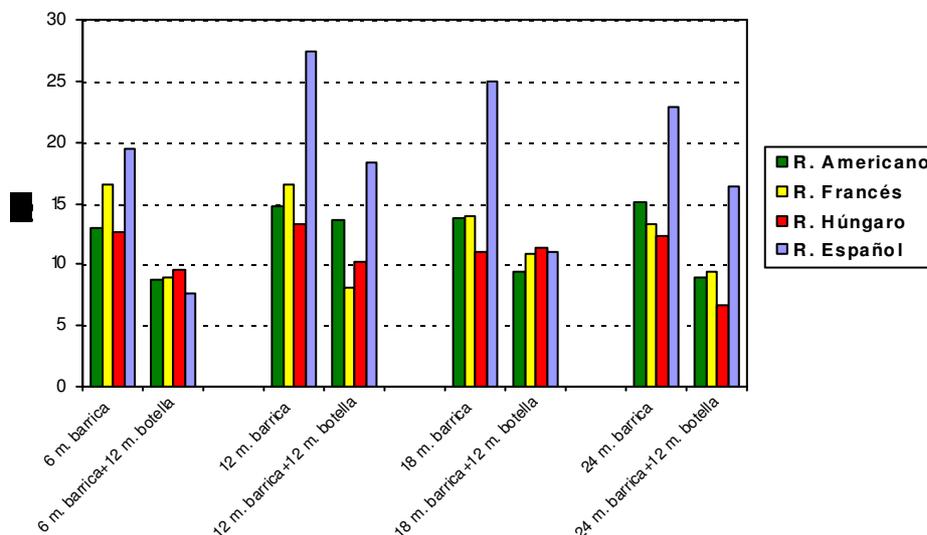
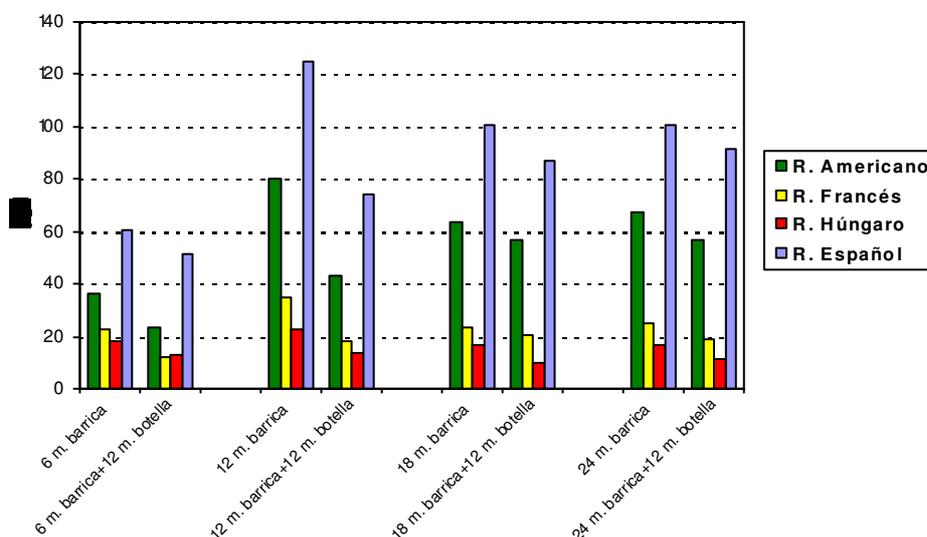
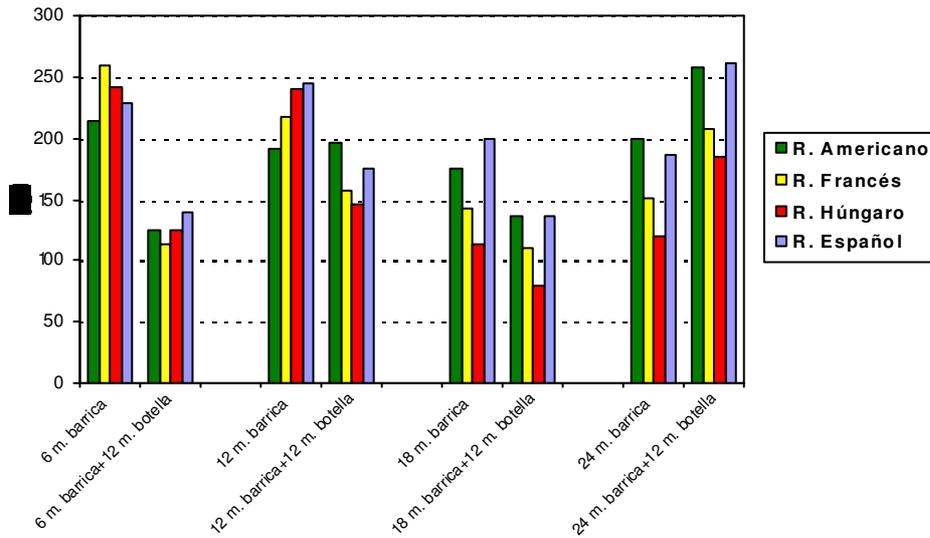


Figura 97. Evolución del eugenol en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



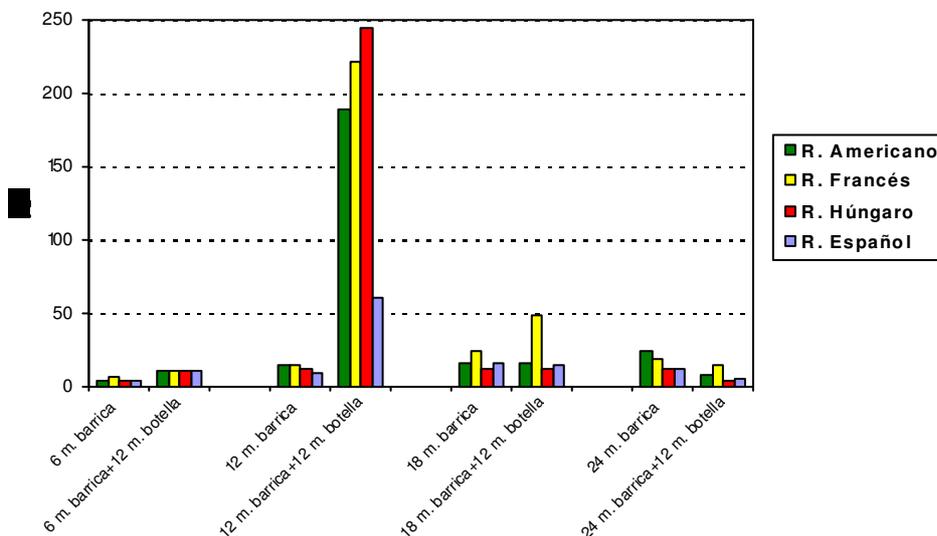
El siringol experimentó una evolución similar a los fenoles volátiles mostrados anteriormente, excepto en los vinos con 24 meses de crianza en barrica, que aumentó ligeramente (Figura 98). Las concentraciones encontradas en los vinos fueron bastante elevadas, aporta notas aromáticas características (humo), pero después del envejecimiento en botella en la mayor parte de los vinos no superó el umbral de percepción (200 µg/l), excepto en los envejecidos en barricas de americano y español con 24 meses de crianza.

Figura 98. Evolución del siringol en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



En el caso del 4-etilfenol su evolución en botella mostró un comportamiento diferente al indicado anteriormente para otros compuestos (Figura 99), aumentando muy débilmente en todos los momentos, excepto en los vinos criados 12 meses en barrica que lo hizo de forma considerable, aunque no superó el umbral de detección olfativa en ningún caso. Este aumento del 4-etilfenol podría justificarse por una posible contaminación durante el proceso de embotellado, ya que este compuesto se forma debido al metabolismo de las levaduras del género *Brettanomyces*. Según Nikfarddjam et al. (2009), en barrica se favorece la producción de estos fenoles porque las levaduras que los generan tienen oxígeno suficiente para su crecimiento. Pérez-Prieto et al. (2003c) también observaron un ligero aumento de 4-etilfenol durante los 6 primeros meses de crianza en botella, afirmando que los microorganismos responsables de la formación de dichos compuestos pueden actuar en condiciones de anaerobiosis, como es el caso de la botella.

Figura 99. Evolución del 4-etilfenol en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



Respecto a la influencia del origen del roble, después de un año en botella se observó un contenido más elevado de algunos fenoles volátiles (guayacol, eugenol y siringol) en los vinos criados en roble americano y español, y más bajo en el roble húngaro (Tablas 41, 42, 43 y 44). Fernández de Simón et al. (2006) observaron una concentración significativamente mayor en roble americano que en los europeos, tanto de eugenol como de guayacol.

4.2.2.3.- Estudio estadístico de los resultados mediante análisis multivariante

Tras observar las diferencias entre orígenes de roble en vinos con un año de envejecimiento en botella y diferentes tiempos de crianza en barrica en cuanto a los compuestos volátiles cedidos por la madera, se realizó un análisis canónico discriminante.

Se obtuvieron 7 funciones discriminantes que explicaron el 100% de la dispersión total. Se representaron gráficamente las dos primeras (Figura 100), que son las que acumularon un porcentaje de varianza más elevado, del 43,2% para la Función canónica 1 y del 30,3% para la Función canónica 2.

La Función canónica 1 estaba relacionada principalmente con los niveles de *eugenol*, *cis-whiskylactona* y la *relación cis/trans whiskylactona*, mientras que la Función canónica 2 se relacionó con el *siringol* y la *cis-whiskylactona*.

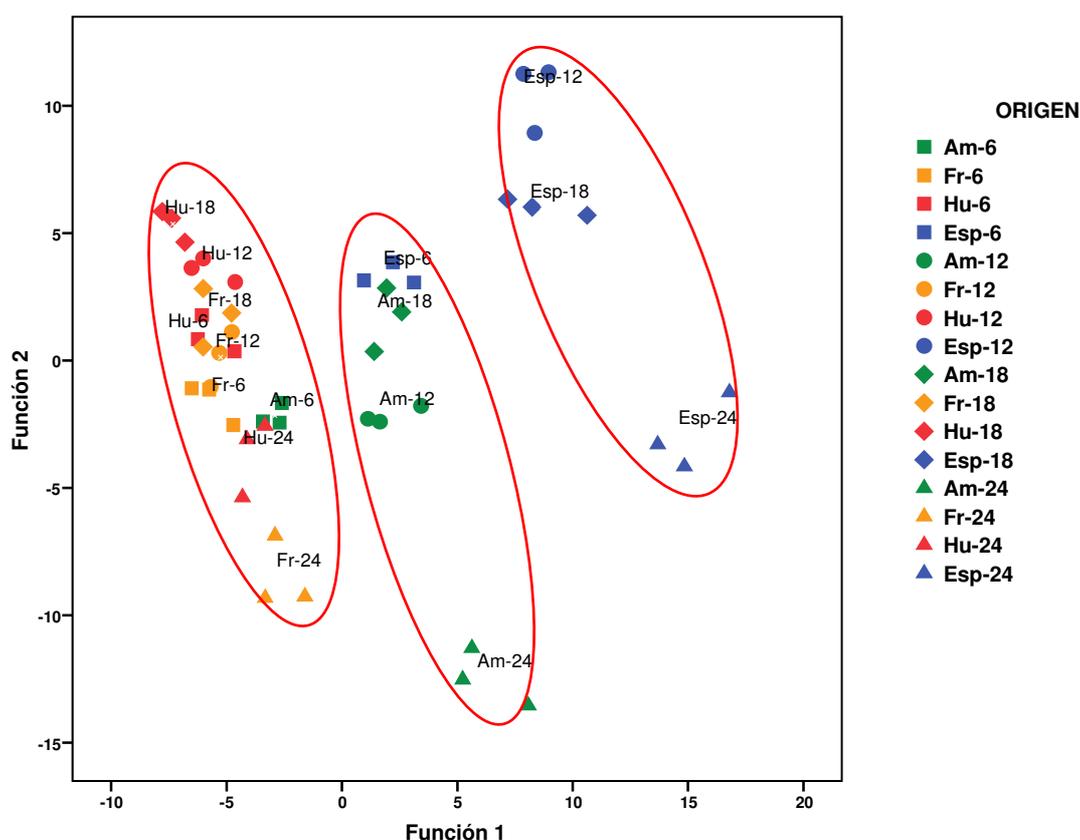
La correlación de puntos mostró un patrón de distribución en el cual se observaron algunos grupos, aunque no totalmente definidos (Figura 100). Según la Función 1, las muestras parecen separarse en tres grupos: roble español, roble americano (y también roble español con 6 meses barrica), y robles francés y húngaro (junto con los vinos criados 6 meses en roble americano). En esta Función 1 el compuesto con mayor peso fue el eugenol, lo que se corresponde con las concentraciones encontradas en los vinos y su distribución espacial. Considerando la Función 2, únicamente se puede observar la tendencia de los vinos con 24 meses de crianza en barrica, excepto en el roble húngaro, a situarse en la parte más negativa del eje, hecho que podría relacionarse con su mayor concentración de siringol. Según la Función 2 los vinos con 24 meses de crianza en roble americano estuvieron más separados del resto, lo que podría justificarse porque la *cis-whiskylactona* fue más elevada y significativamente diferente al resto de orígenes.

Envejecimiento en botella

Después del período de envejecimiento de los vinos en botella disminuyen las posibilidades de discriminación, tanto por el tiempo de envejecimiento en barrica como por el origen del roble.

Como resumen de este grupo de compuestos, se puede concluir que en botella continuó la misma dinámica ya observada en barrica, siendo la concentración de eugenol, whiskylactona, especialmente su isómero cis, y la relación cis/trans, los parámetros más influyentes en la diferenciación observada entre vinos de distintos orígenes de roble.

Figura 100. Análisis canónico discriminante de los compuestos volátiles de los vinos envejecidos en barrica y después de un año de crianza en botella



Porcentaje de Varianza explicada 73,5% (Función 1: 43,2 y Función 2: 30,3). Autovalores para Función 1 y Función 2: 62,46 y 43,77 y Correlación Canónica: 0,992 y 0,989, respectivamente.

4.2.3.- POLIFENOLES DE BAJO PESO MOLECULAR

4.2.3.1.- Influencia del origen de la madera de roble y evolución en botella

A continuación, se expone el contenido en polifenoles de bajo peso molecular de los vinos envejecidos durante 6 meses en barrica y 12 meses en botella (Tabla 45), durante 12 meses en barrica y 12 meses en botella (Tabla 46), durante 18 meses en barrica y 12 meses en botella (Tabla 47) y durante 24 meses en barrica y 12 meses en botella (Tabla 48).

Tabla 45. Polifenoles de bajo peso molecular (ppm) en vinos con 6 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Ácido gálico	47,7 \pm 0,83 b	48,8 \pm 1,09 b	49,67 \pm 1,94 b	54,7 \pm 1,02 a
Ácido protocatéquico	2,67 \pm 0,09 b	2,64 \pm 0,14 b	2,66 \pm 0,05 b	3,15 \pm 0,26 a
Ácido p-hidroxibenzóico	0,82 \pm 0,58	0,82 \pm 0,05	0,78 \pm 0,05	0,75 \pm 0,02
Ácido vainílico	1,12 \pm 0,09	1,16 \pm 0,06	1,06 \pm 0,06	1,19 \pm 0,09
Ácido siríngico	2,94 \pm 0,23	2,89 \pm 0,07	3,04 \pm 0,02	3,03 \pm 0,10
Σ Ácidos benzóicos	55,3\pm1,18 b	56,3\pm1,26 b	57,2\pm2,00 b	62,8\pm1,07 a
Ácido caféico	1,72 \pm 0,05 ab	1,65 \pm 0,01 b	1,74 \pm 0,02 a	1,71 \pm 0,01 ab
Ácido ferúlico	0,36 \pm 0,01	0,36 \pm 0,01	0,36 \pm 0,02	0,36 \pm 0,01
Ácido cis-cumárico	3,38 \pm 0,10	3,42 \pm 0,05	3,40 \pm 0,15	3,42 \pm 0,04
Ácido trans-cumárico	1,16 \pm 0,06	1,23 \pm 0,02	1,22 \pm 0,02	1,28 \pm 0,08
Ácido caftárico	23,7 \pm 0,41	24,5 \pm 0,38	23,9 \pm 0,18	24,4 \pm 0,32
Ácido feftárico	0,47 \pm 0,01	0,46 \pm 0,01	0,46 \pm 0,01	0,47 \pm 0,02
Ácido cis-cutárico	3,63 \pm 0,12	3,68 \pm 0,19	3,58 \pm 0,15	3,63 \pm 0,04
Ácido trans-cutárico	11,97 \pm 0,33 b	12,6 \pm 0,14 a	12,3 \pm 0,11 ab	12,3 \pm 0,14 ab
Σ Ácidos cinámicos	46,41\pm0,97	47,8\pm0,74	46,9\pm0,24	47,5\pm0,41
Ácido elágico	2,12 \pm 0,07 b	2,68 \pm 0,21 a	2,67 \pm 0,09 a	2,88 \pm 0,09 a
Catequina	20,8 \pm 0,16 a	20,5 \pm 0,14 a	20,1 \pm 1,12 ab	18,5 \pm 0,66 b
Epicatequina	16,8 \pm 0,66	16,5 \pm 0,37	17,2 \pm 0,25	16,2 \pm 0,72
Rutina	4,62 \pm 0,24	4,76 \pm 0,23	4,81 \pm 0,04	4,59 \pm 0,09
Quercetina	6,41 \pm 0,20	6,39 \pm 0,32	6,69 \pm 0,08	6,27 \pm 0,06
Gluc. trans-resverastrol	1,63 \pm 0,03	1,78 \pm 0,12	1,82 \pm 0,24	1,54 \pm 0,04
trans-resveratrol	0,88 \pm 0,03	0,88 \pm 0,01	0,86 \pm 0,01	0,86 \pm 0,02

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Después de 6 meses en barrica y 12 meses en botella (Tabla 45), las diferencias relacionadas con el origen del roble fueron menores que en el momento del embotellado. Se

Envejecimiento en botella

observaron diferencias significativas en el contenido de numerosos ácidos fenólicos (gálico, protocatéquico, caféico, cutárico trans y elágico) y flavonoides (catequina).

Tabla 46. Polifenoles de bajo peso molecular (ppm) en vinos con 12 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Ácido gálico	50,2 \pm 0,56 b	52,6 \pm 0,33 b	53,7 \pm 1,50 b	63,021 \pm 3,006 a
Ácido protocatéquico	2,79 \pm 0,80	2,59 \pm 0,10	2,47 \pm 0,10	3,06 \pm 0,51
Ácido p-hidroxibenzóico	0,80 \pm 0,04 ab	0,82 \pm 0,02 ab	0,77 \pm 0,01 b	0,84 \pm 0,01 a
Ácido vainílico	1,10 \pm 0,03 b	1,08 \pm 0,04 b	1,11 \pm 0,04 b	1,21 \pm 0,04 a
Ácido siríngico	3,11 \pm 0,19	3,02 \pm 0,05	2,80 \pm 0,18	3,06 \pm 0,02
Σ Ácidos benzóicos	58,0\pm0,54 b	60,1\pm0,38 b	60,8\pm1,74 b	71,2\pm3,29 a
Ácido caféico	1,75 \pm 0,03	1,68 \pm 0,04	1,66 \pm 0,06	1,70 \pm 0,04
Ácido ferúlico	0,31 \pm 0,03	0,29 \pm 0,01	0,30 \pm 0,03	0,35 \pm 0,01
Ácido cis-cumárico	3,52 \pm 0,06	3,56 \pm 0,06	3,44 \pm 0,19	3,50 \pm 0,02
Ácido trans-cumárico	0,93 \pm 0,20	0,94 \pm 0,07	0,95 \pm 0,22	1,26 \pm 0,08
Ácido caftárico	24,4 \pm 0,36	24,4 \pm 0,40	23,8 \pm 0,94	22,3 \pm 3,74
Ácido feftárico	0,46 \pm 0,01	0,46 \pm 0,03	0,44 \pm 0,02	0,49 \pm 0,03
Ácido cis-cutárico	3,48 \pm 0,08 b	3,57 \pm 0,09 ab	3,54 \pm 0,04 ab	3,69 \pm 0,03 a
Ácido transcutárico	12,6 \pm 0,18	12,6 \pm 0,12	12,4 \pm 0,48	12,6 \pm 0,07
Σ Ácidos cinámicos	47,4\pm0,60	47,6\pm0,64	46,5\pm1,44	45,9\pm3,83
Ácido elágico	2,88 \pm 0,04 b	3,45 \pm 0,23 a	3,51 \pm 0,13 a	3,15 \pm 0,19 ab
Catequina	16,24 \pm 0,49 b	16,8 \pm 0,25 ab	17,8 \pm 0,09 a	17,4 \pm 0,56 a
Epicatequina	15,0 \pm 0,38	14,8 \pm 0,27	15,1 \pm 0,25	14,5 \pm 0,36
Rutina	3,23 \pm 0,14	3,26 \pm 0,15	2,88 \pm 0,36	3,18 \pm 0,16
Quercetina	5,57 \pm 0,08	5,77 \pm 0,08	5,44 \pm 0,35	5,24 \pm 0,27
Gluc. trans-resverastrol	1,51 \pm 0,04 b	1,46 \pm 0,04 b	1,69 \pm 0,01 a	1,53 \pm 0,12 ab
trans-resveratrol	0,85 \pm 0,01	0,86 \pm 0,01	0,84 \pm 0,02	0,83 \pm 0,03

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Los vinos con 12 meses en barrica y 12 en botella (Tabla 46) presentaron diferencias significativas en relación al origen del roble en el contenido de ácidos fenólicos (gálico, p-hidroxibenzóico, vainílico, benzóicos totales, cis-cutárico y elágico), flavonoides (catequina) y estilbenos (glucósido de trans-resveratrol).

Tabla 47. Polifenoles de bajo peso molecular (ppm) en vinos con 18 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Ácido gálico	53,4 \pm 1,12 c	56,7 \pm 0,40 bc	58,65 \pm 1,06 b	69,6 \pm 2,89 a
Ácido protocatéuico	2,98 \pm 0,11 b	2,91 \pm 0,28 b	2,66 \pm 0,03 b	3,56 \pm 0,19 a
Ácido p-hidroxibenzóico	0,91 \pm 0,01	0,94 \pm 0,05	0,88 \pm 0,03	0,87 \pm 0,05
Ácido vainílico	1,18 \pm 0,01 c	1,30 \pm 0,05 bc	1,31 \pm 0,087 b	1,61 \pm 0,02 a
Ácido siríngico	3,45 \pm 0,12	3,36 \pm 0,05	3,29 \pm 0,12	3,47 \pm 0,22
Σ Ácidos benzóicos	61,9\pm1,27 c	65,2\pm0,28bc	66,8\pm0,81 b	79,1\pm2,83 a
Ácido caféico	1,73 \pm 0,02	1,83 \pm 0,04	1,76 \pm 0,03	1,77 \pm 0,05
Ácido ferúlico	0,39 \pm 0,03	0,37 \pm 0,02	0,39 \pm 0,01	0,37 \pm 0,01
Ácido cis-cumárico	3,58 \pm 0,12	3,72 \pm 0,04	3,61 \pm 0,08	3,73 \pm 0,05
Ácido trans-cumárico	1,25 \pm 0,02 c	1,31 \pm 0,04 bc	1,34 \pm 0,03 ab	1,42 \pm 0,05 a
Ácido caftárico	24,5 \pm 1,00	25,3 \pm 0,25	25,3 \pm 0,36	25,6 \pm 0,22
Ácido feftárico	0,48 \pm 0,02	0,49 \pm 0,01	0,46 \pm 0,01	0,50 \pm 0,03
Ácido cis-cutárico	3,71 \pm 0,23	3,77 \pm 0,06	3,75 \pm 0,08	3,74 \pm 0,15
Ácido trans-cutárico	12,8 \pm 0,50	13,3 \pm 0,09	13,3 \pm 0,21	13,3 \pm 0,13
Σ Ácidos cinámicos	48,4\pm1,90	50,1\pm0,41	49,9\pm0,74	50,4\pm0,50
Ácido elágico	3,33 \pm 0,11 c	3,82 \pm 0,20 b	4,30 \pm 0,08 a	4,12 \pm 0,22 ab
Catequina	16,49 \pm 0,23 b	18,8 \pm 0,64 a	18,97 \pm 0,68 a	17,9 \pm 1,22 ab
Epicatequina	13,9 \pm 0,50 b	15,0 \pm 0,37 ab	16,2 \pm 0,80 a	15,35 \pm 0,46 a
Rutina	2,59 \pm 0,12	2,68 \pm 0,12	2,72 \pm 0,19	2,92 \pm 0,17
Quercetina	5,64 \pm 0,05 b	5,85 \pm 0,08 ab	5,96 \pm 0,17 a	5,61 \pm 0,09 b
Gluc. trans-resverastrol	1,44 \pm 0,09	1,57 \pm 0,09	1,54 \pm 0,05	1,41 \pm 0,07
trans-resveratrol	0,91 \pm 0,01 b	0,94 \pm 0,03 ab	0,98 \pm 0,01 a	0,94 \pm 0,02 ab

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Si observamos la Tabla 47, tras 18 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella se apreciaron diferencias significativas relacionadas con el origen del roble en diferentes ácidos fenólicos (gálico, protocatéuico, vainílico, benzóicos totales, trans-cumárico y elágico), flavonoides (catequina, epicatequina y quercetina) y estilbenos (trans-resveratrol).

Envejecimiento en botella

Tabla 48. Polifenoles de bajo peso molecular (ppm) en vinos con 24 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Media \pm desviación estándar, n=3)

Parámetros	Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Ácido gálico	58,1 \pm 0,45 c	61,2 \pm 1,07 bc	64,7 \pm 1,04 b	75,1 \pm 4,14 a
Ácido protocatéquico	3,27 \pm 0,08 a	3,14 \pm 0,08 a	2,86 \pm 0,03 b	3,20 \pm 0,08 a
Ácido p-hidroxibenzóico	0,99 \pm 0,00 a	0,88 \pm 0,02 b	0,86 \pm 0,03 b	0,85 \pm 0,05 b
Ácido vainílico	1,29 \pm 0,07 b	1,30 \pm 0,02 b	1,20 \pm 0,03 b	1,48 \pm 0,07 a
Ácido siríngico	3,62 \pm 0,07	3,54 \pm 0,04	3,52 \pm 0,10	3,66 \pm 0,16
Σ Ácidos benzóicos	67,3\pm0,45 b	70,1\pm1,07 b	73,1\pm1,00 b	84,3\pm4,27 a
Ácido caféico	1,94 \pm 0,03 a	1,93 \pm 0,03 ab	1,88 \pm 0,01 ab	1,85 \pm 0,04 b
Ácido ferúlico	0,35 \pm 0,02	0,37 \pm 0,01	0,35 \pm 0,01	0,36 \pm 0,01
Ácido cis-cumárico	3,75 \pm 0,09	3,85 \pm 0,06	3,80 \pm 0,05	3,78 \pm 0,05
Ácido trans-cumárico	1,31 \pm 0,05	1,32 \pm 0,05	1,39 \pm 0,04	1,45 \pm 0,12
Ácido caftárico	25,9 \pm 0,20	25,9 \pm 0,17	25,8 \pm 0,15	25,8 \pm 0,10
Ácido feftárico	0,48 \pm 0,03	0,47 \pm 0,02	0,46 \pm 0,02	0,48 \pm 0,02
Ácido cis-cutárico	3,76 \pm 0,09	3,86 \pm 0,08	3,80 \pm 0,08	3,76 \pm 0,07
Ácido trans-cutárico	13,7 \pm 0,11	14,0 \pm 0,04	13,9 \pm 0,14	13,8 \pm 0,12
Σ Ácidos cinámicos	51,2\pm0,53	51,7\pm0,39	51,3\pm0,33	51,3\pm0,23
Ácido elágico	3,95 \pm 0,27 b	4,43 \pm 0,36 ab	4,58 \pm 0,22 ab	4,90 \pm 0,47 a
Catequina	16,7 \pm 0,54	16,7 \pm 0,49	17,5 \pm 0,43	17,7 \pm 0,90
Epicatequina	15,83 \pm 0,63	15,6 \pm 0,56	16,0 \pm 0,63	15,5 \pm 0,25
Rutina	2,14 \pm 0,10 b	2,24 \pm 0,12 ab	2,18 \pm 0,06 b	2,45 \pm 0,13 a
Quercetina	5,03 \pm 0,24	5,41 \pm 0,14	5,28 \pm 0,31	4,88 \pm 0,09
Gluc. trans-resverastrol	1,61 \pm 0,05	1,51 \pm 0,02	1,49 \pm 0,02	1,47 \pm 0,13
trans-resveratrol	0,97 \pm 0,01 ab	0,99 \pm 0,02 a	0,96 \pm 0,01 b	0,98 \pm 0,01 ab

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Los compuestos que presentaron diferencias entre orígenes de roble a los 24 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Tabla 48) fueron todos los ácidos benzóicos, excepto el siríngico, los ácidos caféico y elágico, la rutina y el trans-resveratrol.

4.2.3.2.- Evolución durante un año de crianza en botella

En este apartado se ha analizado la evolución de este grupo de compuestos en los vinos después de 12 meses de envejecimiento en botella teniendo en cuenta los distintos orígenes de roble estudiados y los tiempos de crianza en barrica considerados.

En las Figuras 101, 102, 103 y 104 se representa gráficamente la evolución de los **ácidos gálico, protocatéquico, siríngico y vainílico** analizados en los vinos con diferentes tiempos de crianza en barrica y botella. No se incluye la figura correspondiente al ácido p-hidroxibenzóico porque su evolución fue idéntica a la observada para el ácido siríngico.

Figura 101. Evolución del ácido gálico en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella

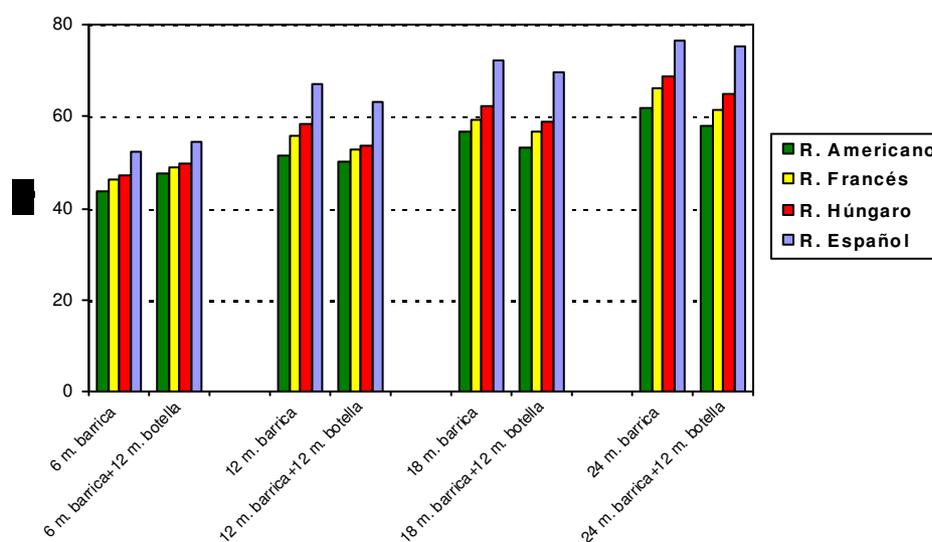
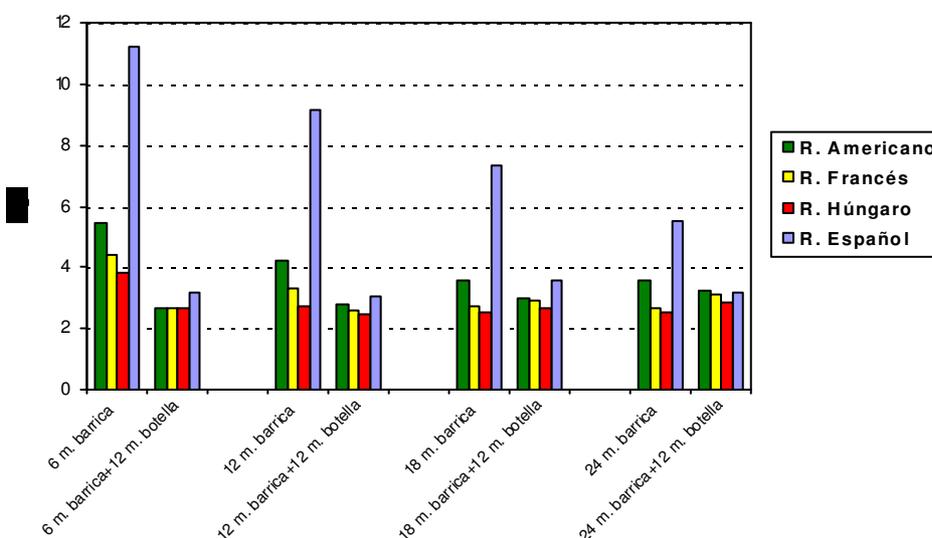


Figura 102. Evolución del ácido protocatéquico en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



Durante el período de conservación de los vinos en botella se produjo un descenso en el contenido de ácido protocatéquico, muy acusado en los vinos criados en roble español, (Figura 102); observándose un descenso más ligero en el caso del ácido vainílico (Figura 104). Por el contrario, la concentración de ácido siríngico (Figura 103) se incrementó muy ligeramente y el ácido gálico (Figura 101) se mantuvo prácticamente estable. Por ello, el

Envejecimiento en botella

contenido total de ácidos benzóicos apenas varió durante un año de envejecimiento en botella, y fue superior en todos los tiempos de crianza estudiados en los vinos criados en roble español, siendo pocas las diferencias entre los otros orígenes del roble (Tablas 45, 46, 47 y 48).

Figura 103. Evolución del ácido siríngico en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella

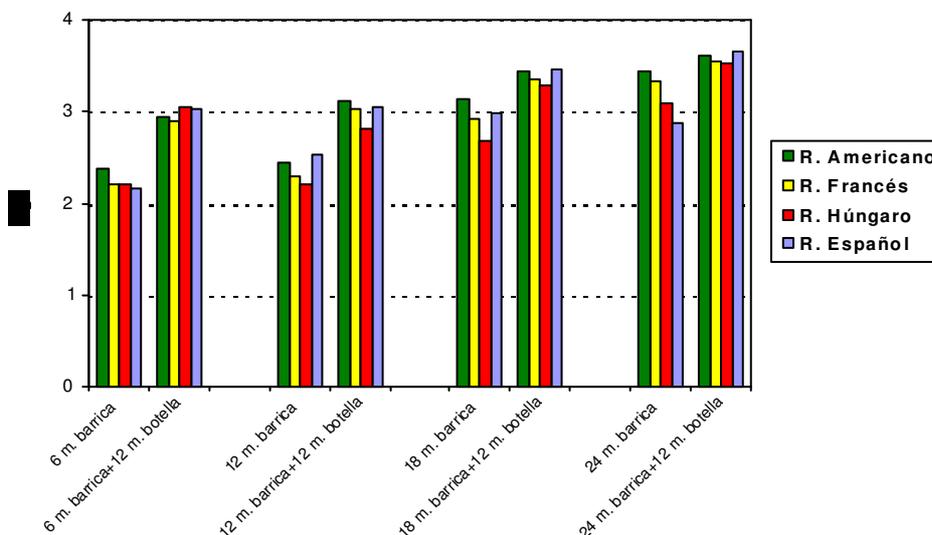
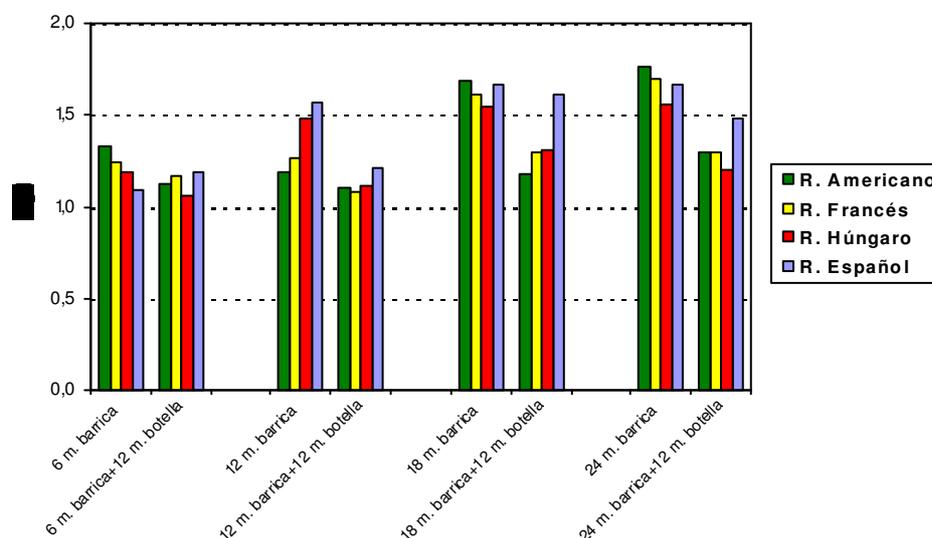


Figura 104. Evolución del ácido vainílico en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



El ácido gálico, tal como se indicó en el apartado correspondiente a la crianza en barrica, continuó siendo el ácido benzóico mayoritario después de un año en botella, e igualmente se mantuvieron las diferencias en su concentración en función del origen del roble, ya que apenas se modificó en botella. Monagas et al. (2005) observaron un aumento de este ácido fenólico en vinos envejecidos en botella que no habían estado en contacto con

la barrica, ya que según estos autores, el ácido gálico procede de las semillas de *Vitis Vinífera* y se extrae durante la maceración y fermentación del vino. Pérez-Magariño y González-San José (2005) justificaron la disminución del ácido gálico en botella por la elevada reactividad que posee este ácido, que le permite transformarse en otros derivados. Hernández et al. (2006 y 2007) también apreciaron un descenso de ácido gálico en vinos envejecidos 21 meses en barricas de roble francés y español y posteriormente 1 y 2 años en botella.

Cadahía et al. (2009) afirmaron que el descenso de la concentración de algunos ácidos benzóicos puede deberse a que están implicados en reacciones de degradación y polimerización, y además ya no existe aporte de estos compuestos en botella, mientras que su incremento se podría justificar por la transformación en ácidos de los aldehídos correspondientes.

Como ejemplo de la evolución de los ácidos cinámicos en botella, en las Figuras 105 y 106 se representa la evolución del contenido de uno de los ácidos cinámicos más importantes (**caféico**) y su éster tartárico (**caftárico**) respectivamente, en los vinos tras 12 meses de envejecimiento en botella.

Los ácidos cinámicos son compuestos que no proceden de la madera de roble, lo que podría explicar las escasas diferencias encontradas en relación al origen del roble de las barricas en las que se efectuó el envejecimiento de los vinos (Tablas 45, 46, 47 y 48). La mayor parte de estos ácidos (caféico, trans-cumárico, caftárico y trans-cutárico) apenas se modificaron durante la conservación de los vinos durante un año en botella. Numerosos autores (García-Falcón et al., 2007; Gómez-Plaza et al., 2000; Guadalupe y Ayestarán, 2008; Monagas et al., 2005; Pérez-Magariño y González-San José, 2005; Puértolas et al., 2010) observaron un descenso de los ésteres tartáricos de los ácidos cinámicos en los vinos conservados en botella. Esta disminución podría deberse a varios factores, como la hidrólisis de dichos ésteres (caftárico y cutárico) en sus formas libres (caféico y cumárico) por la presencia de enzimas con actividad esterasa, la formación de copigmentos con las antocianidinas y la hidrólisis de las antocianinas p-cumaroil-acetiladas. El descenso de los ésteres tartáricos provoca un aumento de los ácidos hidróxicinámicos de los que proceden.

Figura 105. Evolución del ácido caféico en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella

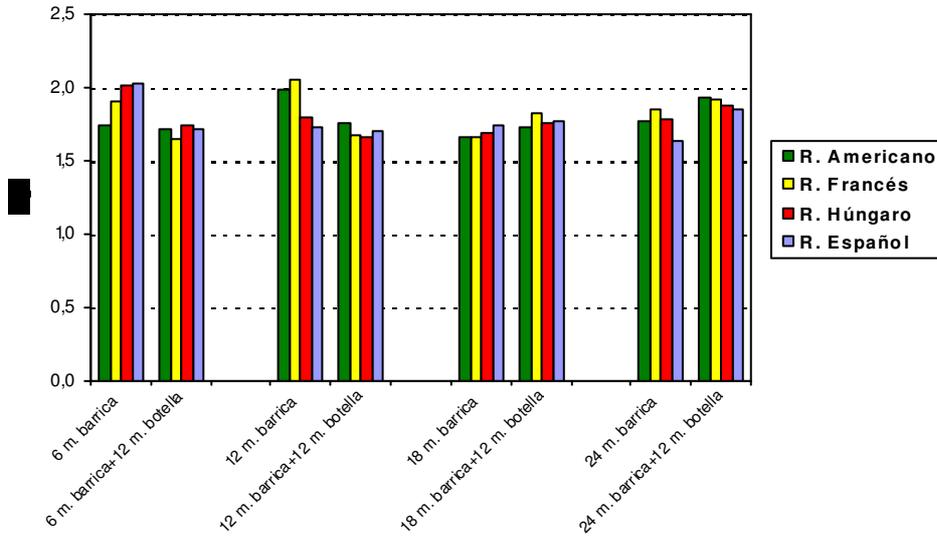
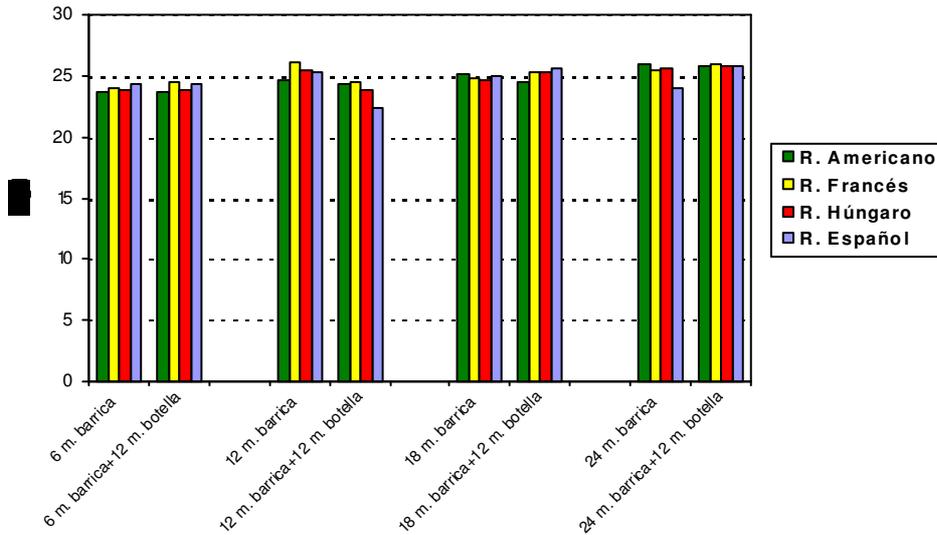


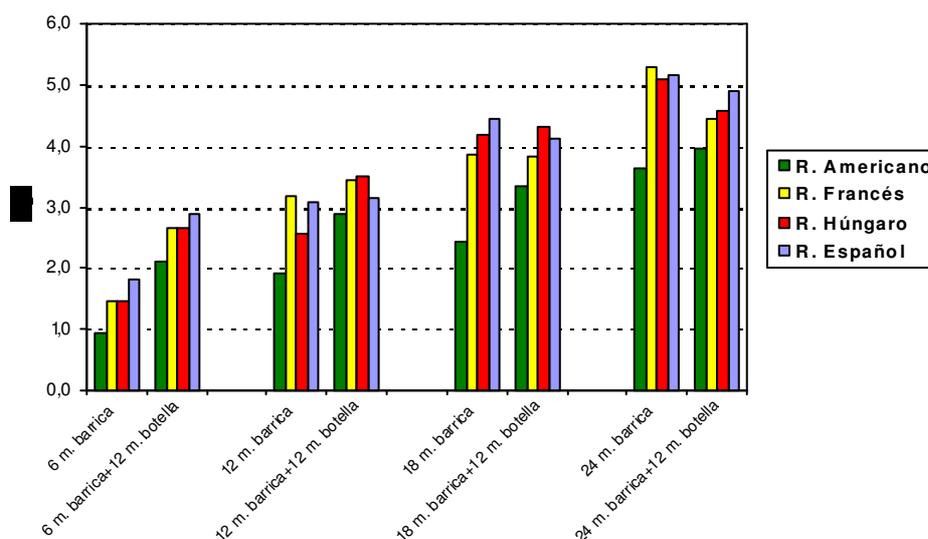
Figura 106. Evolución del ácido caftarico en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



En la Figura 107 se representa la evolución del contenido en **ácido elágico** de los vinos con diferentes tiempos de crianza en barrica después de un año de envejecimiento reductor en botella. Como se puede apreciar, se produjo un incremento en este compuesto en el caso de los vinos con un tiempo reducido de crianza en barrica (6 y 12 meses), mientras que cuando dicho período aumentó su concentración se mantuvo estable ó descendió en botella. Hernández et al. (2006 y 2007) también observaron un aumento de ácido elágico en botella en los vinos que habían permanecido 21 meses en barrica, excepto en roble español *Quercus petraea* y en roble americano, en los que descendió. Estos

autores llegaron a la conclusión que el aumento de ácido elágico podría estar relacionado con los elagitaninos presentes en cada tipo de madera. En cuanto a las diferencias entre orígenes del roble, se puede apreciar que en todos los momentos de la crianza en barrica, el vino envejecido en roble americano presentó la concentración más baja en ácido elágico y fue significativamente diferente al resto (Tablas 45, 46, 47 y 48), al igual que lo que sucedió en los vinos sin envejecer en botella.

Figura 107. Evolución del ácido elágico en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



A continuación, en las Figuras 108 y 109 se representa gráficamente la evolución durante 12 meses en botella de los flavanoles analizados, **catequina y epicatequina**, en los vinos con diferentes tiempos de crianza en barrica.

Figura 108. Evolución de la catequina en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella

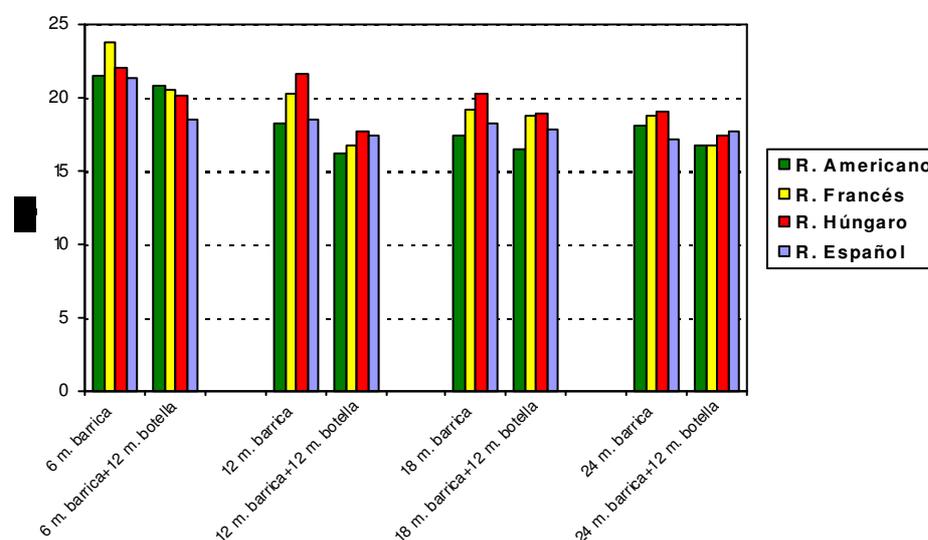
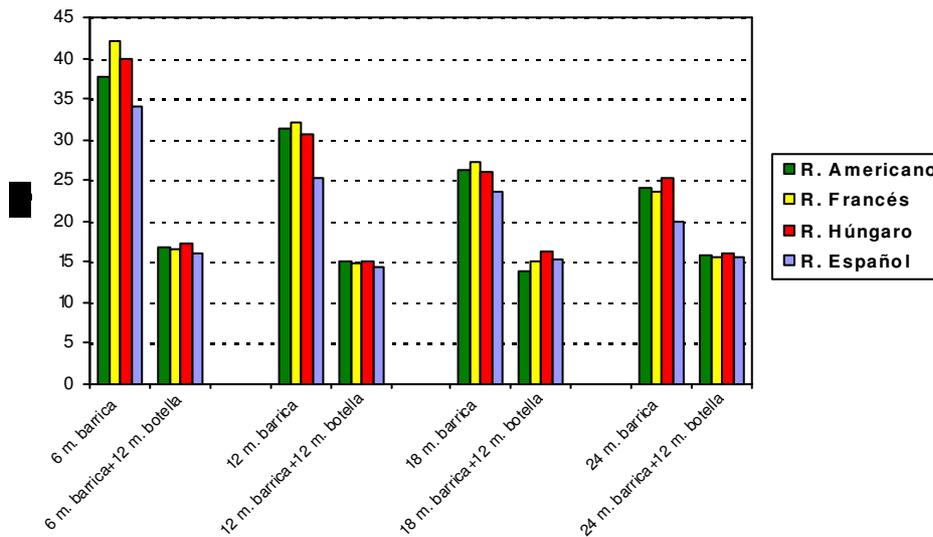


Figura 109. Evolución de la epicatequina en vinos envejecidos en barrica después de un año de crianza en botella



El contenido en catequina (Figura 108) experimentó un ligero descenso durante el envejecimiento en botella, que fue menos acusado al aumentar el tiempo de crianza en barrica, probablemente debido a la mayor estabilidad polifenólica alcanzada por los vinos en ese momento. En el caso de la epicatequina (Figura 109), se observó una disminución notable en la botella, sobre todo en vinos con un período corto de crianza en barrica. Las pequeñas diferencias observadas para estos compuestos relacionadas con el origen del roble desaparecieron durante la estancia de los vinos en botella.

Numerosos autores (Cadahía y Fernández de Simón, 2004; Cadahía et al., 2008; Fernández de Simón et al., 2003b; Gómez-Plaza et al., 2000; Guadalupe y Ayestarán, 2008; Hernández et al., 2006 y 2007; Monagas et al., 2005; Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2004; Puértolas et al., 2010) también observaron una disminución de catequina y epicatequina durante la estancia del vino en botella. Este descenso se justificó por la implicación de estos flavanoles en procesos oxidativos y reacciones de polimerización y condensación con otros compuestos, además pueden actuar como copigmentos en la estabilización de color de los antocianos contribuyendo a la disminución de la astringencia de los vinos.

En las Figuras 110 y 111 se representa la evolución del contenido en flavonoles, **rutina y quercetina**, de los vinos tras diferentes tiempos de crianza en barrica y 12 meses en botella. Ambos flavonoles experimentaron un comportamiento diferente, mientras que la rutina disminuyó respecto a la barrica, especialmente en los vinos con menor tiempo de crianza (Figura 110), la quercetina aumentó en todos los casos (Figura 111).

Figura 110. Evolución de la rutina después de un año de crianza en botella

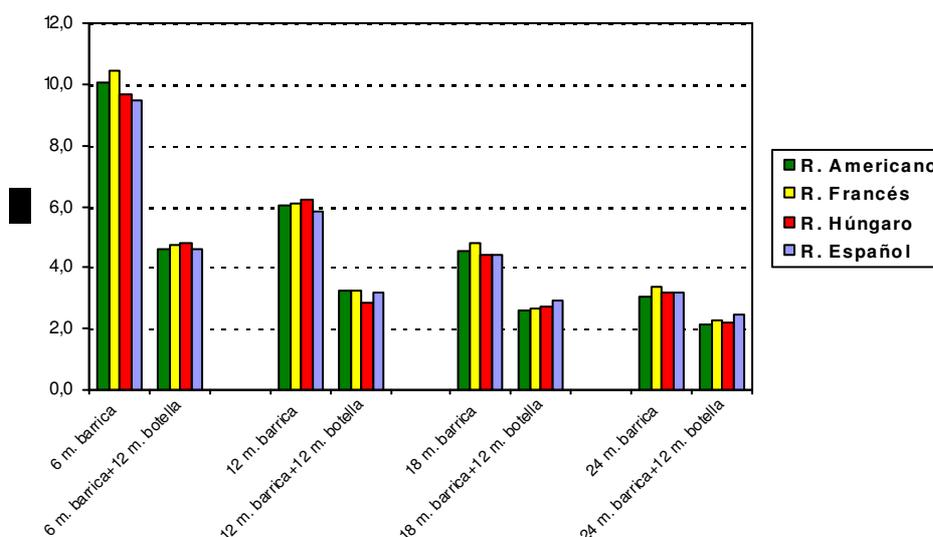
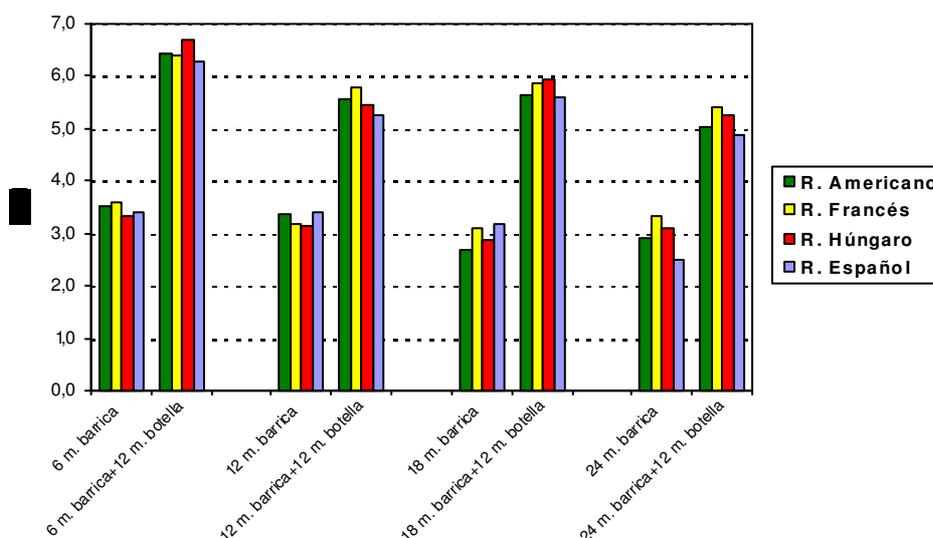


Figura 111. Evolución de la quercetina después de un año de crianza en botella



Monagas et al. (2005) también observaron un aumento de quercetina durante los primeros meses de envejecimiento en botella. Puértolas et al. (2010) por el contrario, observaron un descenso en botella de la quercetina, afirmando que este compuesto juega un papel importante en la estabilización del color del vino, ya que participa en reacciones de copigmentación con las antocianinas. En estos compuestos no se apreciaron diferencias significativas entre orígenes de roble, excepto en los vinos con 24 meses en barrica en el caso de la rutina, que fueron mínimas y su concentración muy similar (Tablas 45, 46, 47 y 48).

En las Figuras 112 y 113 se representa gráficamente la evolución después de 12 meses en botella de los estilbenos analizados en los vinos con diferentes tiempos de crianza

Envejecimiento en botella

en barrica. Durante la conservación en botella se produjo una ligera disminución de la concentración de glucósido de trans-resveratrol en los vinos con 18 y 24 meses en barrica, manteniéndose prácticamente estable para tiempos más cortos de crianza en barrica (Figura 112). Por el contrario, el contenido de trans-resveratrol (Figura 113) aumentó en dicho envase.

Figura 112. Evolución del glucósido trans-resveratrol después de un año de crianza en botella

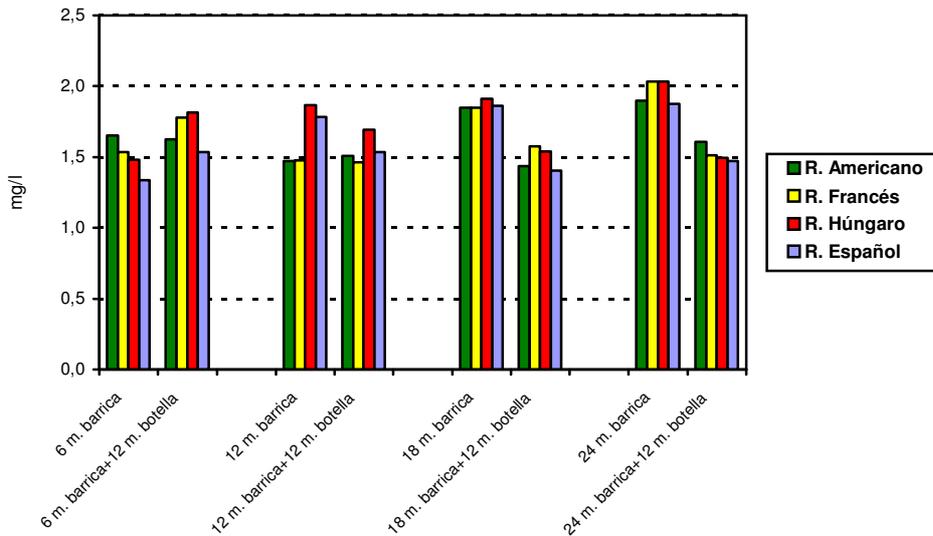
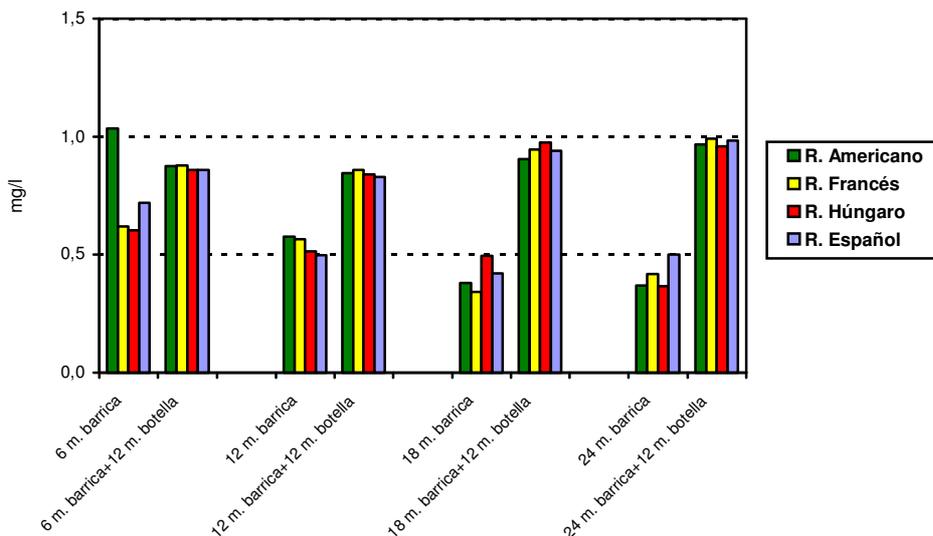


Figura 113. Evolución del trans-resveratrol después de un año de crianza en botella



Monagas et al. (2005) no apreciaron una tendencia clara en el comportamiento de los isómeros del resveratrol y de sus glucósidos durante el envejecimiento, observando que las formas trans disminuyeron durante los primeros meses. Según Mattivi et al. (1995), el aumento de las formas libres de cis y trans-resveratrol puede proceder de la hidrólisis

enzimática de los glucósidos de resveratrol correspondientes, por lo que estas agliconas aumentan su concentración a medida que avanza el proceso de vinificación, siendo más elevadas al final de éste. Hernández et al. (2006 y 2007) observaron un aumento de cis-resveratrol y de su glucósido y un descenso de las formas trans.

Se obtuvieron ligeras diferencias entre orígenes de roble después de un año de conservación de los vinos en botella, tal como se observa en las Tablas 45, 46, 47 y 48.

4.2.3.2.- Estudio estadístico mediante análisis canónico discriminante

Para complementar el estudio de la evolución de los vinos en botella se realizó un análisis canónico discriminante de todos los compuestos polifenólicos considerados en este apartado.

El análisis discriminante proporcionó 9 funciones canónicas, que explicaron el 100% de la dispersión total. En la Figura 114 aparecen representadas las dos primeras por ser las que tuvieron el porcentaje de varianza más elevado, siendo en el caso de la Función 1 del 68,5% y en la Función 2 del 12,8%.

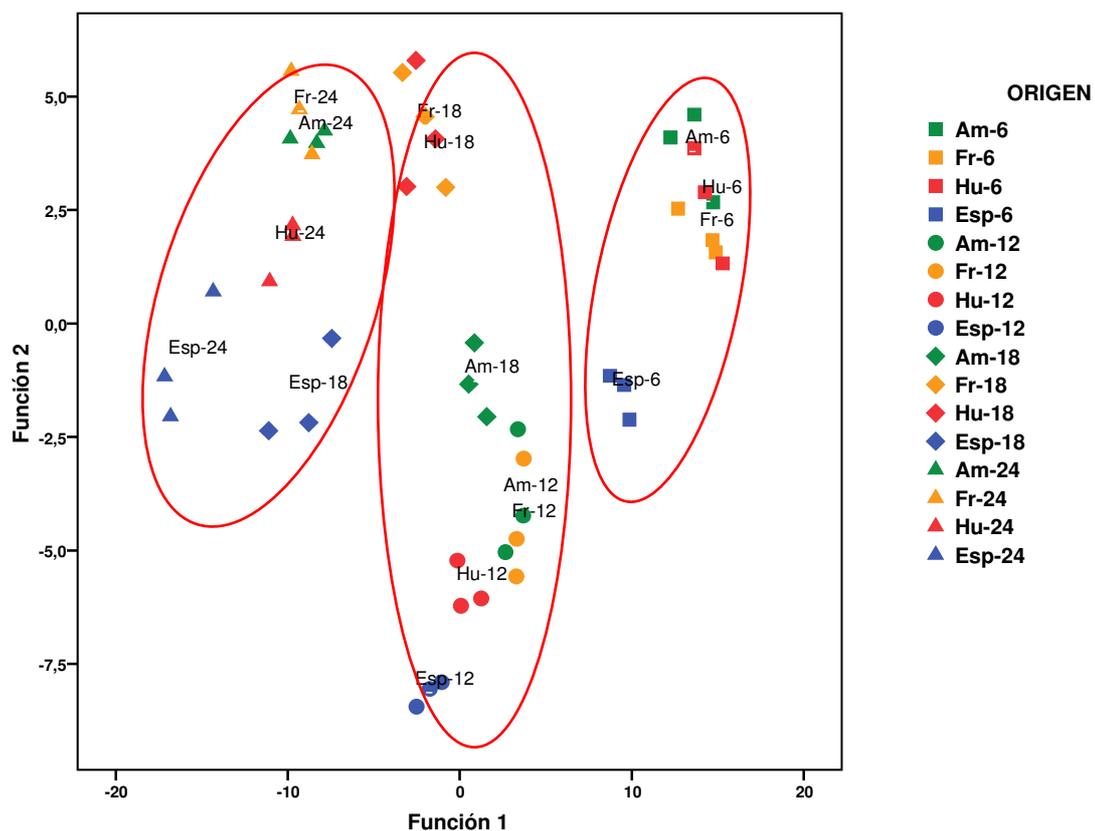
En la Función 1 los compuestos con más peso fueron *rutina* y *ácido gálico*, mientras que para la Función 2 fueron *trans-resveratrol*, *ácido caféico* y *ácido ferúlico*. Según la Función 1, la correlación de puntos mostró una cierta agrupación, marcada principalmente por el tiempo de permanencia en barrica y botella, observándose por una parte los vinos con 6 meses en barrica, por otro lado con 12 y 18 meses, y en un tercer grupo los vinos con 24 meses en barrica, más su correspondiente año en botella. Aunque, no todos los vinos se situaron correctamente en esta agrupación. También se apreció que los vinos envejecidos en roble español se encontraron desplazados hacia la izquierda de cada grupo, lo que podría atribuirse a su mayor concentración en ácido gálico. La Función 2, con un porcentaje de la varianza total muy reducido, no dio lugar a ninguna separación entre los vinos, ni en función del tiempo de envejecimiento, ni del origen del roble. Los compuestos fenólicos que más influyeron en esta función no fueron aportados al vino por la barrica, y además, su evolución durante la crianza no mostró diferencias importantes a lo largo del tiempo.

Los resultados del análisis canónico parecen indicar que el contenido total de polifenoles de bajo peso molecular no permite la discriminación del origen del roble en los vinos después de un año en botella, ya que gran parte de los compuestos considerados no proceden únicamente de la madera de roble, sino de otras vías como puede ser la uva,

Envejecimiento en botella

método de elaboración, etc.... Por otra parte, aunque la separación no fue totalmente correcta, si se observó cierta discriminación en función del tiempo de envejecimiento de los vinos en barrica y botella.

Figura 114. Análisis canónico discriminante de los polifenoles de bajo peso molecular de los vinos envejecidos en barrica y después de un año de crianza en botella



Porcentaje de Varianza explicada 81,3% (Función 1: 68,5% y Función 2: 12,8). Autovalores para Función 1 y Función 2: 123,75 y 23,10 y Correlación Canónica: 0,996 y 0,979, respectivamente.

4.2.4.- ANÁLISIS SENSORIAL

4.3.2.4.1.- Vinos con 6 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella

Los resultados medios de la valoración organoléptica de los vinos con 6 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella se indican en la Tabla 49. Se observaron diferencias estadísticamente significativas únicamente en la intensidad olfativa entre el vino criado en roble español, que fue el mejor valorado, y el envejecido en roble francés, que fue valorado con la puntuación más alta, y por tanto con la menor calidad.

Tabla 49. Análisis sensorial de los vinos con 6 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Media \pm desviación estándar, n=10)

		Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Fase visual		0,89 \pm 0,33	0,89 \pm 0,33	1,11 \pm 0,78	1,11 \pm 0,78
Fase olfativa	Intensidad	3,78 \pm 1,79 ab	5,56 \pm 1,33 a	5,11 \pm 1,76 ab	3,22 \pm 2,11 b
	Calidad	4,00 \pm 2,00	5,89 \pm 1,69	4,00 \pm 2,00	4,11 \pm 2,03
Fase gustativa	Intensidad	3,44 \pm 1,67	4,56 \pm 1,94	4,22 \pm 1,86	3,56 \pm 2,13
	Calidad	5,44 \pm 3,09	8,11 \pm 3,10	4,89 \pm 2,85	5,22 \pm 2,99
Armonía		6,78 \pm 2,49	8,11 \pm 1,96	7,11 \pm 2,57	6,44 \pm 2,79
Total		24,3\pm8,43	33,2\pm6,43	26,4\pm9,04	23,6\pm8,54
Valoración		Bien	Bien	Bien	Bien
Orden de preferencia		2º	4º	3º	1º

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

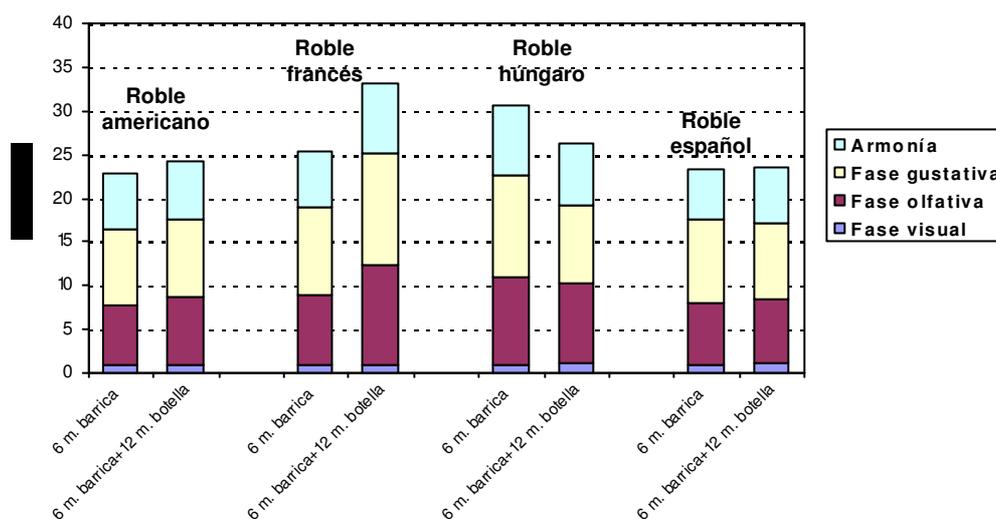
Teniendo en cuenta su puntuación total, todos los vinos se valoraron en la categoría “Bien”. Aunque, el vino envejecido en roble español puede considerarse el preferido en primer lugar teniendo en cuenta su menor puntuación, estando muy próximo el roble americano, y en último lugar se situó el criado en roble francés. Díaz-Plaza et al. (2004) obtuvieron resultados opuestos, ya que en vinos que habían estado 6 meses en barrica de roble francés y americano y 12 meses en botella, los criados en roble francés fueron mejor valorados en todas las fases, y además mejoraron con su paso por botella.

En la Figura 115, se representa para cada vino la puntuación total en el análisis sensorial como suma de la valoración de las fases visual, olfativa, gustativa y armonía. Con 6 meses de envejecimiento en barrica el vino mejor valorado fue el criado en roble americano, sin apenas diferencias respecto al criado en roble español. Transcurridos 12 meses en botella, se observó una tendencia similar, siendo muy parecidas las puntuaciones

Envejecimiento en botella

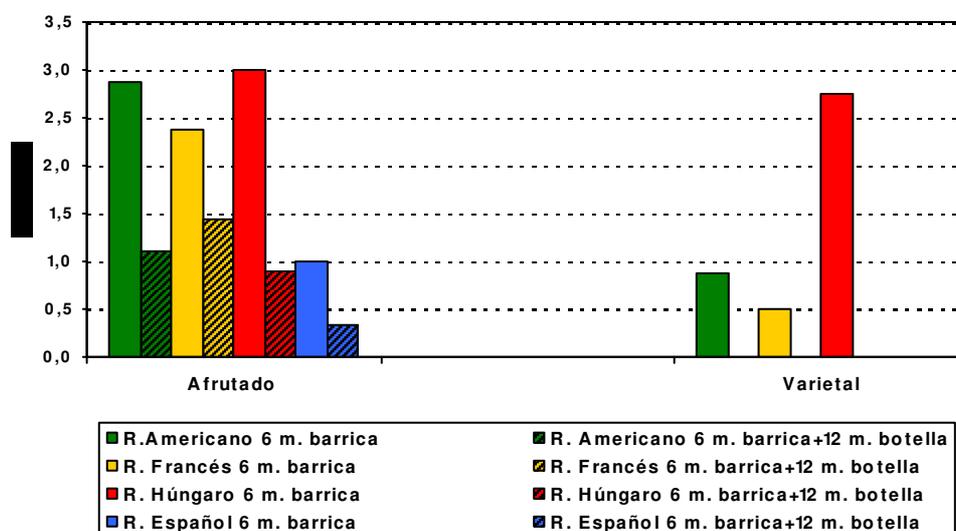
entre los vinos en roble americano y español. Por tanto, los vinos criados en roble americano y español no se vieron afectados sensorialmente por el proceso de envejecimiento en botella. No se puede decir lo mismo de los vinos envejecidos en roble húngaro y francés, ya que durante su conservación en botella el primero mejoró su valoración, sobre todo en la fase gustativa, mientras que el segundo fue peor valorado en todas las fases.

Figura 115. Valoración sensorial de los vinos con 6 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella



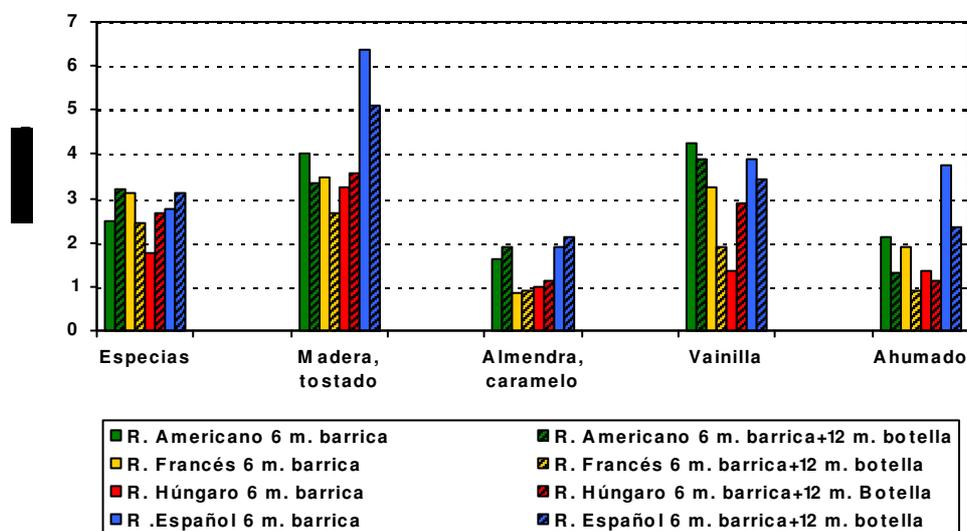
En la Figura 116 se representan los aromas primarios de los vinos con 6 meses de crianza en barrica y después de un año en botella. Se observa claramente que los aromas primarios disminuyeron de forma acusada en botella, en especial el atributo “varietal”, que no se detectó tras un año en dicho envase en ninguno de los vinos estudiados. El vino envejecido en roble español, al igual que se observó a los 6 meses de crianza en barrica, fue el que mostró la intensidad más baja en la nota afrutado tras un año en botella.

Figura 116. Aromas primarios en los vinos con 6 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella



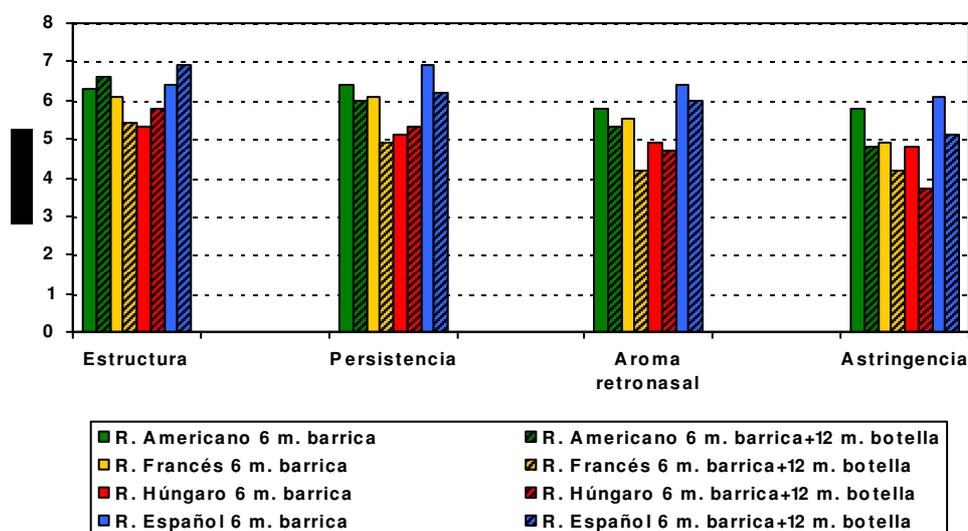
En la Figura 117 se representa la valoración de los aromas terciarios procedentes de la madera en los vinos con 6 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella. La nota “especias”, que en barrica se percibía con mayor intensidad en vinos envejecidos en roble francés, descendió en botella únicamente en dichos vinos, aumentando ligeramente en el resto. La nota “madera, tostado” disminuyó su intensidad en todos los vinos estudiados, excepto en el roble húngaro en el que sufrió un ligerísimo aumento. El vino en roble español continuó presentando después de un año en botella la mayor intensidad de estos aromas, siendo más baja en roble francés. La nota aromática “almendra, caramelo” se mantuvo estable en botella en todos los vinos estudiados. La nota “vainilla”, que junto a la de “madera, tostado” fue una de las más intensas a los 6 meses de crianza en barrica, disminuyó su intensidad de forma ligera en botella en todos los orígenes, excepto en el roble húngaro que sufrió un incremento. En botella, el vino en roble francés fue el que menor intensidad presentó en la nota “vainilla”, mientras que en el proceso de crianza en barrica fue en el roble húngaro. El vino envejecido en roble americano fue valorado con la intensidad más elevada en este atributo, tanto en barrica como en botella. Díaz-Plaza et al. (2004) también obtuvieron una mejor valoración del atributo vainilla en roble americano con respecto al roble francés, a los 6 meses de crianza en barrica y 6 y 12 meses en botella. En cuanto a la nota “ahumado”, descendió su intensidad en botella en todos los orígenes estudiados y el vino criado en roble español siguió manteniendo el valor más elevado.

Figura 117. Aromas terciarios en los vinos con 6 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella



En la Figura 118 se representa la valoración la fase gustativa en los vinos con 6 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella. La “estructura” al igual que después de la crianza durante 6 meses en barrica continuó siendo más elevada en los vinos de roble americano y español. Además la estancia de los vinos en botella hizo que aumentara la puntuación de este atributo, con respecto a la crianza en barrica en todos los vinos, excepto en el roble francés que disminuyó. La “persistencia” disminuyó durante el envejecimiento en botella con respecto a la barrica en todos los vinos, excepto en los envejecidos en roble húngaro que se mantuvo estable. En cuanto al “aroma retronasal” y la “astringencia”, se apreció un descenso en botella de todos los vinos estudiados, y esta disminución fue más importante para la “astringencia”, lo que indicaría que los vinos se suavizaron en boca tras su paso por botella, aunque sin perder cuerpo y “estructura” ya que esta aumentó en dicho envase. En botella, se apreciaron diferencias estadísticamente significativas únicamente en el “aroma retronasal” entre los vinos en roble francés y español.

Figura 118. Fase gustativa en los vinos con 6 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella



Teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente, se puede concluir que la conservación durante un año en botella prácticamente no afectó a la valoración sensorial de los vinos criados en roble español y americano y sus descriptores sensoriales apenas se modificaron, pero sí que influyó en los vinos envejecidos en roble húngaro y francés. Mientras que en el roble húngaro se observó una mejoría aromática, ya que presentó un aumento en intensidad en casi todos los aromas terciarios estudiados, en el roble francés disminuyó considerablemente la intensidad de éstos, reduciéndose por ello su complejidad aromática. También se pudo observar que en el roble español disminuyeron las notas “madera” y “ahumado”, que le comunicaban un carácter “tosco” y “duro” al vino en nariz durante su crianza en barrica. Díaz-Plaza et al. (2004) observaron que después del paso por botella de los vinos criados en roble americano y francés, continuaban manteniéndose las diferencias observadas entre ambos orígenes a los 6 meses de crianza en barrica, lo cual coincide con lo expuesto aquí para el roble español y americano. Otra conclusión a considerar, es que después de la conservación en botella de los vinos estudiados no se detectaron los aromas primarios propios de la uva. En cuanto a la fase gustativa, durante la estancia de los vinos en botella se observó un aumento únicamente en la “estructura” de los vinos descendiendo el resto de atributos. Además los vinos en roble español obtuvieron la puntuación más elevada en todos los atributos gustativos tras su paso por botella.

4.2.4.2.- Vinos con 12 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella

Los resultados medios del análisis sensorial de los vinos con 12 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella se exponen en la Tabla 50. Se apreciaron diferencias estadísticamente significativas en la intensidad olfativa, siendo el vino criado en roble español el mejor valorado, y significativamente diferente al criado en roble francés, con la peor puntuación. También se observaron diferencias en la armonía, siendo el vino envejecido en roble americano el valorado de forma más positiva en esta fase, y diferente al criado en roble francés que fue el peor valorado.

Tabla 50. Análisis sensorial de los vinos con 12 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Media ± desviación estándar, n=10)

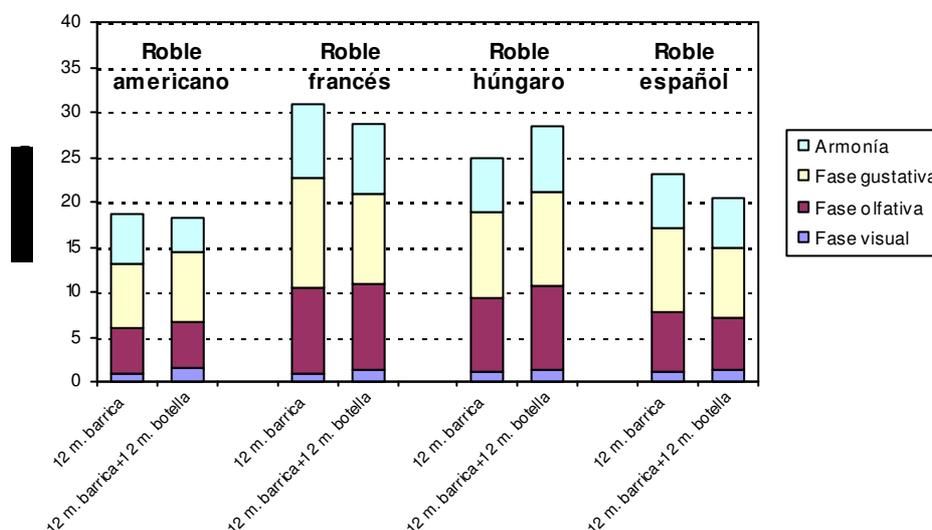
		Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Fase visual		1,5±0,9	1,3±0,7	1,3±0,7	1,3±0,7
Fase Olfativa	Intensidad	2,6±0,9 ab	4,8±1,8 a	4,5±2,3 ab	2,5±0,9 b
	Calidad	2,6±0,9	4,9±1,6	4,9±2,1	3,3±1,8
Fase gustativa	Intensidad	2,4±0,7	4,0±1,9	4,5±2,1	3,0±1,9
	Calidad	5,3±2,7	6,0±2,8	5,9±2,8	4,9±3,7
Armonía		3,9±2,3 b	7,6±2,2 a	7,3±3,2 ab	5,4±2,7 ab
Total		18,3±7,1	28,6±7,8	28,4±9,8	20,4±8,7
Valoración		Muy bien	Bien	Bien	Muy bien
Orden de preferencia		1º	4º	3º	2º

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

Considerando la puntuación total, los vinos criados en roble americano y español fueron mejor valorados sensorialmente, ambos con la calificación “Muy bien”. Los vinos envejecidos en roble húngaro y francés obtuvieron una puntuación similar entre si y bastante más alta que los anteriores, por lo que les correspondió la valoración “Bien”.

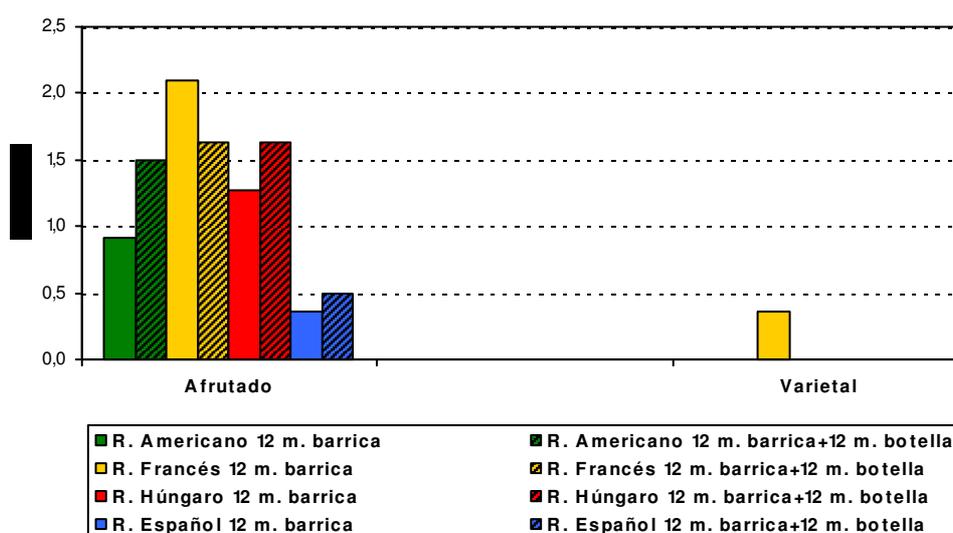
En la Figura 119 se representa la valoración sensorial comparativa de los vinos con 12 meses de crianza en barrica y 12 meses más de envejecimiento en botella. Como se puede apreciar, todos los vinos excepto el criado en roble húngaro mejoraron en botella su valoración global con respecto a la barrica.

Figura 119. Valoración sensorial de los vinos con 12 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella



En la Figura 120 se representan los aromas primarios de los vinos con 12 meses de crianza en barrica y 12 meses más en botella. El atributo “varietal” no se detectó tras el paso por botella en ninguno de los vinos. Curiosamente, el atributo “afrutado” aumentó ligeramente su grado de percepción en botella con respecto a la crianza en barrica en todos los orígenes, excepto en el roble francés que disminuyó. Además, el vino criado en roble español presentó la intensidad más baja en esta nota tanto en barrica como en botella.

Figura 120. Aromas primarios en los vinos con 12 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella

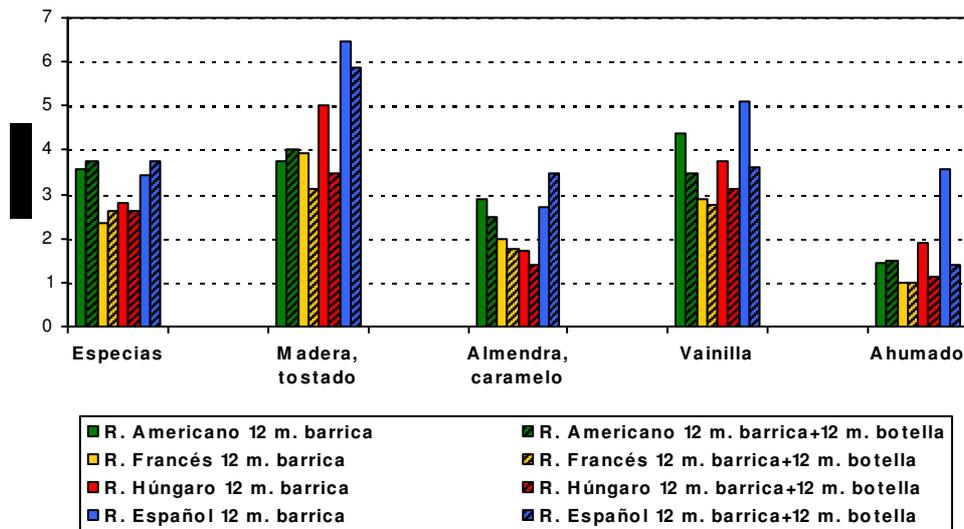


La Figura 121 representa los aromas terciarios de los vinos con 12 meses de crianza en barrica y después de un año en botella. La nota “especias” aumentó muy ligeramente su

Envejecimiento en botella

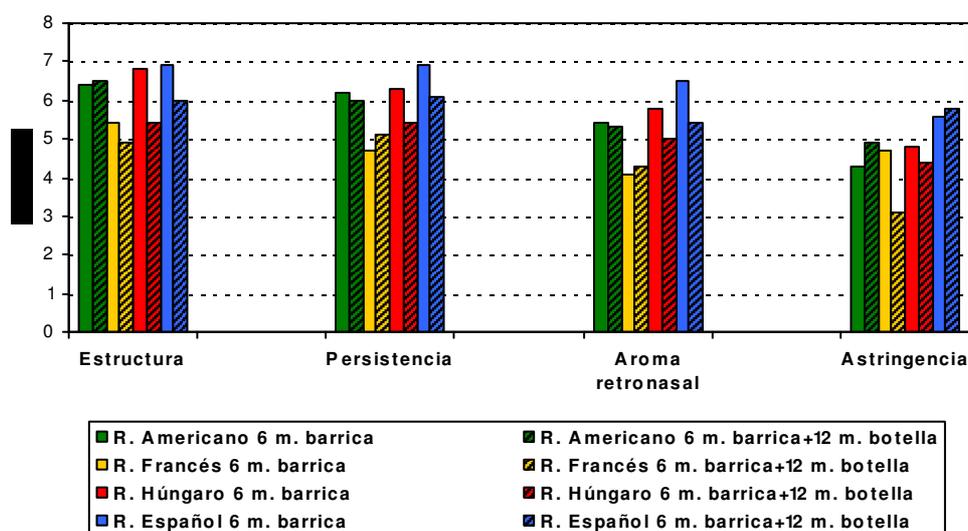
intensidad de percepción en botella en todos los orígenes estudiados, excepto en los vinos envejecidos en roble húngaro en los que apenas disminuyó. Los vinos en roble americano y español fueron los que presentaron la intensidad más elevada tanto en barrica como en botella. La nota “madera, tostado” aumentó en botella muy ligeramente, en el vino criado en roble americano, disminuyendo en el roble francés, español y especialmente en el roble húngaro. La nota “almendra, caramelo” disminuyó su intensidad en todos los vinos, excepto en el roble español en el que aumentó ligeramente en botella. El roble español presentó la intensidad más elevada de esta nota en botella. En cuanto a la nota “vainilla”, se observó un descenso de su intensidad de percepción en botella en todos los vinos estudiados. El vino en roble español presentó en botella la intensidad más elevada en los atributos “madera, tostado”, “almendra, caramelo” y “vainilla”. La nota “ahumado” se mantuvo estable en los vinos en roble americano y francés, y disminuyó en el húngaro y español, apreciándose en este último un descenso muy acusado.

Figura 121. Aromas terciarios en los vinos con 12 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella



La Figura 122 representa la fase gustativa de los vinos con 12 meses de crianza en barrica y después de un año en botella. La “estructura” disminuyó en todos los orígenes estudiados, excepto en los vinos criados en roble americano que se mantuvo constante. La “persistencia” y el “aroma retronasal” también se mantuvieron prácticamente constantes en los vinos de roble americano y francés, disminuyendo en el resto. En cuanto a la “astringencia” aumentó muy poco en botella en los vinos envejecidos en roble americano y español, disminuyendo en el resto. El vino en roble americano mantuvo sus parámetros gustativos en botella, mientras que el vino en roble español disminuyó ligeramente su calidad gustativa con respecto a la barrica.

Figura 122. Fase gustativa en los vinos con 12 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella



Los resultados obtenidos parecen indicar que en los vinos criados en roble francés y húngaro, tras su paso por botella, disminuyó ó se mantuvo constante la intensidad de percepción de todos los atributos sensoriales terciarios. Los vinos envejecidos en barricas de roble americano y español no se modificaron sensorialmente de forma importante en botella, aunque se pudo observar una mayor pérdida de atributos terciarios en el caso del roble español que en el americano, al igual que se apreció a los 6 meses en barrica y 12 meses en botella. En cuanto a la fase gustativa se puede concluir, que el vino en roble americano mantuvo sus parámetros gustativos en botella, mientras que el vino en roble español disminuyó ligeramente su calidad gustativa con respecto a la barrica.

3.2.4.3.- Vinos con 18 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella

En la Tabla 51 se exponen los resultados medios del análisis sensorial de los vinos con 18 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella. Se obtuvieron diferencias significativas entre orígenes de roble únicamente en la intensidad olfativa, siendo el vino envejecido en roble español el mejor valorado y diferente significativamente al criado en roble húngaro, que tuvo la peor puntuación.

En cuanto a la valoración global, el vino en roble americano fue el mejor valorado con una calificación de “Muy bien”, mientras que el resto de orígenes fueron valorados como “Bien”. El vino criado en roble húngaro fue el que tuvo la puntuación mayor, aunque estuvo muy próxima a la del roble francés.

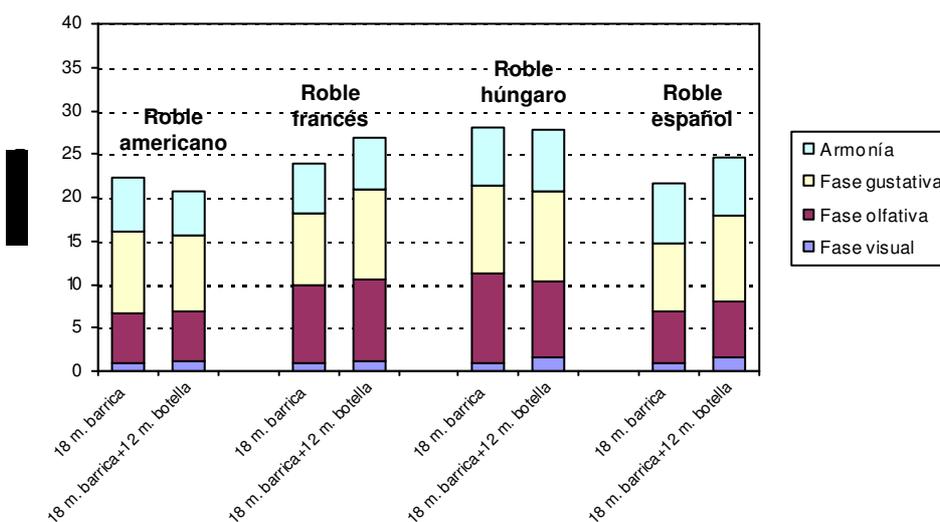
Tabla 51. Análisis sensorial de los vinos con 18 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Media ± desviación estándar, n=10)

		Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Fase visual		1,2±0,7	1,2±0,7	1,6±0,9	1,6±0,9
Fase olfativa	Intensidad	2,8±1,4 bc	4,8±2,1 ab	5,0±1,6 a	2,7±1,4 c
	Calidad	3,0±1,9	4,6±2,5	3,8±1,9	3,7±2,5
Fase gustativa	Intensidad	3,9±2,0	4,4±2,1	5,3±1,4	3,1±1,8
	Calidad	4,7±2,5	6,0±3,0	4,9±2,4	6,8±2,8
Armonía		5,0±2,5	5,8±3,5	7,3±2,2	6,6±2,8
Total		20,6±7,8	26,8±12,3	27,9±7,0	24,5±6,4
Valoración		Muy bien	Bien	Bien	Bien
Orden de preferencia		1º	3º	4º	2º

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para p≤0,05

La valoración sensorial comparativa de los vinos con 18 meses de crianza en barrica y 12 meses más en botella se representa gráficamente en la Figura 123. Como se puede apreciar, los vinos en roble americano mejoraron ligeramente tras su paso por botella, ya que disminuyeron su puntuación total, mientras que en el roble húngaro no se modificaron y en los robles francés y español el paso por botella fue valorado ligeramente desfavorable a nivel sensorial.

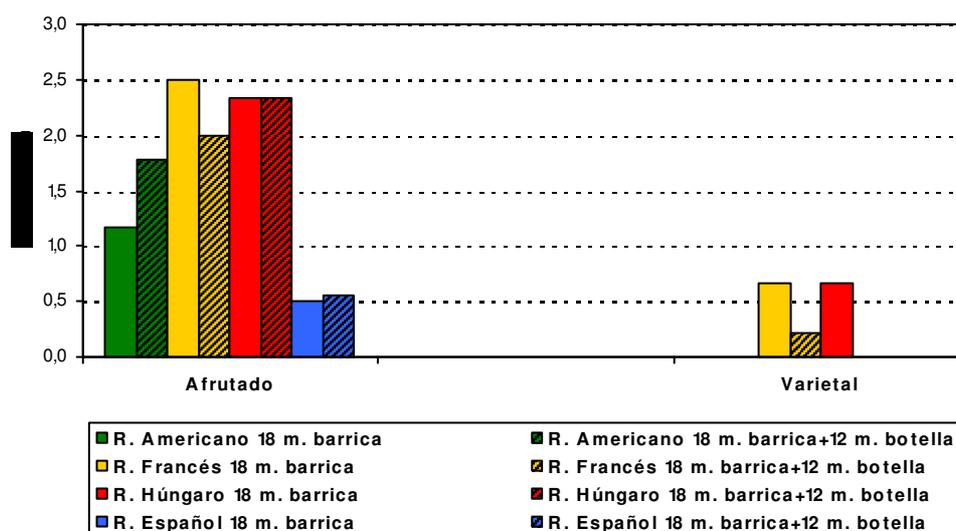
Figura 123. Valoración sensorial de los vinos con 18 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella



En la Figura 124 se representan de forma comparativa entre barrica y botella, los aromas primarios de los vinos. El atributo "afrutado" aumentó ligeramente su grado de

percepción en botella con respecto a la barrica en los vinos en roble americano, mientras que en el roble francés sufrió un descenso, manteniéndose constante en el caso del roble húngaro, que fue el que presentó mayor intensidad en esta nota. En cuanto a la nota “varietal” en barrica únicamente se apreció en los vinos en roble francés y húngaro, disminuyendo notablemente en la botella ó incluso desapareciendo.

Figura 124. Aromas primarios en los vinos con 18 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella

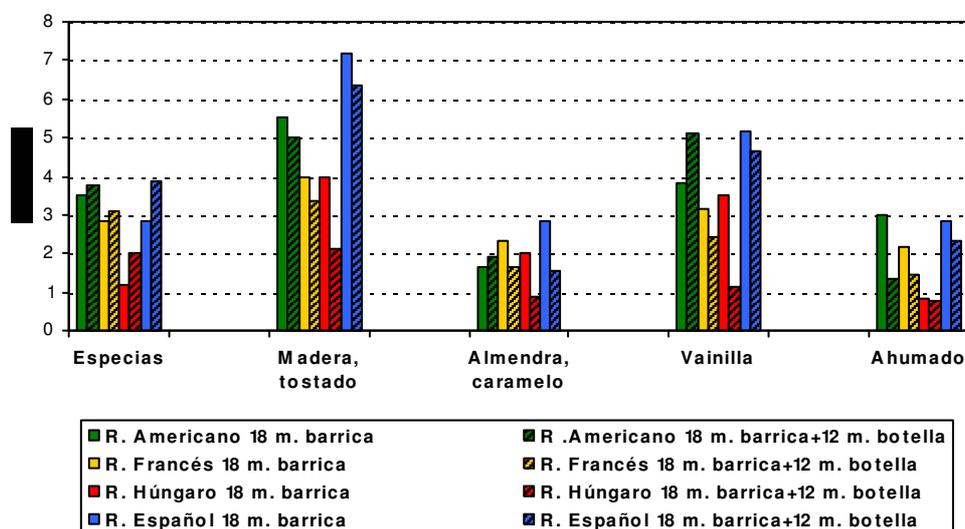


La Figura 125 representa gráficamente los aromas terciarios de los vinos con 18 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella. La nota “especias” fue la única que aumentó su intensidad en botella en todos los orígenes de roble estudiados. En barrica fue el vino en roble americano el que presentó la intensidad más elevada, mientras que en botella los vinos en roble español y americano fueron muy similares. La nota “madera, tostado” descendió en botella, siendo el vino criado en roble español el de intensidad más elevada en ambos momentos de la crianza, y el vino en roble húngaro el de menor. La nota “almendra, caramelo” apenas modificó su intensidad en botella en el roble americano, descendiendo en el resto de orígenes. Mientras que en barrica fue el vino criado en roble español el que presentó la intensidad más elevada en esta nota, en botella descendió notablemente en este vino, y fue mayor en roble americano. Una evolución similar se observó para la nota “vainilla”. En botella, el vino criado en roble americano fue el único que aumentó su intensidad aromática siendo además la más elevada. En el vino en roble húngaro experimentó un descenso acusado en botella, pasando a ser casi inapreciable. La nota “ahumado” descendió en todos los vinos en botella, haciéndolo de forma más acusada en el roble americano, que tenía la intensidad más alta de esta nota en

Envejecimiento en botella

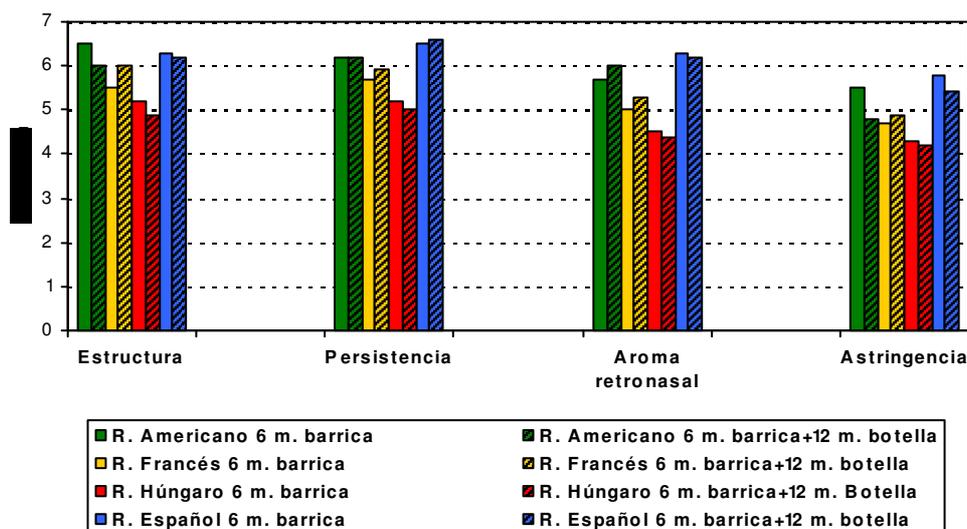
barrica. El vino en roble español presentó el valor más elevado y el roble húngaro el más bajo.

Figura 125. Aromas terciarios en los vinos con 18 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella



La Figura 126 representa gráficamente la fase gustativa de los vinos con 18 meses de crianza en barrica y un año en botella. En la “estructura” de los vinos, se apreció un ligero descenso con respecto a la crianza en barrica en todos los orígenes estudiados, excepto en los vinos en roble francés, en los que aumentó ligeramente. La “persistencia” se mantuvo prácticamente constante en todos los orígenes estudiados, mientras que el “aroma retronasal” tampoco experimentó muchas variaciones, excepto un ligero ascenso en los vinos criados en roble americano y francés con respecto a la barrica. El vino envejecido en roble español y americano continuaron siendo en botella los valorados con mayor “persistencia” y “aroma retronasal”. La “astringencia” disminuyó ligeramente en todos los orígenes, excepto en los vinos de roble francés, siendo el vino en roble español el que mayor “astringencia” tenía tanto en barrica como en su posterior envejecimiento en botella. Se apreciaron diferencias estadísticamente significativas después del envejecimiento reductor en botella en el “aroma retronasal”, siendo los vinos en roble americano y español similares entre si y diferentes a los de roble húngaro.

Figura 126. Fase gustativa en los vinos con 18 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella



En general, se puede concluir que el vino criado 18 meses en roble húngaro presentó la intensidad más baja en aromas terciarios después de un año en botella, disminuyendo las notas “madera, tostado”, “almendra, caramelo” y “vainilla” de forma más acusada que en el resto. Los vinos envejecidos en roble americano y español presentaron la intensidad más elevada en aromas terciarios; además, en el vino criado en roble americano se observó un aumento en la nota “afrutado”. Por ello, se apreció una mejoría aromática en el vino criado en roble americano, ya que también aumentaron la intensidad de percepción de los aromas terciarios como “especias”, “almendra, caramelo” y “vainilla”. En la fase gustativa se observó como la puntuación de todos los atributos disminuyó en todos los vinos, excepto en los vinos de roble francés que aumentaron ligeramente. Además, los vinos en roble español fueron los valorados en botella con una mayor puntuación en todos los atributos estudiados.

4.2.4.4.- Vinos con 24 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella

Los resultados medios de la valoración organoléptica de los vinos con 2 años de crianza en barrica y 1 año en botella se indican en la Tabla 52. En este momento no se apreciaron diferencias significativas en función del origen del roble en ninguna de las fases organolépticas. El vino criado en roble americano fue el mejor valorado, mientras que la puntuación más elevada se asignó al roble húngaro.

Tabla 52. Análisis sensorial de los vinos con 24 meses de crianza en barrica y 12 meses en botella (Media ± desviación estándar, n=10)

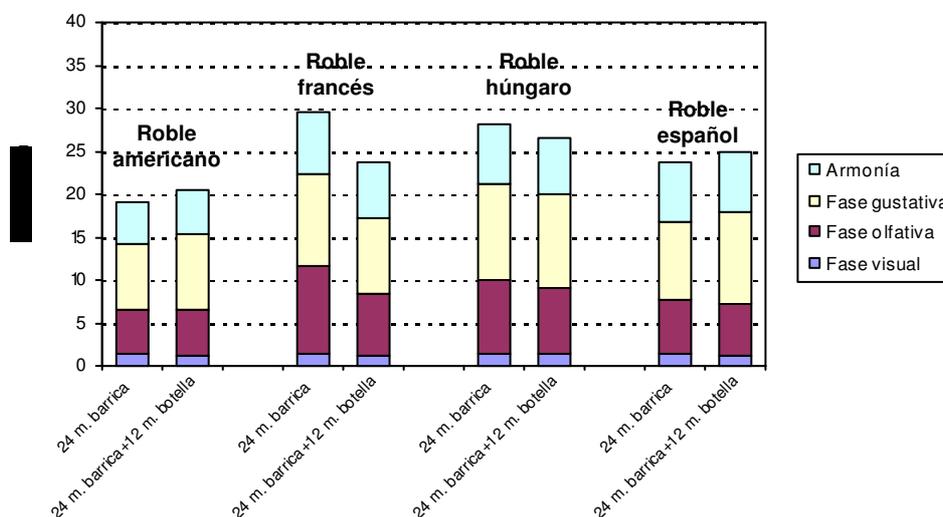
		Roble Americano	Roble Francés	Roble Húngaro	Roble Español
Fase visual		1,2±0,7	1,1±0,8	1,4±0,9	1,2±0,7
Fase olfativa	Intensidad	3,3±1,7	4,1±2,0	4,8±1,5	3,0±2,0
	Calidad	2,1±1,8	3,1±1,8	2,9±1,5	3,1±2,0
Fase gustativa	Intensidad	3,9±1,9	4,6±1,7	4,9±1,7	4,2±3,3
	Calidad	4,8±3,1	4,4±2,7	6,1±3,0	6,3±3,2
Armonía		5,1±2,7	6,4±2,8	6,4±3,0	7,1±2,6
Total		20,4±9,6	23,7±8,2	26,5±7,5	24,9±6,5
Valoración		Muy bien	Muy bien	Bien	Bien
Orden de preferencia		1º	2º	4º	3º

Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas según el test de Tukey para $p \leq 0,05$

En cuanto a la valoración global, los vinos criados en roble americano y francés fueron calificados en la categoría de “Muy bien”, mientras que en los robles húngaro y español tuvieron la calificación de “Bien”.

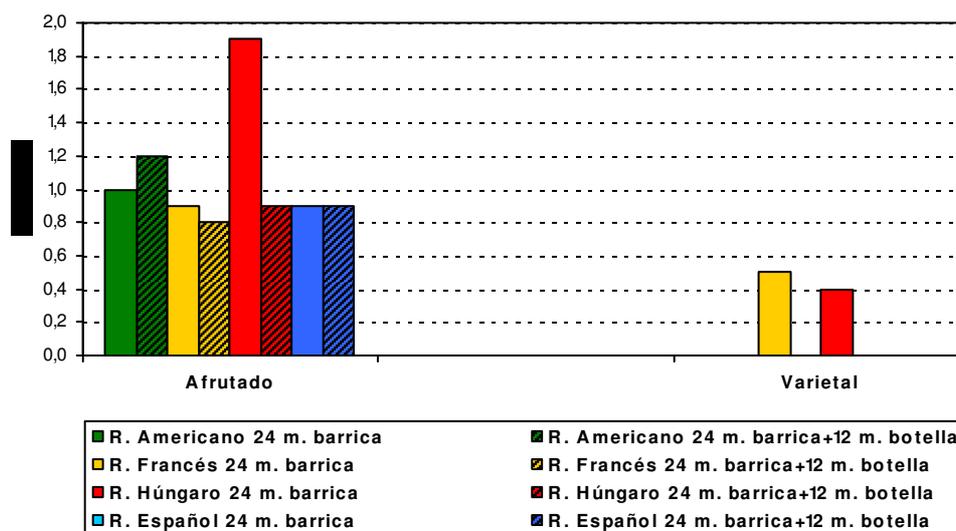
En la Figura 127 se representa la valoración sensorial comparativa de los vinos con 24 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella. Como se puede observar, tanto a los 2 años en barrica como después de 1 año en botella, el vino criado en roble americano fue el mejor valorado. Los vinos en roble francés y húngaro mejoraron su valoración en botella, especialmente el primero, mientras que a los vinos criados en roble americano y español apenas les afectó su envejecimiento en dicho envase.

Figura 127. Valoración sensorial de los vinos con 24 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella



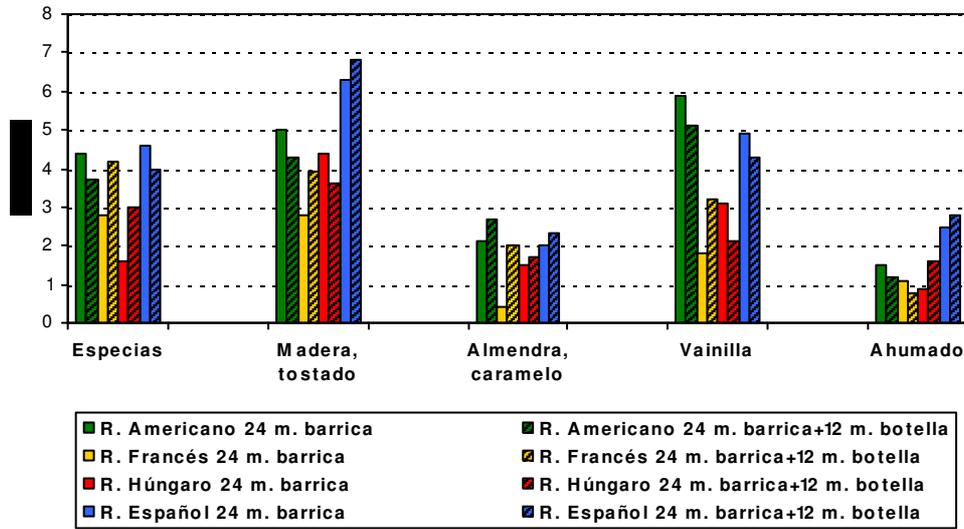
En la Figura 128 se representan los aromas primarios de los vinos después de 2 años en barrica y de 1 año en botella. En este momento se apreció un claro descenso del atributo “afrutado” en el vino criado en roble húngaro, mientras que en el resto de orígenes de roble las modificaciones fueron reducidas. En cuanto al atributo “varietal”, no se detectó en ninguno de los vinos estudiados tras un año en botella.

Figura 128. Aromas primarios en los vinos con 24 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella



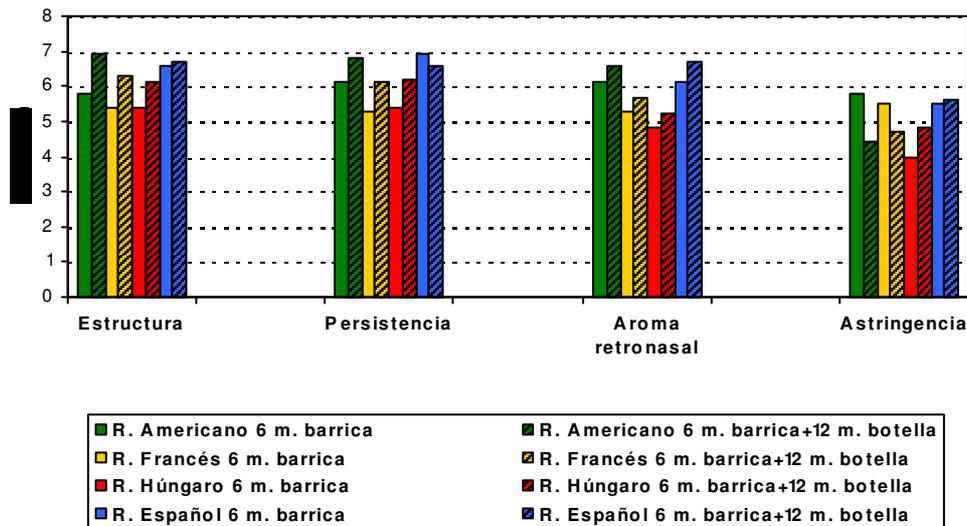
En la Figura 129 se representa la valoración de los aromas terciarios en los vinos con 2 años de crianza en barrica y después de 1 año en botella. La nota “especias” descendió ligeramente en botella en los robles americano y español y aumentó en el francés y húngaro. En barrica este aroma se percibió con mayor intensidad en los vinos criados en roble español y americano, mientras que en botella fueron los vinos envejecidos en roble francés los que presentaron una puntuación algo más elevada. La nota “madera, tostado” disminuyó ligeramente en botella en los vinos envejecidos en roble americano y húngaro, aumentando en los otros dos orígenes de roble. El vino envejecido en roble español presentó la intensidad más elevada en esta nota tanto en barrica como en botella. La nota aromática “almendra, caramelo” aumentó ligeramente en todos los vinos estudiados, siendo el vino en roble americano el que presentó la mayor intensidad tanto en barrica como en botella. La nota “vainilla” disminuyó su intensidad en botella en todos los orígenes de roble, excepto en el vino envejecido en roble francés que aumentó ligeramente. El vino envejecido en roble americano presentó la mayor intensidad tanto en barrica como en botella. Por último, la nota “ahumado” descendió en botella muy ligeramente en roble americano y francés, aumentando en los otros dos orígenes. El vino envejecido en roble español presentó la intensidad más elevada de esta nota tanto en barrica como en botella.

Figura 129. Aromas terciarios en los vinos con 24 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella



En la Figura 130 se representa la valoración de la fase gustativa en los vinos. Como se puede observar, la “estructura” y el “aroma retronasal” aumentaron de forma leve durante el envejecimiento en botella en todos los orígenes del roble. Los vinos en roble español fueron los únicos en los que no aumentó su “persistencia”, mientras que su “astringencia” apenas se modificó, aumentado este parámetro únicamente en el roble húngaro.

Figura 130. Fase gustativa en los vinos con 24 meses de crianza en barrica y después de 12 meses en botella



En resumen, durante el envejecimiento en botella de los vinos con 2 años de crianza en barrica se apreció una ligera modificación aromática. Los vinos envejecidos en roble americano y español, al igual que lo apreciado en barrica, continuaron siendo en botella los que presentaron la mayor intensidad en todos los aromas terciarios. El vino envejecido en roble francés aumentó ligeramente su intensidad de aromas terciarios, excepto en la nota “ahumado”, por lo que mejoró su complejidad aromática. En cuanto a los aromas primarios, la nota “varietal” desapareció en todos los vinos, mientras que la nota “afrutado” se mantuvo prácticamente constante en los vinos envejecidos en roble americano, francés y español, disminuyendo en el roble húngaro de forma más acusada, lo que indicaría que el vino en roble húngaro perdió su carácter varietal en botella. En cuanto a la fase gustativa se observó una ligera tendencia a mejorar durante el envejecimiento reductor en botella, ya que aumentaron todos los atributos positivos valorados en la cata (“estructura”, “persistencia” y “aroma retronasal”), excepto la “persistencia” que descendió en vinos de roble español, mientras que la “astringencia” disminuyó en vinos de roble americano y francés, aumentando ligeramente en el resto. Los vinos en roble español se mantuvieron igual que en barrica a nivel gustativo o empeoraron de forma ligera.

Como conclusión, se puede indicar que en botella se atenuaron las diferencias observadas entre los vinos criados en barricas de diferentes tipos de roble. En este envase se produjeron modificaciones organolépticas que no tuvieron una incidencia muy notable en la valoración cuantitativa de los vinos, pero contribuyeron a incrementar su complejidad. La intensidad de las notas relacionadas con los aromas primarios disminuyó de forma importante, igualmente descendió la percepción de la mayor parte de los aromas terciarios aportados por la barrica. Por ello, debido al descenso de las notas dominantes de “madera, tostado” y “vainilla”, que predominan en los vinos recién sacados de la barrica, se percibieron con mayor intensidad otros aromas, como por ejemplo los especiados.

5.- CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes alcanzadas en este trabajo se citan a continuación:

1. Las modificaciones experimentadas por la composición general de los vinos durante la crianza en barrica se vieron influenciadas principalmente por el tiempo de envejecimiento, y en menor medida por el origen de la madera de roble. Los vinos criados en roble americano (*Q. alba*) y español (*Q. pyrenaica*) presentaron un grado alcohólico inferior y una acidez volátil más elevada que en los robles europeos (*Q. petraea* francés y *Q. robur* húngaro), que pueden relacionarse con las características intrínsecas de cada madera, y especialmente con su porosidad.
2. La composición polifenólica de los vinos evolucionó durante el período de crianza en barrica, apreciándose las principales diferencias entre los vinos envejecidos en roble español *Quercus pyrenaica* y el resto de maderas, especialmente durante el primer año de crianza. Estos vinos presentaron el contenido más elevado de polifenoles totales, por el contrario, los valores más bajos correspondieron al roble americano, siendo intermedios en los robles europeos (francés y húngaro). Las diferencias en el aporte polifenólico de cada madera están estrechamente relacionadas con la composición propia de cada especie de roble.
3. A lo largo del período de crianza en barrica en todos los vinos se observó una modificación de los parámetros cromáticos, con incremento de las tonalidades amarillas (porcentaje de color amarillo, tonalidad e índice de polimerización), descenso de los tonos rojos (porcentaje de color rojo, color rojo puro y antocianos totales) e incremento del color azul (porcentaje de color azul) hasta los 12 meses. Los vinos envejecidos en barricas de roble español experimentaron una mayor transformación del color que en el resto de las maderas, como consecuencia de su estructura más porosa. En estas barricas se favoreció la formación de complejos antocianos-taninos, por ello los vinos presentaron una mayor tonalidad azul y el descenso de los tonos rojos fue más acusado.
4. Los vinos criados en barrica se enriquecieron en compuestos volátiles aportados por la madera de roble, entre los que destacaron los aldehídos furánicos y benzóicos. Su contenido máximo se alcanzó sobre los 12 meses de crianza y estuvo influenciado por la especie de roble. En el roble español se obtuvo un contenido de aldehídos furánicos muy superior a las otras maderas, mientras que los aldehídos benzóicos fueron más elevados en los vinos criados en barricas de roble americano y español. La madera de roble

Conclusiones

francés y húngaro aportó la concentración más baja de estos compuestos durante todo el proceso de crianza en barrica.

5. El contenido de whiskylactona (isómeros cis y trans) se incrementó en los vinos hasta los 12 meses de crianza, manteniéndose después prácticamente constante hasta el final del proceso. La concentración de estos compuestos, así como la relación entre sus isómeros, estuvo estrechamente vinculada con la especie de roble. En los vinos criados en barricas de roble americano (*Q. alba*) y español (*Q. pyrenaica*) el contenido del isómero cis y la relación cis/trans fueron claramente más elevados, observándose también diferencias entre ambas maderas al cabo de 24 meses de crianza. El isómero trans fue más abundante en los vinos en roble francés, especialmente al final del proceso. La madera de roble húngaro (*Q. robur*) aportó al vino la concentración más baja de whiskylactona, pero la relación de sus isómeros fue similar al roble francés (*Q. petraea*).

6. El contenido en fenoles volátiles de los vinos aumentó en barrica, principalmente hasta los 12 meses, debido a la cesión de estos compuestos por la madera. Los vinos en roble español fueron los que presentaron una concentración más elevada de algunos de estos compuestos (4-metilguayacol y eugenol), mientras que en los robles europeos, francés y húngaro, fueron más bajas. El contenido de eugenol mostró diferencias notables entre orígenes de roble, sus valores fueron muy superiores en el roble español y más bajos y similares en los europeos (francés y húngaro), encontrándose el roble americano en posición intermedia. Este compuesto puede considerarse un diferenciador de la especie de roble.

7. Como consecuencia del aporte polifenólico de la madera de roble las concentraciones de ácido gálico y elágico aumentaron en los vinos durante todo el proceso de crianza. En barricas de roble español se obtuvo el contenido más elevado de ácido gálico, mientras que el ácido elágico fue más bajo en el roble americano. Este compuesto procede de la hidrólisis de los elagitaninos, y puede considerarse un diferenciador de los robles europeos y americanos.

8. La composición polifenólica no antociánica de los vinos (ácidos benzóicos y cinámicos, flavonoides y estilbenos) experimentó ligeras modificaciones durante el proceso de crianza, que no presentaron una relación clara con el origen del roble. El contenido de flavonoides y estilbenos disminuyó principalmente durante el primer año de envejecimiento en barrica.

9. La crianza en barrica dio lugar a modificaciones en las características organolépticas de los vinos, que condujeron a una mejora de su calidad. En todos los tiempos de crianza estudiados fueron mejor valorados sensorialmente los vinos envejecidos en barricas de roble americano y español, destacando por su mayor intensidad en los descriptores aromáticos relacionados con la madera y su complejidad gustativa. El roble húngaro se caracterizó por la mayor percepción de los aromas primarios del vino, como consecuencia del escaso aporte aromático de esta madera.

10. En términos generales se apreció cierta relación entre el origen del roble empleado y la duración óptima de la crianza en barrica, excepto en el caso del roble francés, cuyos resultados fueron muy variables. Los vinos en barricas de roble americano aumentaron su calidad con el tiempo de crianza, en el roble español la mejor valoración se obtuvo al cabo de 18 meses de crianza y en el roble húngaro al cabo de un año.

11. En botella la evolución de los parámetros cromáticos fue similar a la observada en barrica y las diferencias entre orígenes de roble se mantuvieron. En este envase los vinos disminuyeron su tonalidad roja, intensidad de color, contenido en antocianos y polifenoles totales; e incrementaron los tonos amarillos, la tonalidad, las coordenadas CIELab, el índice de polimerización y el contenido en catequinas.

12. Los compuestos volátiles aportados por la barrica (aldehídos furánicos y benzóicos, lactonas y fenoles volátiles) descendieron ligeramente en botella debido a las transformaciones químicas que experimentan. Esta disminución fue especialmente acusada en el caso de los aldehídos furánicos. Las diferencias entre orígenes de roble apenas se modificaron en este envase.

13. En la composición volátil de los vinos envejecidos en botella los compuestos más influyentes para la diferenciación entre orígenes de roble fueron el eugenol, la cis-whiskylactona y la relación cis/trans de la whiskylactona, al igual que se observó en barrica.

14. El contenido de los vinos en polifenoles de bajo peso molecular experimentó modificaciones variables en botella debido a las reacciones de degradación y polimerización en las que participan. En este grupo de compuestos las diferencias entre

Conclusiones

orígenes de roble se redujeron durante el envejecimiento en botella, siendo mayor la influencia del tiempo de crianza en barrica.

15. Las modificaciones organolépticas de los vinos en botella no tuvieron una incidencia muy notable en su valoración cuantitativa, pero contribuyeron a incrementar su complejidad. La intensidad de los aromas primarios disminuyó de forma importante, reduciéndose ligeramente las notas de los aromas terciarios relacionadas con la madera y el tostado, lo que dio lugar al aumento de la percepción de otros aromas como los especiados. Después del envejecimiento en botella los vinos conservaron las características organolépticas adquiridas durante la crianza en barricas de diferentes orígenes de roble.

16. En este trabajo se han puesto de manifiesto las posibilidades enológicas de nuevos orígenes de madera de roble (*Q. robur* de Hungría y *Q. pyrenaica* de España) para el envejecimiento de los vinos de la D.O.Ca. Rioja. El comportamiento del roble español ha sido más similar al americano, mientras el del roble húngaro estuvo más próximo al francés.

6.- BIBLIOGRAFÍA

- Absalon, C.; Vivas, N.; Benoist, F.; Bourgeois, G. 2000. *Mise au point d'un modèle de chauffe: Application à l'estimation du potentiel aromatique du bois*. V^o Colloque des Sciences et Techniques de la Tonnellerie: 27-29.
- Absalon, C.; Benoist, F.; Bourgeois, G.; Vivas, N. 2003. *Mise au point d'un modèle de chauffe: Application à l'estimation du potentiel aromatique du bois*. Revue française des œnologues, 109: 38-40.
- Aiken, J.W.; Noble, C. 1984. *Composition and sensory properties of Cabernet Sauvignon wine aged French versus American oak barrels*. Vitis, 23: 27-36.
- Aleixandre, J.L.; García, M.J. 1991. *La madera de roble y su utilización en enología*. Vitivinicultura, 9: 29-39.
- Alonso, J.J. 2009. *La Rioja, sus viñas y su vino. Capítulo 3, Rioja octogenario, 53-67*. Ed. Gobierno de La Rioja. Logroño.
- Artajona, J. 1991. *Caracterización del roble según su origen y grado de tostado, mediante la utilización de GC y HPLC*. Viticultura/Enología Profesional, 14: 61-72.
- Atanasova, B.; Thomas-Danguin, T.; Chabanet, C.; Langlois, D.; Nicklaus, S. ; Etievant, P. 2005. *Perceptual interactions in odour mixtures: odour quality in binary mixtures of woody and fruity wine odorants*. Chem. Senses, 30: 209-217.
- Barco, E. 2008. *El Rioja entre dos siglos*. Cuaderno de Campo, 40 : 4-14.
- Boidron, J.N. ; Chatonnet, P. ; Pons, M. 1988. *Influence du bois sur certaines substances odorantes des vins*. Conn. Vigne Vin, 22(4): 275-294.
- Cacho, J. 2006a. *Evolución del perfil volátil del vino tinto durante su crianza en barricas de roble. Parte I*. ACE revista de enología. 29 de agosto de 2006.
- Cacho, J. 2006b. *Estudio comparativo del perfil volátil del vino tinto durante su crianza en barricas de roble. Parte I*. ACE revista de enología. 29 de agosto de 2006.
- Cadahía, E.; Fernández de Simón, B. 2004. *Utilización del roble español en el envejecimiento de vinos. Comparación con roble francés y americano*. Monografías

Bibliografía

- INIA: Serie forestal, 10: 7-136. Ed. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria. Ministerio de Educación y Ciencia.
- Cadahía, E.; Muñoz, L.; Fernández de Simón, B.; García-Vallejo, M.C. 2001a. *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.
- Cadahía, E.; Varea, S.; Muñoz, L.; Fernández de Simón, B.; García-Vallejo, M.C. 2001b. *Evolution of ellagitannins in Spanish, French and American oak woods during natural seasoning and toasting*. J. Agric. Food Chem., 49: 3677-3684.
- Cadahía, E.; Fernández de Simón, B.; Jalocha, J. 2003. *Volatile compounds in Spanish, French and American oak woods after natural seasoning and toasting*. J. Agric. Food Chem., 51(20): 5923-5932.
- Cadahía, E.; Vallejo, R.; Fernández de Simón, B. 2006. *Caracterización enológica de la madera de roble navarro Q.Petraea*. V Foro Mundial del Vino. Logroño. Área temática: Enología. Trabajo nº74. Ed. Gobierno de La Rioja.
- Cadahía, E.; Fernández de Simón, B.; Poveda, P.; Sanz, M. 2008. *Utilización de Quercus pyrenaica Willd. de Castilla y León en el envejecimiento de vinos. Comparación con roble francés y americano*. Monografías INIA: Serie forestal, 18: 5-175. Ed. Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria. Ministerio de Ciencia e Innovación.
- Cadahía, E.; Fernández de Simón, B.; Sanz, M.; Poveda, P.; Colio, J. 2009. *Chemical and chromatic characteristics of Tempranillo, Cabernet Sauvignon and Merlot wines from DO Navarra aged in Spanish and French oak barrels*. Food Chemistry, 115(2): 639-649.
- Casassa, F.; Catania, C. 2006. *Piranoantocianos, nuevos pigmentos en los vinos tintos. Aspectos científicos e implicaciones tecnológicas*. Revista Enología, 3(III): 40-47.
- Casassa, F.; Sari, S. 2006. *Aplicación del sistema Cie-Lab a los vinos tintos. Correlación con algunos parámetros tradicionales*. Revista Enología, 5: 56-62.

- Chatonnet, P. 1991. *Incidentes du bois sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins. Applications technologiques. Tesis D.E.R. Universidad Bordeaux II.*
- Chatonnet, P. 1995. *Principales origines et caractéristiques des chênes destinés à l'élevage des vins.* Revue française des œnologues, 75 : 15-18.
- Chatonnet, P. ; Boidron, J.N. 1988. *Dosages de phénols volatils dans les vins par chromatographie en phase gazeuse.* Sciences de Aliments, 8: 479-488.
- Chatonnet, P.; Boidron, J.N. 1989. *Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 1^{ère} Partie: Définition des paramètres thermiques de la chauffe des fûts en tonnellerie.* Conn. Vigne Vin, 23(2): 77-87.
- Chatonnet, P.; Dubourdieu, D. 1998. *Comparative study of the characteristics of american white oak (Quercus petraea and Q. robur) for production of barrel aging of wines.* Am. J. Enol. Vitic., 49 (1): 79-85.
- Chatonnet, P. ; Boidron, J.N. ; Pons, M. 1989. *Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 2^e Partie: Évolution de certains composés en fonction de l'intensité de brûlage.* Conn. Vigne Vin, 23(4) : 223-250.
- Chatonnet, P. ; Boidron, J.N. ; Pons, M. 1990. *Élevage des vins rouges en fûts de chêne : evolution de certains composés volatils et de leur impact aromatique.* Sciences de Aliments, 10 : 565-587.
- Chatonnet, P.; Dubourdieu, D. ; Boidron, J.N. 1992a. *Incidence des conditions de fermentation et d'élevage des vins blancs secs en barriques sur leur composition en substances cédées par le bois de chêne.* Sciences de Aliments, 12 (4): 665-685.
- Chatonnet, P.; Dubourdieu, D.; Boidron, J.N.; Pons, M. 1992b. *The origin of ethylphenols in wines.* J. Sci. Food Agric., 60: 165-178.
- Chatonnet, P.; Boidron, J.N.; Dubourdieu, D.; Pons, M. 1993. *Influence des conditions d'élevage et de sulfitage des vins rouges en barriques sur leur teneur en acide acétique et en ethyl-phenols.* J. Int. Sci. Vigne Vin, 27(4): 277-298.

Bibliografía

- Chatonnet, P. ; Ricardo-Da-Silva, J.M. ; Dubourdieu, D. 1997. *Influence de l'utilisation de barriques en chêne sessile européen (Quercus petraea) ou en chêne blanc américain (Quercus alba) sur la composition et la qualité des vins rouges*. Revue française d'œnologie, 165 : 44-48.
- C.I.E (1986). Colorimetry, 2nd Ed. Publication de la Commission Internationale de L'Eclairage. Nº15.2. Viena.
- Consejo Regulador de la D.O.Ca.Rioja. 2012. *Memoria 2011*. Ed. Consejo Regulador de la Denominación de Origen Calificada Rioja. Logroño.
- Del Álamo, M.; Bernal, J.L.; Gómez-Cordovés, C. 2000. *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.
- Del Álamo, M.; De Castro, R.; Casado, L.; Nevares, I.; Cárcel, L.M. 2002. *Influencia del tipo de barrica en el envejecimiento del vino tinto D.O. Cigales. Compuestos fenólicos y color*. Viticultura/Enología Profesional, 82: 41-48.
- De Coninck, G.; Jordão, A.M.; Ricardo-Da-Silva, J.M.; Laureano, O. 2006. *Evolution of phenolic composition and sensory properties in red wine aged in contact with Portuguese and French oak wood chips*. J. Int. Sci. Vigne Vin, 40 (1): 25-34.
- De Rosso, M.; Panighel, A.; Dalla Vedova, A.; Stella, L.; Flamini, R. 2009. *Changes in chemical composition of a red wine aged in Acacia, Cherry, Chesnut, Mulberry, and oak wood barrels*. J. Agric. Food Chem., 57: 1915-1920.
- Díaz-Maroto, M.C.; Guchu, E.; Castro-Vázquez, L.; De Torres, C.; Pérez-Coello, M.S. 2008. *Aroma-active compounds of American, French, Hungarian and Russian oak woods, studied by GC-MS and GC-O*. Flavour Frag. J., 23: 93-98.
- Díaz-Plaza, E.M.; Pardo, F.; Reyero, J.R.; Alonso, G.; Salinas, R. 2004. *Efecto del roble americano y francés en la calidad y el aroma de vinos de crianza*. Enólogos, 32: 40-43.
- Doussot, F.; De Jéso, B.; Quideau, S.; Pardon, P. 2002. *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., 50 : 5955-5961.

- Dubois, P. 1989. *Apports du fût de chêne neuf a l'arôme des vins*. Revue française d'œnologie, 120 : 19-24.
- Dubourdieu, D. 1992. *Les grands Bordeaux de 1945 à 1988*. Ed. Mollat. Burdeos.
- Esparza, I.; Sanatamaría, C.; Fernández, J.M. 2006. *Chromatic characterisation of three consecutive vintages of Vitis vinífera red wine. Effect of dilution and iron addition*. Anal. Chim. Acta, 563: 331-337.
- Esteruelas, E.; Cadahía, E.; Fernández de Simón, B. 2005. *Secado – curado en tonelería de madera de roble de diferentes procedencias europeas. Evolución de los polifenoles, elagitaninos y volátiles*. Viticultura/Enología Profesional, 98: 45-52.
- Esteruelas, E.; Muñoz, A.M.; Cadahía, E.; Fernández de Simón, B. 2006. *Sobre el curado de roble en tonelería. Parte 3. Consideraciones finales*. Viticultura/Enología Profesional, 106: 27-35.
- Esteruelas, E.; Sanz, M.; Muñoz, A.M.; Fernández de Simón, B.; Cadahía, E. 2008a. *El grano y la calidad de la madera de roble destinada a la fabricación de barricas*. Viticultura/Enología Profesional, 114: 16-23.
- Esteruelas, E.; Sanz, M.; Muñoz, A.M.; Fernández de Simón, B.; Cadahía, B. 2008b. *Relación entre el grano y composición química de la madera de roble destinada a la fabricación de las barricas*. VI Foro Mundial del Vino. Trabajos nº25. Ed. Gobierno de La Rioja. Logroño
- Fernández de Simón, B. 2004. *La madera en el envejecimiento de los vinos*. Viticultura/Enología Profesional, 92: 45-53.
- Fernández de Simón, B. 2007. *La madera en el envejecimiento de vinos*. Informe Técnico. IV Encuentro Enológico. Crianza en barricas y otras alternativas: 99-105. Ed. Fundación para la Cultura del Vino. Madrid.
- Fernández de Simón, B.; Cadahía, E. 2007. *Tratamiento de la madera de roble para tonelería*. Informe Técnico. IV Encuentro Enológico. Crianza en barricas y otras alternativas: 9-23. Ed. Fundación para la Cultura del Vino. Madrid.

Bibliografía

- Fernández de Simón, B.; Cadahía, E.; Conde, E.; Gacía-Vallejo, M.C. 1996a. *Low molecular weight phenolic compounds in Spanish oak woods*. J. Agric. Food Chem., 44: 1507-1511.
- Fernández de Simón, B.; Cadahía, E.; Conde, E.; García-Vallejo, M.C. 1996b. *Molecular weight distribution of oak woods tannins*. 18^a International Conference on Polyphenols July 15-18, 1996. Volume 1, 221-222. Bordeaux.
- Fernández de Simón, B. ; Conde, E. ; Cadahia, E. ; García-Vallejo, M.C. 1996c. *Les composés phénoliques de faible poids moléculaire dans les bois de chêne espagnol, français et américain*. J. Sci. Tech. Tonnellerie, 2: 1-11.
- Fernández de Simón, B. ; Cadahia, E. ; Conde, E. ; García-Vallejo ,C. 1998. *Les ellagitannins dans les bois de chênes espagnols*. J. Sci. Tech. Tonnellerie, 4: 83-90.
- Fernández de Simón, B.; Cadahia, E.; Conde, E.; García-Vallejo ,C. 1999a. *Ellagitannins in woods of Spanish, French and American oaks*. Holzforschung, 53(2): 147-150.
- Fernández de Simón, B.; Cadahia, E.; Conde, E.; García-Vallejo ,C. 1999b. *Evolution of phenolic compounds of Spanish oak wood during natural seasoning. First results*. J. Agric. Food Chem., 47: 1687-1694.
- Fernández de Simón, B.; Cadahía, E.; Jalocho, J. 2003a. *Volatile Compounds in Spanish red wines aged in barrels made of Spanish, French and American oak wood*. J. Agric. Food Chem., 51: 7671-7678.
- Fernández de Simón, B.; Hernández, T.; Cadahía, E.; Dueñas, M.; Estrella, I. 2003 b. *Phenolic compounds in a Spanish red wine aged in barrels made of Spanish, French and American oak wood*. Eur. Food. Res. Technol., 216: 150-156.
- Fernández de Simón, B.; Cadahía, E.; Hernández, T.; Estrella, I. 2006. *Evolution of oak-related volatile compounds in a Spanish red wine during 2 years bottled, after aging in barrels made of Spanish, French and American oak wood*. Anal. Chim. Acta, 563: 198-203.

- Fernández de Simón, B.; Cadahía, B.; Pérez-Magariño, S.; Ortega-Heras, M.; González-Huerta, C. 2008. *Caracterización sensorial de vinos de diferentes denominaciones de origen envejecidos en barricas de rebollo (Quercus pyrenaica Willd.) procedente de Salamanca. Comparación con roble francés y americano*. VI Foro Mundial del Vino. Logroño. Ed. Gobierno de La Rioja.
- Fernández de Simón, B.; Cadahía, E.; Del Álamo, M.; Nevares, I. 2010. *Effect of size, seasoning and toasting in the volatile compounds in toasted oak wood and in a red wine treated with them*. Anal. Chim. Acta, 660: 211-220.
- Fernández-Golfín, J.I.; Cadahía, E. 1999. *Características físicas y químicas de la madera de roble en la fabricación de barricas. "La barrica como factor de calidad en la crianza de los vinos tintos"*. Congresos y Jornadas, 3: 11-66. Ed. Gobierno de La Rioja. Logroño
- Ferrarini, R; Marcato, L.; Cisamolo, L.; Padovani, A.; Casarotti, E.M. 2008. *Effetto delle modalità di tostatura della barrique sulle caratteristiche chimiche e sensoriali del vino amarone della Valpolicella*. 31º Congreso Mundial de la Viña y del Vino. Verona.
- Feuillat, F.; Huber, F.; Keller, R. 1993. *La porosité du bois de chêne (Quercus robur L. ; Quercus petraea L.) utilisé en tonnellerie. Relation avec la variabilité de quelques caractéristiques physiques et anatomiques du bois*. Revue française d'œnologie, 142: 5-19.
- Feuillat, F.; Moio, L.; Guichard, E.; Marinov, M.; Fournier, N.; Puech, J.L. 1997. *Variation in the concentration of ellagitannins and cis- and trans- β -methyl- γ -octalactone extracted from oak wood (Quercus robur L., Quercus petraea Liebl.) under model wine cask conditions*. Am. J. Enol. Vitic., 48(4): 509-515.
- Feuillat, F.; Keller, R.; Masson, G.; Puech, J.L. 1998. *Œnologie : Fondements scientifiques et technologiques*. Ed. Claude Flancy. Lavoisier (Paris).
- Feuillat, F.; Keller, R.; Sauvageot, F.; Puech, J.L. 1999. *Characterization of French oak cooperage (Quercus robur L., Quercus petraea Liebl.). Research of the study group on barrel-aging Burgundy wines*. Am. J. Enol. Vitic., 50(4): 513-518.

Bibliografía

- Gambutì, A.; Capuano, R.; Lisanti, M.T.; Strollo, D.; Moio, L. 2010. *Effect of aging in new oak, one-year-used oak, chestnut barrels and bottle on color, phenolics and gustative profile of three monovarietal red wines*. Eur. Food Res. Technol., 231: 455-465.
- García, M.J.; Aleixandre, J.L. 1991. *Crianza y envejecimiento de vinos*. Vitivinicultura, 10: 51-61.
- García-Falcón, M.S.; Pérez-Lamela, C.; Martínez-Carballo, E.; Simal-Gándara, J. 2007. *Determination of phenolic compounds in wines; Influence of bottle storage of young red wines on their evolution*. Food Chem., 105: 248-259.
- Garde-Cerdán, T.; Ancín, C. 2005. *Efecto de la composición del vino en la evolución de compuestos volátiles durante el envejecimiento del vino en barricas de roble*. Tecnología de Vino, 26(5): 69-76.
- Garde-Cerdán, T.; Ancín, C. 2006a. *Effect of oak barrel type on the volatile composition of wine: storage time optimization*. Food Sci. Technol., 39(3): 199-205.
- Gardé-Cerdán, T.; Ancín, C. 2006b. *Review of quality factors on wine ageing in oak barrels*. Food Sci. Technol., 17: 438-447.
- Garde-Cerdán, T.; Rodríguez, S.; Ancín, C. 2002a. *Volatile composition of aged wine in used barrels of French oak and American oak*. Food Res. Int., 35: 603-610.
- Garde-Cerdán, T.; Torrea, D.; Ancín, 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*. Aust. J. Grape Wine Res., 8(2): 140-145.
- Garde-Cerdán, T.; Torrea, D.; Ancín, C. 2004. *Accumulation of volatile compounds during ageing of two red wines with different composition*. J. Food Engin., 65(3): 349-356.
- Garde-Cerdán, T.; Arias, M.; Ancín, C. 2005a. *Efecto del uso de las barricas de roble en la composición volátil del vino. Optimización del tiempo de envejecimiento*. Enólogos, 38: 38-41.

- Garde-Cerdán, T.; Torrea, D.; Ancín, C. 2005b. *Evolución de la composición volátil de vinos envejecidos durante 18 meses en barricas de roble*. La Semana Vitivinícola, 3063: 1302-1306.
- Garde-Cerdán, T.; Arias, M.; Ancín, C. 2006. *Estudio de la composición volátil de un vino tinto envejecido en barricas de roble francés y americano con varios usos*. Viticultura/Enología Profesional, 102: 21-30.
- Garde-Cerdán, T.; Arias-Gil, M.; Ancín-Azpilicueta, C. 2007. Factores que influyen en la calidad del vino envejecido en barricas. La Semana Vitivinícola, 3201: 4166-4177.
- Garde-Cerdán, T.; Lorenzo, C.; Carot, J.M.; Jabaloyes, J.M.; Esteve, M.D.; Salinas, M.R. 2008. *Statistical differentiation of wines of different geographic origin and aged in barrel according to some volatile components and ethylphenols*. Food Chem., 111(4): 1025-1031.
- Garde-Cerdán, T.; Lorenzo, C.; Carot, J.M.; Esteve, M.D.; Climent, M.D.; Salinas, M.R. 2010. *Effects of composition, storage time, geographic origin and oak type on the accumulation of some volatile oak compounds and ethylphenols in wines*. Food Chem., 122: 1076-1082.
- Gautier, J.F. 2000. *Historie et actualité du tonneau*. Revue française d'œnologie, 181 : 33-35.
- Gautier, J.F. 2003. *Le tonneau à travers le âges*. Revue des œnologues, 109 : 13-15.
- Glories, Y. 1978. *Recherches sur la matière colorante des vins rouges*. Thèse de Doctorat ès Sciences. Université de Bordeaux II.
- Glories, Y. 1984. *La couleur des vins rouges*. Conn. Vigne Vin, 4 : 253-271.
- Glories, Y. 1990. *Oxygène et élevage en barriques*. Revue française d'œnologie, 124: 91-96.
- Goldberg, D.M.; Yan, J.; Ng, E.; Diamandis, E.P.; Karumanchiri, A.; Soleas, G.; Waterhouse, A. 1995. *A global survey of trans-resveratrol concentrations in commercial wines*. Am. J. Enol. Vitic., 46(2): 159-165.

Bibliografía

- Goldberg, D.M.; Karumanchiri, A.; Tsang, E.; Soleas, G. 1998a. *Catechin and epicatechin concentrations of red wines: regional and cultivar-related differences*. Am. J. Enol. Vitic., 49(1): 23-34.
- Goldberg, D.M.; Tsang, E.; Karumanchiri, A.; Soleas, G.J. 1998b. *Quercetin and p-coumaric acid concentrations in commercial wines*. Am. J. Enol. Vitic., 49(2): 142-151.
- Gómez-Plaza, E.; Gil-Muñoz, R.; López-Roca, J.M.; Martínez, A. 2000. *Color and phenolic compounds of young red wine. Influence of wine-making techniques, storage temperatura, and lenght of storage time*. J. Agric. Food Chem., 48: 736-741.
- González-Mendoza, L.A.; Pomar, M.; García, M.J. 2006. *Crianza de vinos tintos en barricas de roble*. Tecnología del Vino, 29(6): 67-70.
- Gordillo, B.; Rodríguez-Pulido, F.J.; Mateus, N.; Escudero-Gilete, M.L.; González-Miret, M.L.; Heredia, F.J.; De Freitas, V. 2012. *Application of LC-MS and tristimulus colorimetry to assess the ageing aptitude of Syrah wine in the Condado de Huelva D.O. (Spain), a typical warm climate region*. Anal. Chim. Acta, doi.org/10.1016/j.aca.2012.03.051.
- Guadalupe, Z.; Ayestarán, B. 2008. *Changes in the color components and phenolic content of red wines from Vitis vinifera L. Cv. "Tempranillo" during vinification and aging*. Eur Food Res Technol., 228: 29-38.
- Guchu, E.; Díaz-Maroto, M.C.; Pérez-Coello, M.S.; González-Viñas, M.A.; Cabezudo, M.D. 2006. *Volatile composition and sensory characteristics of Chardonnay wines treated with American and Hungarian oak chips*. Food Chem., 99(2): 350-359.
- Gutiérrez, I.; Sánchez-Palomero, E.; Vicario, A. 2005. *Phenolic composition and magnitude of copigmentation in young and shortly aged red wines made from the cultivars, Cabernet Sauvignon, Sensible and Syrah*. Food Chem., 92: 269-283.
- Guzmán, M. 2010. *Manual de espectrofotometría en enología*. Ed. AMV. Madrid.
- Hernández, T.; Estrella, I.; Dueñas, M.; Fernández de Simón, B.; Cadahía, E. 2006. *Evolución de la composición polifenólica de un vino tinto durante su permanencia en*

- botella, después del envejecimiento en barricas de roble español, francés y americano.* XXIX Congreso Mundial de la Viña y el Vino. Póster Enología 2.1. Logroño 25-30 junio de 2006.
- Hernández, T.; Estrella, I.; Dueñas, M.; Fernández de Simón, M.B.; Cadahía, E. 2007. *Influence of Wood origin in the polyphenolic composition of Spanish red wine aging in bottle, after storage in barrels of Spanish, French and American oak wood.* Eur. Food Res. Technol., 224: 695-700.
- Hidalgo, J. 2003. *Tratado de enología.* Ed. Mundi-Prensa Libros S.A. Madrid.
- Iñiguez, M.; Ortega, A.P.; Rosales, A.; Ayala, R.; Puras, R. 1995. *Estudio del color del los vinos tintos de la D.O.Ca.Rioja.* Monográficos Zubía. Vol. 7: 167-186. Ed. Instituto de Estudios Riojanos. Logroño.
- Ishi, A. ; Roudnitzky, N. ; Beno, N. ; Bensafi, M.; Hummel, T.; Rouby, C.; Thomas-Danguin, T. 2008. *Synergy and masking in odor mixtures: an electrophysiological study of orthonasal vs. retronasal perception.* Chem. Senses, 33: 553-561.
- Jeandet, PH. ; Chaudruc, B. ; Robillard, B. ; Peters, F. ; Tusseau, D. ; Conreux, A. ; Duteurtre, B. 2006. *Determination of the trans-resveratrol content of Champagne wines by reversed-phase HPLC.* J. Int. Sci. Vigne Vin, 40(2): 117-119.
- Jordao, A.M.; Ricardo-Da-Silva, J.M.; Laureano, O. 2007. *Ellagitannins from Portuguese oak wood (Quercus pyrenaica Willd.) used in cooperage: influence of geographical origin, coarseness of the grain and toasting level.* Holzforschung, 61(2): 155-160.
- Keller, R. 1992. *Les chênes dans le monde. Les chênes de tonnellerie en France: Quercus petraea et Quercus robur.* J. Int. Sci. Vigne Vin: "Le bois et la qualité des vins et de eaux-de-vie", nº fuera de serie: 7-28.
- Laszlavik, M.; Gál, L.; Misik, S.; Erdei, L. 1995. *Phenolic Compounds in Two Hungarian red wines matured in Quercus robur and Quercus petraea barrels: HPLC analysis and diode array detection.* Am. J. Enol. Vitic., 46(1) : 67-74.
- Lindoso, F.; Del Álamo, M.; Nevares, I.; Merino, S. 2005. *Características organolépticas de un vino tinto envejecido en barricas de roble español, americano, francés y*

Bibliografía

- húngaro*. XVIII Jornadas Científicas de los Grupos de Investigación Enológica (GIENOL). Palencia. Avances en Ciencias y Técnicas Enológicas-1: 244-246. Ed. Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León. Valladolid.
- Linpka, Z.; Tanner, H. 1974. *Une nouvelle méthode de dosage du acide tartrique dans les moûts, les vins et autres boissons (selon Rebelein)*. Revue Suisse de Viticulture, Arboriculture et Horticulture, 6(1) : 5-10.
- Martín, C.; Gallego, L.; Cárcel, L.M.; Nevares, I.; Del Álamo, M. 2008. *Características organolépticas del vino tinto envejecido con roble español (Q. petraea)*. VI Foro Mundial del Vino. Logroño. Trabajos nº54. Ed. Gobierno de La Rioja. ISBN: 978-84-8125-306-1. Logroño.
- Martínez, J. 1998. *Evolución del contenido polifenólico de los vinos de tempranillo durante el envejecimiento en barrica de roble, y posterior crianza en botella*. Viticultura/Enología Profesional, 57: 48-56.
- Martínez, J. 1999. *Envejecimiento en barrica 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. Logroño.
- Martínez, J. 2000. *Evolución de los vinos tintos de calidad durante la crianza en barrica. Experiencias en Aragón, Navarra y Rioja*. Congresos y Jornadas, 7, 27-47. Ed. Gobierno de La Rioja. Logroño.
- Martínez, J. 2004. *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.
- Martínez, J. 2006. *Incidencia del origen del roble en la crianza de los vinos de Rioja*. Investigación, 4, 9-123. Ed. Gobierno de La Rioja. Logroño.
- Martínez, J.; Barúa, M.; Gutierrez, A.R. 2004. *Incidencia del origen de la madera de roble en la composición aromática de los vinos durante la crianza*. Comunicación oral. XIX Reunión Anual Grupo de Trabajo Experimentación en Viticultura y Enología. Leiro (Orense). Reuniones Anuales del Grupo de Trabajo de Experimentación en Viticultura y Enología. Ed. Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, pp.187-193. Madrid.

- Martínez, J.; Barúa, M.; Gutierrez, A.R. 2005a. *Evolución de los vinos de tempranillo durante la crianza en barrica. Incidencia del origen del roble*. Monográficos Zubía, 16-17: 103-119. Ed. Instituto de Estudios Riojanos. Logroño.
- Martínez, J.; Barúa, M.; Gutiérrez, A.R. 2005b. *Incidencia del origen de la madera de roble en las características organolépticas de los vinos de tempranillo de la D.O.Ca.Rioja durante la crianza en barrica*. Póster. VIII Jornadas Científicas de los Grupos de Investigación Enológica (GIENOL). Palencia. Avances en Ciencias y Técnicas Enológicas-1: 233-234. Ed. Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León. Valladolid.
- Martínez, J.; Barúa, M.; Gutiérrez, A.R. 2006a. *Incidencia del origen del roble en la modificación de la composición aromática de los vinos durante la crianza*. Enólogos, 40: 60-63.
- Martínez, J.; Barúa, M.; Gutiérrez, A.R. 2006b. *Incidencia del origen del roble en la composición y calidad sensorial de los vinos durante la crianza en barrica*. Tecnología del Vino, 30: 61-66.
- Martínez, J.; Ojeda, S.; Rubio, P., Cadahía, E.; Fernández de Simón, B. 2007. *El roble español: una alternativa para la crianza de vinos de calidad*. Premio a la mejor comunicación. XIII Congreso Nacional de Enólogos. Enólogos, 47: 46-49.
- Martínez, J.; Cadahía, E.; Fernández de Simón, B.; Ojeda, S.; Rubio, P. 2008. *Effect of the seasoning method on the chemical composition of oak heartwood to cooperage*. J. Agric. Food Chem., 56(9): 3089-3096.
- Martínez, J.; Ojeda, S.; Rubio, P. 2011. *Aporte aromático del roble español Quercus pyrenaica durante la crianza en barrica de vinos de Tempranillo*. XI Congreso Nacional de Investigación Enológica (GIENOL). Jerez de La Frontera. Póster Acta, 555-558.
- Masson, G.; Puech, J.L.; Moutounet, M. 1996. *Composition chimique du bois de chêne de tonnellerie*. Bulletin de L'O.I.V., 785-786: 635-657.

Bibliografía

- Masson, G. ; Guichard, E. ; Fournier, N. ; Puech, J.L. 1997. *Teneurs en stéréo-isomères de la β -Méthyl- γ -octalactone des bois de chêne européens et américains. Application aux vins et aux – de – vie*. J. Sci. Tech. Tonnellerie, 3 : 1-8.
- Matejicek, D. ; Mikes, O. ; Klejdus, B. ; Sterbova, D. ; Kuban, V. 2005. *Changes in contents of phenolic compounds during maturing of barrique red wines*. Food Chem., 90(4) : 791-800.
- Mattivi, F. ; Reniero, F. ; Korhammer, S. 1995. *Isolation, characterization and evolution in red wine vinification of resveratrol monomers*. J. Agric. Food Chem., 43: 1820-1823.
- Miguel, C. ; Marín, M.J. ; Zamora, E. ; Álvarez, M.L. 2001. *Parámetros colorimétricos en vinos tintos sometidos a crianza*. Viticultura/Enología Profesional, 75: 38-45.
- Miller, D.P.; Howell, G.S.; Michaelis, C.S.; Dickmann, D.I. 1992. *The content of phenolic acid and aldehyde flavor components of white oak as affected by site and species*. Am. J. Enol. Vitic., 43(4): 333-338.
- Monagas, M.; Bartolomé, B.; Gómez-Cordovés, C. 2005. *Evolution of polyphenols in red wines from *Vitis vinifera* L. during aging in the bottle. II. Non-anthocyanin phenolic compounds*. Eur. Food Res. Technol., 220: 331-340.
- Monagas, M.; Martín-Álvarez, P.J.; Bartolomé, B.; Gómez-Cordovés, C. 2006. *Statistical interpretation of the color parameters of red wines in function of their phenolic composition during aging in bottle*. Eur. Food Res. Technol., 222: 702-709.
- Mosedale, J.R.; Ford, A. 1996. *Variation of the flavour and extractives of European oak wood from two French forest*. J. Sci. Food Agric., 70: 273-287.
- Mosedale, J.R.; Charrier, B.; Crouch, N.; Janin, G.; Savill, P.S. 1996. *Variation in the composition and content of ellagitannins in the heartwood of European oaks (*Quercus robur* and *Quercus petraea*). A comparison of two French forest and variation with heartwood age*. Ann. Sci. For., 53: 1005-1018.
- Mosedale, J.R.; Puech, J.L.; Feuillat, F. 1999. *The influence on wine flavour of the oak species and natural variation of heart wood components*. Am. J. Enol. Vitic., 50: 503-512.

- Moutounet, M. ; Puech, J.L. ; Keller, R. ; Feuillat, F. 1999. *Les caractéristiques du bois de chêne en relation avec son utilisation en oenologie. Les phénomènes de duramisation et ses conséquences*. Revue française d'œnologie, 174: 12-17.
- Nikfadjam, M.P.; May, B.; Tschiersch, C. 2009. *4-ethylphenol and 4-ethylguaiacol contents in bottled wines from the German "Württemberg" region*. Eur. Food Res. Technol., 230: 333-341.
- Noriega, M.J.; Casp, A. 2003. *Caracterización polifenólica y cromática de vinos tintos jóvenes vr. Tempranillo de la D.O. Navarra*. Viticultura/Enología Profesional, 88: 47-54.
- OIV (2011). Balance de *la situación de la vitivinicultura mundial en 2010*: en <http://www.oiv.int/oiv/info/esstatistiquessecteurvitivinicole?lang=es>.
- OIV (2012). *Nota de coyuntura del sector vitivinícola* en: <http://www.oiv.int/oiv/info/esconjoncture>.
- Ortega, C.; López, R.; Cacho, J.; Ferreira, V. 2001. *Fast análisis of important wine volatile compounds development and validation of a new method based on a gas chromatographic-flame ionisation detection análisis of dichloromethane microextracts*. Journal of Chromatography A., 923: 205-214.
- Ortega-Heras, M.; González-Sanjosé, M.L.; González-Huesta, C. 2007. *Consideration of the influence of aging process, type of wine and oenological classic parameters on the levels of wine volatile compounds present in red wines*. Food Chem., 103: 1434-1448.
- Palacios, J.M. 1991. *Historia del vino de Rioja*. Ed. La Prensa del Rioja. Logroño.
- Palacios, A.; Otaño, L. 2009. *Defectos en cata del vino aparecidos durante la crianza y la conservación del vino en bodega*. Revista Enología, nº2, año VI (Marzo-Abril): 1-4. www.revistaenologia.com.
- Peña, A.; Hernández, T.; Estrella, I.; Suárez, J. 1997. *Contenido de trans-resveratrol y glucósido de trans resveratrol en vinos españoles*. Grupos de Investigación Enología. Actas de las jornadas científicas 1997: 369-373.

Bibliografía

- Pérez-Coello, M.S.; Sanz, J.; Cabezudo, M.D. 1999. *Determination of volatile compounds in hydroalcoholic extracts of French and American oak wood*. Am. J. Enol. Vitic., 50 (2): 162-165.
- Pérez-Magariño, S.; González-Sanjosé, M.L. 2003. *Application of absorbance values used in wineries to estimate CIELab parameters in red wines*. Food Chem. 81(2): 301-306.
- Pérez-Magariño, S.; González-Sanjosé, M.L. 2004. *Evolution of flavanols, anthocyanins and their derivatives during the aging of red wines elaborated from grapes harvested at different stages of ripening*. J. Agric. Food Chem. 52(5): 1181-1189.
- Pérez-Magariño, S.; González-Sanjosé, M.L. 2005. *Importancia del momento de vendimia en la obtención de vinos de crianza: (II) repercusión sobre los compuestos fenólicos de bajo peso molecular*. Viticultura/Enología Profesional, 99: 29-35.
- Pérez-Prieto, L.J.; De la Hera-Orts, M.L.; López-Roca, J.M.; Fernández-Fernández, J.I.; Gómez-Plaza, E. 2003a. *Oak-matured wines: influence of the characteristics of the barrel on wine colour and sensory characteristics*. J. Sci. Food Agric., 83 : 1445-1450.
- Pérez-Prieto, L.J.; López-Roca, J.M.; Gómez-Plaza, E. 2003b. *Multivariate statistical analysis for the classification of oak-aged wines based on their chromatic characteristics*. Eur. Food Res. Technol., 217: 512-516.
- Pérez-Prieto, L.J.; López-Roca, J.M.; Martínez-Cutillas, A.; Pardo-Mínguez, F.; Gómez-Plaza, E. 2003c. *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.
- Pérez-Prieto, L.J.A.; Martínez-Cutillas, A.B.; López-Roca, J.M.A.; Pardo Mínguez, F.C.; Gómez-Plaza, E.A.. 2003d. *Evolución del color del vino durante la crianza en barricas de roble*. Enólogos, 26: 40-45.
- Pérez-Prieto, L.J.; Moya, M.; López-Roca, J.M.; Gómez-Plaza, E. 2003 e. *Influencia del origen de la madera y el nivel de tostado sobre los compuestos aromáticos extraíbles de virutas de roble*. Enólogos, 13: 14-18.

- Pérez-Prieto, L.J.; Bautista-Ortín, A.B.; Martínez-Cutillas, A.; López-Roca, J.M.; Gómez-Plaza, E. 2006. *Compuestos aromáticos extraíbles de la madera. Evolución durante la maduración en barrica y el envejecimiento en botella*. La Semana Vitivinícola, 3126: 2188-2190.
- Peyron, E. 1994. *Evolution of the phenolic composition of red wines in relation to the wood quality of oak barrels*. Revue française d'œnologie, 146: 6-10.
- Pollnitz, A.P.; Pardon, K.H.; Sefton, M.A. 2000. *4-Ethylphenol, 4-ethylguaiacol and oak lactones in Australian red wines*. The Australian & New Zealand Grapegrower and Winemaker, 438: 45-52.
- Pomar, M.; González-Mendoza, L.A. 2001. *Changes in composition and sensory quality of red wine aged in American and French oak barrels*. J. Int. Sci. Vigne Vin, 35(1): 41-48.
- Prida, A. 2011. *Is it possible to predict the sensory characteristics of barrel-aged wines by performing a chemical analysis of the wood?*. Wine Vitic. J., 4: 35-41.
- Prida, A.; Chatonnet, P. 2010. *Impact of oak-derived compounds on the olfactory perception of barrel-aged wines*. Am. J. Enol. Vitic., 61(3): 408-413.
- Prida, A.; Puech, J.L. 2006. *Influence of geographical origin and botanical species on the content of extractives in American, French and East European oak woods*. J. Agric. Food Chem., 54 : 8115-8126.
- Prida, A.; Puech, J.L. 2008. *Effect de l'espèce et des conditions écologiques sur les variabilités en ellagitanins et en composés volatils du bois de chêne à merrain dans un peuplement équien Quercus robur L., Quercus petraea Liebl*. Revue des œnologues, 126 : 50-53.
- Prieto, N ; Rodríguez-Méndez, M.L.; Leardi, R.; Oliveri, P.; Hernando-Esquisabel, D.; Iñiguez-Crespo, M.; De Saja, J.A. 2012. *Application of multi-way análisis to UV-visible spectroscopy, gas chromatography and electronic nose data for wine ageing evaluation*. Anal. Chim. Acta, 719: 43-51.

Bibliografía

- Puech, J.L.; Feuillat, F.; Mosedale, J.R. 1999. *The tannins of oak heartwood: structure, properties and their influence on wine flavour*. Am. J. Enol. Vitic., 50(4) : 469-477.
- Puech, C. ; Vidal, S. ; Pegaz, J.F.; Riou, C. ; Vuchot, P. 2006. *Influence des conditions de conservation des vins en bouteille sur leur évolution*. Revue des œnologues, 121: 13-16.
- Puértolas, E.; Saldaña, G.; Condón, S.; Álvarez, I.; Raso, J. 2010. *Evolution of polyphenolic compounds in red wine from Cabernet Sauvignon grapes processed by pulsed electric fields during aging in bottle*. Food Chem., 119: 1063-1070.
- Quinn, K; Singleton, V. 1985. *Isolation and identification of ellagitannins from white oak wood and estimation of their roles in wine*. Am. J. Enol. Vitic., 36(2) : 148-155.
- Radoux, C.; Gros, C. 1994. *Madera de roble y crianza de vinos tintos en barrica*. IX Jornadas Técnicas "Cursos Rioja": 9-48. Ed. Ayuntamiento de Haro (La Rioja).
- Reglamento CE nº 2676/1990 (1990), *por el que se determinan los métodos de análisis aplicables en el sector del vino*. Diario Oficial de la Comunidad Europea.
- Reglamento CE nº 1507/2006 (2006), *por el que se establece la organización común de mercado vitivinícola, en lo referente a la utilización de trozos de madera de roble en la elaboración de vinos y a la designación y presentación de los vinos sometidos a ese tratamiento*. Diario Oficial de la Comunidad Europea, L 280.
- Reglamento CE nº 479/2008, *por el que se establece la organización común del mercado vitivinícola, se modifican los Reglamentos CE nº 1493/1999, nº 1782/2003, nº 1290/2005 y nº 3/2008 y se derogan los Reglamentos CE nº 2392/86 y CE nº 1493/1999*.
- Retali, E. 2003. *Intérêt de l'élevage des vins rouges en fût de chêne. Application au Nielluccio et au Sciaccarello*. Revue française d'œnologie, 203: 22-26.
- Revilla, I.; González – Sanjosé, M.L.; Gómez – Cordobés, M.C. 1999. *Modificaciones cromáticas del vino tinto de crianza según el tipo de barrica en que envejece*. Food Sci. Tech. Int., 5 (2): 177-181.

- Revilla, I.; González-Sanjosé, M.L. 2001. *Effect of different oak woods on aged wine color and anthocyanin composition*. Eur. Food Res. Technol., 213: 281-285.
- Ribéreau-Gayon, P.; Stonestreet, E. 1965. *Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge*. Bull. Soc. Chim., 9: 2649-2652.
- Ribéreau-Gayon, P.; Stonestreet, E. 1966. *Dosage des tanins du vin rouge et détermination de leur structure*. Chimie Anal., 48, 188-196.
- Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A.; Dubourdieu, D. 1998. *Traité d'Oenologie. 2. Chimie du vin Stabilisation et traitements*. Ed. Dunod. Paris.
- Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A.; Dubourdieu, D. 2003. *Tratado de enología. Tomo 2: Química del vino. Estabilización y tratamiento*. Ed. Mundi Prensa. Madrid.
- Ruiz, M. 1999. *La crianza del vino tinto desde la perspectiva vitícola*. Ed. AMV. Madrid.
- Sanz, M.; Cadahía, E.; Esteruelas, E.; Muñoz, A.M.; Fernández de Simón, B.; Hernández, M.T.; Estrella, I. 2010a. *Phenolic compounds in chestnut (Castanea sativa Mill.) heartwood. Effect of toasting at cooperage*. J. Agric. Food Chem., 56: 9631-9640.
- Sanz, M.; Cadahía, E.; Esteruelas, E.; Muñoz, A.M.; Fernández de Simón, B.; Hernández, M.T.; Estrella, I. 2010b. *Phenolic compounds in cherry (Prunus avium) heartwood with view to their use in cooperage*. J. Agric. Food Chem., 58: 4907-4914.
- Sanz, M.; Fernández de Simón, B.; Cadahía, E.; Esteruelas, E.; Muñoz, A.M.; Hernández, M.T.; Estrella, I. 2011a. *Polyphenolic profile as a useful tool to identify the wood used in wine aging*. Anal. Chim. Acta, doi : 10.1016/j.aca.2011.12.012.
- Sanz, M.; Fernández de Simón, B.; Esteruelas, E.; Muñoz, A.M.; Cadahía, E.; Hernández, M.T.; Estrella, I.; Pinto, E. 2011b. *Effect of toasting intensity at cooperage on phenolic compounds in acacia (Robinia pseudoacacia) heartwood*. J. Agric. Food Chem., 59: 3135-3145.
- Sanz, M.; Fernández de Simón, B.; Esteruelas, E.; Muñoz, A.M.; Cadahía, E.; Hernández, M.T.; Estrella, I.; Martínez, J. 2012. *Polyphenols in red wine aged in*

Bibliografía

- acacia (Robinia pseudoacacia) and oak (Quercus petraea) wood barrels*. Anal. Chim. Acta, doi : 10.1016/j.aca.2012.01.061.
- Singleton Vernon L. 2000. *Le stockage des vins en barriques: utilisation et variables significatives*. J. Sci. Tech. Tonnellerie, 6 : 1-25.
- 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*. J. Agric. Food Chem., 45: 2584-2589.
- Spillman, P.J.; Sefton, M.A.; Gawel, R. 2004 . *The effect of oak wood source, location of seasoning and coopering on the composition of volatile compounds in oak-matured wines*. Aust. J. Grape Wine Res., 10: 216-226.
- Swaint, T.; Hillis, W.E. 1959. *The phenolic constituents of prunus domestica. The quantitative analysis of phenolic constituents*. J. Sci. Food Agric., 10: 63-68.
- Towey, J.P.; Waterhouse, A.L. 1996. *The extraction of volatile compounds from French and American oak barrels in Chardonnay during three successive vintages*. Am. J. Enol. Vitic., 47(2): 163-172.
- 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 œnologues, 84: 25-29.
- Vivas, N. 1999. *Los fenómenos de la óxido – reducción durante el envejecimiento de los vinos en barricas*. IV Congreso Nacional de Enólogos (1998): 63-76.
- Vivas, N. ; Glories, Y. 1993 . *Les phenomenes d'oxydoreduction lies a l'elevage en barrique des vins rouges : aspects technologiques*. Revue française d'œnologie, 142 : 33-38.
- Vivas, M. ; Glories, Y. ; François J. 1991. *Mise au point sur l'élevage des vins rouges en fûts de chêne. Le rôle des mécanismes oxydatifs et la diversité des constituants du bois cédés au vin*. Revue des œnologues, 62 : 17-21.

- Vivas, N. ; Glories, Y. ; Raymond, P. 1997. *Quelques observations sur l'évolution des qualités organoleptiques des vins rouges au cours de leur élevage en barriques neuves*. Revue française d'œnologie, 166 : 31-34.
- Wilkinson, K.L. ; Elsey, G.M. ; Prager, R.H. ; Pollnitz, A.P. ; Sefton, M.A. 2004. *Rates of formation of cis and trans-oak lactone from 3-methyl-4-hydroxyoctanoic acid*. J. Agric. Food Chem., 52: 4213-4218.
- Zamora, F. 2000. *La madera de roble y su incidencia sobre las características organolépticas de los vinos de crianza*. XIV Cursos Rioja: 7-36. Ed. Ayuntamiento de Haro (La Rioja).
- Zamora, F. 2003a. *El concepto de grano en tonelería. Un criterio para clasificar el roble*. Enólogos, 24: 24-28.
- Zamora, F. 2003b. *Elaboración y crianza del vino tinto: Aspectos científicos y prácticos*. Ed. AMV ediciones y Mundiprensa. Madrid.
- Zamora, F. 2005. *Los aromas que el roble aporta al vino: influencia del grado de tostado de las duelas*. Enólogos, 35.