



Universidad de Valladolid
Campus de Palencia

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR
DE INGENIERÍAS AGRARIAS**

Grado en Enología

**Estudio comparativo de vinos
elaborados con barricas y productos
alternativos tras un posterior
envejecimiento en botella.**

Alumno: Enrique Romeo Galindo

Tutora: María del Álamo Sanza

Cotutor: Ana Martínez Gil y
Jose Antonio Fernandez Escudero

Copia para el tutor/a

julio de 2017

ÍNDICE GENERAL de la MEMORIA

1. Resumen	1
2. Introducción	2
2.1 Composición del roble francés y roble americano	2
2.2 El uso de productos alternativos versus barrica y microoxigenación en el vino.	4
2.3 Envejecimiento en botella.	6
3. Justificación y objetivos	8
4. Material y métodos	9
a. Muestras	9
I. Vinos	9
II. Sistemas de envejecimiento	9
1. Vino-Madera	9
a. Astillas	9
b. Duelas	10
c. Barrica	11
2. Vino-Botella	12
b. Análisis químico de los parámetros enológicos	12
c. Análisis compuestos volátiles	14
d. Análisis sensorial	14
e. Análisis estadístico	15
5. Resultados y discusión	16
a. Parámetros enológicos	16
b. Compuestos volátiles	20
c. Análisis sensorial	22
6. Conclusiones	24
7. Bibliografía	26

1. RESUMEN

El tipo de roble utilizado y sistema de envejecimiento es un factor determinante en la crianza de los vinos, ya que según la elección escogida vamos a obtener un tipo de vino con unas características concretas. En los últimos años, el uso de productos alternativos en sustitución a la barrica se ha hecho muy popular, sobre todo en zonas vitivinícolas donde la legislación es más permisible, debido a su reciente inmersión en el mundo enológico. Para obtener unos buenos resultados en el uso de estos productos alternativos, hay que realizar una buena gestión de oxígeno, ya que, para hacer un proceso comparable a la crianza tradicional de vinos tintos, se debe tratar de reproducir la microoxigenación que ocurre dentro de la barrica. Existe una amplia bibliografía acerca del efecto que tiene el uso de productos alternativos versus al envejecimiento tradicional en barricas, aplicando, o no, microoxigenación en relación a la calidad y la evolución de los compuestos químicos presentes en los vinos. Sin embargo, no se han encontrado trabajos que estudien el comportamiento de los vinos procedentes de diferentes sistemas (barrica, astillas y duelas) tras su crianza en botella.

Es por ello que en este trabajo se ha realizado un estudio comparativo de un vino tinto embotellado que fue envejecido en diferentes sistemas: en barricas y con productos alternativos (astillas y duelas) de roble francés y de roble americano. Por lo tanto, el vino tras mantenerse en botella durante nueve años ha sido estudiado mediante análisis químico y sensorial, con el fin de analizar el comportamiento de los vinos en botella según el sistema de envejecimiento y la especie de madera empleada.

Tras el tratamiento de los datos, se observa que los parámetros enológicos, como grado alcohólico, acidez total, ácido acético, glucosa-fructosa, polifenoles totales, potasio, azúcares reductores y sulfuroso total, han obtenido diferentes concentraciones según el sistema de envejecimiento y origen de la madera empleados en la crianza de los vinos. Sin embargo, las absorbancias a 420, 520 y 620 y por lo tanto su índice de color (suma de las 3 absorbancias) presentan diferencias según el sistema de envejecimiento independientemente de la especie utilizada. Otros parámetros, como son el pH, ácido málico, tonalidad y turbidez, no han ofrecido diferencias significativas entre el sistema de envejecimiento y tipo de roble utilizado. En cuanto a los alcoholes superiores, el acetaldehído, el acetato de etilo y el metanol, ofrecen diferencias significativas en cuanto al tipo de sistema de envejecimiento utilizado y la especie de madera, en cambio, el resto de alcoholes superiores no ofrece diferencias significativas respecto al tipo de sistema y la especie de roble utilizado en su crianza. Haciendo referencia a la parte sensorial, en el roble americano se ha notado mayor diferencia al comparar productos alternativos entre sí, en cambio en el caso de roble francés, la diferencia ha sido más notoria cuando se comparaba barrica con productos alternativos, en concreto con sistema de envejecimiento con duelas.

2 INTRODUCCIÓN

El envejecimiento de los vinos es un proceso largo y delicado cuyo objetivo principal es mejorar las características organolépticas de los vinos. En dicho envejecimiento se producen dos etapas claramente diferenciadas, una crianza oxidativa seguida de una crianza reductora, en la crianza oxidativa se produce una entrada de oxígeno que modifica los compuestos polifenólicos del vino, a la vez que hay una cesión de componentes de la madera. En esta etapa el vino puede ser envejecido con diferentes especies de roble y diferentes sistemas utilizados (barrica o productos alternativos). La segunda etapa, 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 periodo de envejecimiento en madera.

Visto el proceso de envejecimiento en vinos y centrándonos en el estudio comparativo de vinos elaborados en barricas y productos alternativos tras un posterior envejecimiento en botella, se va a abordar los siguientes temas.

2.1 COMPOSICIÓN DEL ROBLE FRANCÉS Y ROBLE AMERICANO

El proceso de envejecimiento en vinos está determinado por el tipo de madera de roble empleada, según Fernández de Simón (2007), las especies de roble clásicamente consideradas en la industria tonelera, pertenecen en su mayoría al grupo de los robles blancos, y son *Quercus robour 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.

En cuanto a la composición química del roble, es 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 de los componentes de la madera, los cuales le aportan al vino aromas y sabores característicos relacionados con la calidad (Fernández de Simón, 2007).

La composición química de la madera 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);

- **Macromoléculas**, son polímeros que constituyen mayoritariamente la pared celular, dentro de ellos se pueden encontrar:
 - **Polisacáridos**; en este grupo se incluyen celulosa y hemicelulosas, 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.
- **Fracción minoritaria**, representa el 10% de la madera seca y son los compuestos solubles extraíbles por el vino, estos compuestos son los siguientes;
 - **Compuestos fenólicos**; dentro de ellos se encuentran;

❖ **Polifenoles de bajo peso molecular**, que a su vez se dividen en;

Ácidos fenólicos, en este grupo se encuentran los ácidos benzoicos 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 de la que provengan.

Cumarinas, derivados de los ácidos cinámicos, su contenido en el vino depende de la naturaleza y del tipo de secado de la madera. Dan al vino acidez y una pequeña cantidad de amargor. Las más importantes son la esculetina y la escopoletina.

Aldehídos fenólicos, identificados en la madera de roble pertenecen a la serie benzoica (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 el guayacol, 4-metilguayacol, 4-etilguayacol, isoeugenol, 4-vinilguayacol, siringol, entre otros. Los fenoles volátiles son responsables de aromas a humo, farmacia, especias, clavo, tostado.

❖ **Taninos**; pueden ser de dos tipos, condensado e hidrolizables.

Taninos hidrolizables; se clasifican en galotaninos y elagitaninos, en función de si, por hidrólisis ácida, liberan ácido gálico o elágico respectivamente. Los elagitaninos son bastante astringentes, mientras que los galotaninos son más amargos y ácidos, 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 y Dubourdieu, 1998).

Taninos condensados; son oligómeros y polímeros de flavanoles, no encontrándose en grandes cantidades en la madera de roble.

➤ **Compuestos aromáticos**; que a su vez se dividen en;

❖ **Compuestos furánicos**; se producen por termodegradación de las hemicelulosas dando los siguientes compuestos, furfural, 5-metilfurfural y 5-hidroximetilfurfural, de los que el furfural es el más abundante. Presentan aromas a almendra, almendra tostada y caramelo. Estos compuestos se originan durante el proceso de tostado de la madera por lo tanto, su concentración se incrementa con la intensidad del calentamiento.

❖ **Cetonas cíclicas y heterociclos nitrogenados**; Se forman durante el proceso de tostado y su origen está relacionado con los glúcidos (polisacáridos), dan lugar a los siguientes compuestos, maltol, 3 metil-2 furanona, 2,3-dimetil pirazina, 2,5-dimetil pirazina, 2,6-dimetil pirazina. El umbral de percepción de las cetonas cíclicas está en $\mu\text{g/l}$, no hace falta altas concentraciones para ser capaces de oler estas sustancias.

- ❖ **Lactonas;** son β -decalactona, β -nonalactona, β -decalactona y la γ -octalactona, aunque la más importante es β -metil- γ -octalactona o más comúnmente llamada “whiskylactona”, porque se identificó en dicha bebida. Los robles americanos tienen la concentración más elevada de esta lactona, así como la mayor proporción entre sus dos isómeros cis y trans, el cis es diez veces más odorante que el trans (Masson *et al.*, 1996).
- ❖ **Fenil cetonas;** estos compuestos son la acetofenona, acetovainillona, propiovainillona y butirivainillona. Tienen un umbral de percepción mayor que la vainillina.
- ❖ **Compuestos terpénicos, norisoprenoides, cetonas cíclicas y heterociclos nitrogenados;** En la madera de corazón de *Quercus robur* han sido identificados dos sequiterpenos 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 pirazinas, pirroles y piridinas, que proporcionan aromas a cacao, pan fresco y café.
- **Fracción mineral;** calcio, potasio, magnesio, manganeso, sílice, etc., son los principales minerales encontrados en la madera de roble, dicha madera es capaz de ceder cierto número de elementos minerales que pueden catalizar las oxidaciones de los vinos (Fernández-Golfín y Cadahía, 1999).

2.2 EL USO DE PRODUCTOS ALTERNATIVOS VERSUS BARRICA Y MICROOXIGENACIÓN EN EL VINO

El proceso de envejecimiento en vinos está determinado por el tipo de madera de roble empleada y también por la entrada de oxígeno hacia el vino que se produce durante el envejecimiento. Por lo tanto, dos aspectos deben ser considerados en el proceso de envejecimiento del vino. Por un lado, la composición de la madera durante su proceso de fabricación (secado y tostado), (Chatonnet, 2010; Butticaz *et al.*, 2007). Por otro lado, el oxígeno, ya que tiene una gran contribución en su envejecimiento y será muy diferente según el tipo de madera elegido (Vivas, 1997; Pérez *et al.*, 2003). De acuerdo con lo expuesto anteriormente, cuando se envejece un vino, también se debe elegir el tipo de sistema a utilizar, diferenciando la práctica tradicional de crianza en barricas, y el uso productos alternativos de roble (AOP) junto con pequeñas dosis de oxígeno (MOX) siguiendo una gestión individualizada para así poder adaptarse a cada tipo de producto (chips o duelas o cubos) y cada origen botánico de la madera. En ambas prácticas, los vinos experimentan una importante modificación en su composición, mejorando sus características sensoriales y aumentando su estabilidad, como consecuencia del aporte de sustancias propias del roble, principalmente aromas y taninos, y de las reacciones oxidativas que se favorecen.

La práctica de adicionar alternativos de madera al vino con el fin de imitar el envejecimiento tradicional de la barrica y el éxito de los vinos del nuevo mundo en el mercado mundial envejecidos de esta forma, ha obligado a cambiar las leyes de la Unión Europea con el fin de permitir el uso de «trozos de madera de roble». Estos

trozos de madera pueden encontrarse en diferentes formas en el mercado: polvo de roble, virutas, granulados, chips de roble, cubos, frijoles, dominó, bloques y segmentos (del Álamo, 2006).

Si consideramos las diferentes formas de añadir oxígeno a los sistemas de envejecimiento con alternativos, nos encontramos con dos estrategias completamente diferentes. La primera (Microoxigenación activa), consiste en la adición continua de pequeñas dosis de oxígeno (mg/L/mes), la cual no es controlada con precisión. Estas dosis de microoxigenación añadidas deben ser similares a la cantidad de oxígeno aportado al vino a través de la barrica, en estudios previos se ha estimado en valores de entre 2-4 mg/L/mes (Jones *et al.*, 2004), generalmente no son controlados con precisión (Castellari *et al.*, 2000; Du Toit *et al.*, 2006). Para barricas nuevas, Hidalgo Togores (Hidalgo, 2003), propone 2-4mg/L/mes como un valor promedio de la entrada de oxígeno a través de la barrica. Kelly y Wollan (2003) han calculado que la entrada de oxígeno a través de la madera de la barrica es menor de 2.5 mg/L/mes. Además, se ha estimado que el espacio de cabeza puede representar una tasa de oxigenación de 0,4 mg/L/mes. Considerando todos estos valores, se ha establecido que la incorporación de oxígeno al vino a través de la barrica es de 1 mg/L/mes. A estos valores, hay que añadirles la cantidad de oxígeno aportado durante el llenado inicial, que puede variar entre 1 y 6 mg/L de oxígeno. Claramente, diferentes valores han sido considerados, pero el objetivo de cualquier proceso de envejecimiento es mejorar las características organolépticas del vino, la cantidad apropiada de oxígeno a añadir, es la que puede ser consumida por el vino sin producir problemas de oxidación (Castellari *et al.*, 2004). El uso de esta estrategia implica una dosis de oxígeno fija que no considera el tipo de alternativo utilizado (tamaño, origen, tostados, etc.). Sin embargo, sería interesante gestionar mejor el proceso de envejecimiento del vino, controlando la entrada de oxígeno (Castellari *et al.*, 2000). Una dosificación especial para cada tipo de madera de roble, es esencial para el envejecimiento del vino. De acuerdo con las diferencias naturales derivadas del origen de la madera, se propone una segunda estrategia. Esta segunda estrategia consiste en una oxigenación adaptada a la demanda de oxígeno de las diferentes especies de madera de roble, a esta estrategia se le conoce como microoxigenación con dosis flotante (FMOX). Es una dosis que se puede adaptar hasta alcanzar el nivel de oxígeno disuelto deseado en el vino y este nivel puede ser mantenido durante todo el proceso de envejecimiento y así poder garantizar la mejor integración de la madera en el vino (Nevares *et al.*, 2009). En esta estrategia, es esencial marcar un nivel de oxígeno disuelto como punto de referencia, es decir, suministrar y mantener el contenido de oxígeno disuelto que tiene que estar disponible en el vino, de forma similar al que existe en una barrica durante todo el proceso de envejecimiento. Los valores de oxígeno disuelto encontrados por diferentes autores durante el proceso de envejecimiento del vino son variables, por regla general los valores medios se sitúan entre 20 y 50 µg/L (Moutounet y Mazauric, 2001)

Varios Investigadores (Monedero *et al.*, 2000; Spillman, 1999) han estudiado los factores que afectan las propiedades del aroma del vino envejecido en barricas de roble o con productos alternativos de roble, señalando que los vinos con alternativos eran menos satisfactorios en cuanto aromas que los vinos envejecidos en barricas. Otros autores han investigado el uso de virutas de madera de roble en fermentación (Perez-Coello *et al.*, 2000; Piracci *et al.*, 2001a, b; Sartini *et al.*, 2007), y se ha observado que da una mayor intensidad en vainillina y un mayor grado de astringencia en comparación con la fermentación en barricas. Sin embargo, se ha observado que los vinos procedentes de sistemas alternativos tienen una mayor pérdida de antocianinas, un aumento mayor de la polimerización de compuestos fenólicos y otros aspectos que claramente están relacionados con un proceso de envejecimiento más rápido que el que se da en el sistema tradicional de barricas (del Álamo *et al.*, 2004,

2010; Sartini *et al.*, 2007). Estos resultados concuerdan con los estudios de Piracci (2001a, 2001b) y puede ser debido a que las reacciones de condensación y polimerización de las antocianinas del vino son más lentas en barrica que en los sistemas con alternativos (astillas o duelas).

2.3 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 periodo de envejecimiento en 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 especial de su composición fenólica, lo que hace que no todos los vinos sean aptos para envejecer en dichos envases (Hernández *et al.*, 2007).

La crianza en botella sigue una curva cuya duración depende de las características del vino y sobre todo de su calidad, estas fases según (Zamora, 2003) son las siguientes;

- **Fase de maduración;** comienza tras el embotellado del vino, se desarrollan una serie de fenómenos en condiciones de reducción que incrementan la calidad sensorial del vino.
- **Fase de plenitud;** en este momento el vino alcanza su máxima calidad, dependiendo del tipo de vino, se mantrana una mayor o menor tiempo en esta fase
- **Fase de declive;** el vino tras alcanzar su máxima plenitud, comienza a decaer, siendo la duración de este periodo mayor o menor dependiendo de las características del vino y de las condiciones de conservación.

Según Dubourdieu (1992), cada vino evoluciona de diferente manera, teniendo cada fase comentada mayor o menor duración. Durante el envejecimiento en botella del vino se producen una serie de fenómenos (Hidalgo, 2003; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2003);

- **Evolución de las procianidinas o taninos:**
 - ❖ **Polimerización lineal de los taninos;** da lugar a una disminución de la astringencia debido a la precipitación de los polímeros formados.
 - ❖ **Condensación tanino-antociano;** se produce una modificación del color hacia matices amarillentos y anaranjados.
- **Reacciones de los antocianos:**
 - ❖ **Degradación y pérdida de los antocianos libres;** produciendo pérdida del color rojo del vino y su evolución hacía 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 combinados evoluciona hacía tonos teja, formándose complejas estructuras de tipo xantillium, y otra parte precipita en el vino.

❖ **Formación de piranoantocianos (visitinas y pinotinas);** 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 no se decolora por el anhídrido sulfuroso (Hidalgo, 2003).

➤ **Precipitación de polifenoles muy polimerizados;** en el envejecimiento en botella se produce un debilitamiento continuo del vino debido a la precipitación de polifenoles muy polimerizados, por ello es importante que el vino destinado a la crianza en barrica o alternativos, presente una cantidad notable de polifenoles (IPT>70) y un buen equilibrio de antocianos y taninos (proporción 1-4).

➤ **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.

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

➤ **Ausencia de luz;** la luz acelera el proceso de reducción, además de que puede aumentar las posibilidades de que un vino desarrolle la enfermedad de la luz, por eso es importante mantener baja luminosidad.

➤ **Temperatura de la bodega;** temperatura constante y entre 12°C y 15°C, no siendo superior a 18°C-20°C, ya que el vino evolucionaría rápidamente y de forma inadecuada.

➤ **Tapado de la botella;** se debe utilizar un tapón adecuado que evite problemas de aromas indeseables o contaminaciones como TCA, 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.

➤ **Volumen de la botella;** a menor volumen de la botella, mayor será la evolución del vino que contiene, la botella habitual de 750 ml es el volumen mínimo para que el vino tenga una evolución adecuada, siendo formatos magnum más recomendables para este tipo de envejecimiento.

➤ **Presencia de anhídrido sulfuroso;** se deben mantener niveles de sulfurosos adecuados, en torno a 30 mg/l, ya que valores superiores podrían dar olores desagradables y valores más bajos también podrían afectar de forma negativa a la conservación de los vinos.

No se ha encontrado bibliografía para realizar una comparativa de la evolución en botella dependiendo del sistema del que provenga.

3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

JUSTIFICACIÓN

El uso de productos alternativos a la barrica para el envejecimiento de vinos es una práctica muy habitual en los países del nuevo mundo enológico (Australia, Chile, Sudáfrica...), en cambio, en países más tradicionales (España, Italia, Francia...) apuestan más por el envejecimiento en barrica, aunque actualmente ha cambiado significativamente esta tendencia y cada vez se les da más peso a los productos alternativos, pero nunca abandonando la barrica. Los estudios centrados en los vinos tratados con alternativos son abundantes, sin embargo, no se han encontrado trabajos que evalúen la evolución y la vida de los vinos en botella, tras un previo envejecimiento del vino en diferentes sistemas (barrica, astillas y duelas).

Como consecuencia, al aumento de la utilización de productos alternativos para la crianza de los vinos debido al bajo coste que tienen, a la alta calidad que se está obteniendo en los vinos con este tipo de envejecimiento y a la falta de información de su evolución en botella, se ha realizado este estudio comparativo de vinos elaborados con barricas y productos alternativos tras un posterior envejecimiento en botella.

OBJETIVOS

El presente trabajo pretende plantear los siguientes objetivos:

- Evaluar diferencias en los principales parámetros enológicos y en los alcoholes superiores en función del origen del roble y sus diferentes sistemas de envejecimiento tras su crianza en botella durante nueve años.
- Evaluar sensorialmente si existen o no diferencias significativas entre los diferentes sistemas de envejecimiento tras su envejecimiento durante 9 años en botella.

4. MATERIAL Y MÉTODOS

a-) MUESTRAS

I. Vinos

El vino de partida, es un vino joven de la cosecha 2007, hecho de una única variedad tinta (cv. Tinta del País), pertenecientes a la denominación de origen Ribera Del Duero. Una vez acaba la fermentación maloláctica, se tomó una muestra para el análisis de los parámetros enológicos, y después el vino fue sulfitado con 35 mg/l de metabisulfito de potasio ($K_2S_2O_5$).

Dicho vino contó con la siguiente analítica, antes de ser envejecido:

Tabla 1:

Analítica inicial

Grado alcohólico	Acidez Total	Acidez Volátil	Azúcares Reductores	Intensidad de Color	Polifenoles Totales
13,6 %Vol.	4,9 g/L.	0,47 g/L.	1,3 g/L.	13	2,1 g/L.

Una vez sulfitado el vino fue puesto en contacto con madera en diferentes sistemas como se explicará a continuación.

II. Sistemas de envejecimiento

1. Vino-Madera

El vino fue envejecido en diferentes sistemas: en barricas y con productos alternativos (astillas y duelas) de roble francés y de roble americano, siendo así, un total de 3 sistemas de envejecimiento diferentes. El envejecimiento en contacto con madera tuvo una duración, de 6 meses en todos los casos.

Todos los vinos se envejecieron en la misma bodega donde la humedad y las condiciones de temperatura se controlaron a 65-75% y 15-16 ° C, con el fin de controlar los diferentes sistemas de la mejor manera, durante el período de envejecimiento.

Durante el curso del envejecimiento se añadieron más dosis de SO_2 , de manera similar en todos los sistemas, para mantener un nivel de SO_2 (25 mg/l) evitando la interferencia en los procesos MOX, que se utilizaron para los sistemas que contenían duelas y astillas.

a. Astillas

En este sistema se elaboraron dos depósitos idénticos de 225 litros de acero inoxidable, reproduciendo las mismas condiciones.

El duramen de roble utilizado para la fabricación de astillas proviene de *Q. petraea*, árboles cultivados en la región central (Francia) y de *Q. alba*, árboles cultivados en Missouri (EE.UU.). El secado y tostado de las maderas fue llevado a cabo en la

tonelería Intona. El proceso de secado se realizó al aire libre durante 3 años bajo el procedimiento habitual de esta tonelería. Tras este proceso, la madera se cortó en un tamaño aproximado de 1 cm x 0,5 cm, y posteriormente fue tostada con un nivel de intensidad media (200 ° C durante 35 min).

Una vez terminado el proceso de fabricación, se calculó la relación superficie/volumen para poder determinar la cantidad de astillas necesaria y así reproducir la misma relación de madera de barricas de 225 L, este cálculo fue determinado por el peso de los chips distribuidos en una superficie conocida.

La estrategia de MOX elegida ha sido flotante, es decir, se marcó un nivel de oxígeno disuelto a mantener en el vino que ha constituido el punto de consigna establecido en el procedimiento de MOX. Se consideró en 20 µg/L el nivel habitual de oxígeno disuelto en barricas nuevas ya que por regla general los valores medios se sitúan entre 20 y 50 µg/L (Moutounet y Mazauric, 2001). Esta dosis fue revisada con cada medida de oxígeno disuelto, aumentando o disminuyéndola de acuerdo con el punto de consigna establecido.

Tabla 2: Análítica del vino una vez envejecido con astillas y antes de ser embotellado:

	Francés astillas	Americano astillas
Ácido Tartárico (g/l)	1,4 ± 0,0	1,3 ± 0,0
Ácido Málico (g/l)	0,37 ± 0,03	0,28 ± 0,25
Potasio (mg/l)	1470 ± 28	1430 ± 56
Grado alcohólico (% Vol.)	13,87 ± 0,01	13,84 ± 0,04
Extracto seco (g)	30,3 ± 0,4	30,6 ± 0,1
Acidez total (g/l)	4,8 ± 0,0	4,8 ± 0,0
Acidez volátil (g/l)	0,68 ± 0,01	0,69 ± 0,02
SO ₂ Total (mg/l)	15 ± 2	16 ± 0
SO ₂ Libre (mg/l)	3 ± 1	3 ± 1
Azúcares reductores (g/l)	1,4 ± 0,0	1,5 ± 0,1
pH	3,74 ± 0,00	3,74 ± 0,00
IPT	65 ± 0	62 ± 2

b. Duelas

En este sistema y al igual que ocurre con las astillas se elaboraron dos depósitos idénticos de 225 litros de acero inoxidable, reproduciendo las mismas condiciones en ambos depósitos.

El duramen de roble utilizado para la fabricación de duelas, al igual que para la fabricación de astillas, proviene de *Q. petraea*, árboles cultivados en la región central (Francia) y de *Q. alba*, árboles cultivados en Missouri (EE.UU.). El secado de la madera también fue llevado a cabo al aire libre durante 3 años, en tonelería, de la manera habitual. Después del secado de la madera se cortó en tamaños de (100 cm x 8 cm x 1 cm), y fueron tostados con un nivel de intensidad media (200 °C durante 35 min). Todas las maderas fueron fabricadas (secado y tostado) al mismo tiempo por la misma tonelería.

Las duelas utilizadas para el envejecimiento, fueron medidas individualmente y numeradas con el fin de utilizar la superficie de madera exacta y así reproducir la relación superficie/volumen de barricas de 225 litros en acero inoxidable de 225 L con MOX.

El envejecimiento del vino con duelas tuvo la misma estrategia MOX que se ha explicado con anterioridad para el envejecimiento con astillas.

Tabla 3: Analítica del vino una vez envejecido con duelas y antes de ser embotellado:

	Francés Duelas	Americano Duelas
Ácido Tartárico (g/l)	1,2 ± 0,0	1,3 ± 0,2
Ácido Málico (g/l)	0,47 ± 0,04	0,44 ± 0,01
Potasio (mg/l)	1275 ± 134	1155 ± 49
Grado alcohólico (% Vol.)	13,64 ± 0,19	13,53 ± 0,19
Extracto seco (g)	29,9 ± 0,1	30,3 ± 0,1
Acidez total (g/l)	4,9 ± 0,0	4,8 ± 0,0
Acidez volátil (g/l)	0,64 ± 0,01	0,70 ± 0,14
SO ₂ Total (mg/l)	13 ± 0	12 ± 3
SO ₂ Libre (mg/l)	3 ± 1	3 ± 0
Azúcares reductores(g/l)	1,4 ± 0,0	1,3 ± 0,1
pH	3,72 ± 0,00	3,74 ± 0,00
IPT	68 ± 1	67 ± 1

C. Barricas

En este sistema al igual que ocurre con los anteriores, se realiza un envejecimiento por duplicado, es decir, dos barricas de roble francés y otras dos barricas de roble americano.

El vino que se metió en las barricas, siguió la dinámica tradicional de envejecimiento, utilizando barricas de *Quercus Petraea* de 225 L y *Quercus Alba*, también de 225 L, pertenecientes a la Tonelería Intona. El proceso de secado se realizó al aire libre durante 3 años bajo el procedimiento habitual de esta tonelería, posteriormente fueron tostadas con un nivel de intensidad medio (200-220°C durante 10 min).

Tabla 4: Analítica del vino envejecido en barricas antes de ser embotellado.

	Francés Barrica	Americano Barrica
Ácido Tartárico (g/l)	1,3 ± 0,0	1,3 ± 0,0
Ácido Málico (g/l)	0,44 ± 0,00	0,42 ± 0,00
Potasio (mg/l)	1210 ± 71	1290 ± 14
Grado alcohólico (% Vol.)	13,89 ± 0,00	13,82 ± 0,04
Extracto seco (g)	30,6 ± 0,1	30,6 ± 0,1
Acidez total (g/l)	4,9 ± 0,0	5,0 ± 0,0
Acidez volátil (g/l)	0,70 ± 0,00	0,70 ± 0,00
SO ₂ Total (mg/l)	42 ± 0	63 ± 14
SO ₂ Libre (mg/l)	10 ± 0	13 ± 1
Azúcares reductores (g/l)	1,3 ± 0,1	1,4 ± 0,0
pH	3,73 ± 0,00	3,73 ± 0,00
IPT	66 ± 0	66 ± 0

2. Vino-Botella

Pasados 6 meses de envejecimiento de los tres sistemas, fue mezclado cada vino con su duplicado. A continuación, se embotelló en botella bordelesa de 75 cl, utilizando como tapón corcho natural y se dejó reducir el vino en esa misma botella en posición horizontal durante 9 años con unas condiciones de humedad y temperatura controladas. Una vez transcurrido este tiempo, se tomó una muestra representativa, de cada vino para su posterior análisis químico y sensorial. Este muestreo consistió en 5 botellas de cada uno de los tipos de vino para el análisis químico y 8 botellas para el análisis sensorial.

b-). ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS PARÁMETROS ENOLÓGICOS

Las 30 botellas seleccionadas para el análisis químico (cinco muestras para cada tipo de envejecimiento y cada especie de madera) fueron analizadas en la estación enológica de Rueda siguiendo las metodologías descritas posteriormente.

Grado alcohólico:

Para la determinación del grado alcohólico, se ha utilizado un procedimiento normalizado PNT2-23, con el equipo MULTISPEC, bajo la norma ISO/IEC 17025.

El grado alcohólico es igual al número de litros de alcohol etílico contenidos en 100 litros de vino, medidos ambos volúmenes a 20°C.

Densidad relativa:

Para la determinación de la densidad relativa, se ha utilizado un procedimiento normalizado PNT2-27, con un DENSÍMETRO REFRACTÓMETRO DR 40, bajo la norma ISO/IEC 17025. Este equipo está destinado a las determinaciones de densidad relativa en vinos y bebidas espirituosas utilizando la celda de densimetría electrónica.

La densidad relativa, es el cociente de la masa volúmica de un vino o mosto por la masa volúmica del agua.

Extracto seco:

La determinación del extracto seco se realizó mediante el método oficial indirecto por densimetría, utilizando la fórmula de Tabarié.

El extracto seco es el conjunto de todas las sustancias que no se volatilizan a 100 °C.

Acidez total y pH:

La Acidez total y pH, fueron determinados utilizando un procedimiento Normalizado PNT2-01, con el equipo VALORADORES METTLER, bajo la norma ISO/IEC 17025.

La acidez total es la suma de los ácidos valorables del vino cuando se lleva el pH a 7 añadiendo una solución de hidróxido de sodio, la medida de pH por potenciometría se basa en la medida de la diferencia de potencial entre dos electrodos sumergidos en el líquido.

Ácido acético:

La presente determinación, tiene como objeto documentar la determinación de ácido acético por reacción enzimática seguida por fotometría, utilizando un equipo Lisa 3X3 Hycel, bajo la norma ISO/IEC 17025.

La acidez volátil en los vinos está constituida por la parte de los ácidos grasos pertenecientes a la serie acética que se encuentran en ellos, ya sea en estado libre o salificado.

Ácido l-málico y Ácido l-láctico:

La presente analítica, tiene como objeto documentar la determinación de ácido L-Málico y láctico por reacción enzimática seguida por fotometría, de forma que estén especificados todos los requisitos para su correcta realización, utilizando un equipo Lisa 3X3 Hycel, bajo la norma ISO/IEC 17025.

El ácido L-málico, en la forma de L-malato, se oxida por la enzima L-malato deshidrogenasa (L-MDH), en presencia de nicotinamida-adenin dinucleótido (NAD), a oxalacetato. La cantidad de NADH formado en esta reacción equivale a la concentración de L-malato.

En el caso de ácido láctico es semejante, L-láctico es oxidado por NAD en presencia de la enzima L-lactato deshidrogenasa (L-LDH) a piruvato. La cantidad de NADH formado en esta reacción equivale a la concentración de L-lactato.

Ácido tartárico:

La determinación del ácido tartárico se ha realizado mediante el método de Rebeleim modificado. El ácido tartárico se combina con el ácido vanádico formando un compuesto de color rojo, que es medible a 500nm mediante un espectrofotómetro.

Glucosa y fructosa:

Esta analítica, tiene como objeto documentar la determinación de glucosa + fructosa por vía enzimática, utilizando un equipo Lisa 3X3 Hycel, bajo la norma ISO/IEC 17025.

Glucosa + fructosa, determina la concentración de azúcares disueltos en el vino.

Azúcares reductores:

La determinación de azúcares reductores en vinos se ha realizado por el método Rebeleim, se basa en la oxidación de los azúcares reductores mediante una disolución de cobre divalente, en medio alcalino y en ebullición.

Anhídrido sulfuroso libre y total:

Se determinó el dióxido de azufre libre y total por valoración iodimétrica, siguiendo la reacción redox por voltametría. Este Procedimiento se aplica mediante los equipos Mettler DL-58, Mettler DL-70.

El SO₂ es oxidado en medio ácido por el iodo, la cantidad de iodo gastada hasta oxidar completamente el sulfuroso nos indicará su concentración en el vino.

Intensidad colorante:

Se mira la absorbancia con un espectrofotómetro UV-VIS 1700 Shimadzu (DE-EME-17), en cubeta de cristal de 1 mm a las longitudes de onda de A₄₂₀, A₅₂₀ y A₆₂₀, bajo la norma ISO/IEC 17025.

La Intensidad colorante es el resultado de la suma de estas absorbancias = A₄₂₀ + A₅₂₀ + A₆₂₀.

Tonalidad:

Para esta determinación, con ayuda de un espectrofotómetro UV-VIS 1700 Shimadzu (DE-EME-17), se mira la absorbancia en cubeta de cuarzo de 1 mm a las longitudes de onda de A₄₂₀ y A₅₂₀, bajo la norma ISO/IEC 17025.

La Tonalidad es el resultado del cociente de dichas absorbancias = $\frac{A_{420}}{A_{520}}$.

Polifenoles totales:

Para la determinación de los polifenoles totales se mide la absorbancia que producen los anillos bencénicos característicos de los compuestos polifenólicos, en la zona del ultravioleta con ayuda de un espectrofotómetro UV-VIS 1700 Shimadzu (DE-EME-17). Para ello diluimos la muestra 1:50 y medimos la absorbancia frente al agua destilada a 280 nm, con cubeta de cuarzo de 1 cm.

El índice de polifenoles totales es igual a la lectura obtenida a A_{280} multiplicado por la dilución hecha en la muestra, en este caso 50.

Potasio:

El potasio fue determinado por espectrofotometría de emisión atómica, mediante el uso de un espectrofotómetro de absorción atómica AA-6300 (EME-78), bajo la norma ISO/IEC 17025.

Turbidez:

Para la determinación de la turbidez, nos ayudamos de un Turbidímetro serie PCE-TUM 20 mediante el cual medimos la cantidad de NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez), que contienen nuestros vinos.

La turbidez es una medida del grado en el cual el vino pierde su transparencia debido a la presencia de partículas en suspensión.

c-). ANÁLISIS DE LOS COMPUESTOS VOLÁTILES

Metanol, acetaldehído, acetato de etilo, 1-Propanol, Isobutanol, 1-Butanol, 2-Metil-1-Butanol y 3-Metil-1-Butanol:

La presente analítica, tiene como objeto la determinación de metanol, acetaldehído, 1-Propanol, Isobutanol, 1-Butanol, 2-Metil-1-Butanol y 3-Metil-1-Butanol y acetato de etilo por CG/FID, mediante un Cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem. (EME-54).

d-). ANÁLISIS SENSORIAL

El análisis sensorial se realizó mediante diferentes pruebas triangulares, siguiendo la norma española ISO 4120:2004, esta norma internacional describe un procedimiento para determinar si existe diferencia o similitud sensorial perceptible entre muestras de dos productos. Este método es un procedimiento de elección forzada.

El procedimiento consiste en la preparación antes de la prueba de formularios de respuesta. Previamente, se homogenizan las muestras (8 botellas seleccionadas) y fueron abiertas dos horas antes, ya que el vino puede tener diferente reducción en cada botella, así conseguimos que cada muestra sea idéntica para todos los catadores. Las muestras son atemperadas a una temperatura adecuada para facilitar la diferenciación de las mismas (17-18 °C).

En la cata se presenta tres muestras con 75ml de vino en cada copa de cada tríada simultáneamente. La cata fue realizada por 17 catadores, hombres y mujeres con un rango de edad comprendido entre los 20-65 años. A cada uno de ellos se le presentó 3 distribuciones diferentes, de las 6 posibles (AAB, ABA, ABB, BAA, BBA, BAB) en cada

una de las pruebas. Se les autorizó a repetir la evaluación de cada muestra tantas veces como fuese necesario siguiendo siempre el mismo orden de cata.

Las diferentes pruebas comparativas se realizaron en diferentes días y se distribuyeron de la siguiente manera:

Tabla 5:

Distribución de las diferentes catas.

PRUEBA 1		PRUEBA 2		PRUEBA 3	
ASTILLAS AMERICANO	BARRICA AMERICANO	DUELAS AMERICANO	BARRICAS AMERICANO	DUELAS AMERICANO	ASTILLAS AMERICANO

PRUEBA 4		PRUEBA 5		PRUEBA 6	
ASTILLAS FRANCÉS	BARRICAS FRANCÉS	DUELAS FRANCÉS	BARRICAS FRANCÉS	ASTILLAS FRANCÉS	DUELAS FRANCÉS

Una vez realizada la prueba, se recogen todos formularios de los catadores y se anotan el número de respuestas correctas que ha tenido cada uno de ellos, con estas respuestas se realiza una estadística y se concluye si existe diferencia o no entre las muestras presentadas en la prueba.

e-) ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Se ha realizado un análisis estadístico de los parámetros enológicos mediante el programa estadístico SPSS versión 21.0 para Windows (SPSS, Chicago, Estados Unidos). Se utilizó un análisis de la varianza (ANOVA) para los parámetros enológicos, mediante un test de Duncan, con un nivel de significación de 0,05.

Para la realización del análisis estadístico en función de los resultados obtenidos en el test triangular del análisis sensorial, se siguió la Norma UNE EN ISO 4120-2008, dicha norma sirvió para la realización de la tabla 8, en la que se refleja la identificación positiva de los catadores y la desviación típica obtenida según los sistemas comparados en cada prueba. Calculándose así, el intervalo de confianza inferior unilateral de la población que puede percibir una diferencia entre las muestras, empleando la siguiente fórmula:

$$P_p = [1.5 \times (n/51) - 0.5] - 1.5 \times P \sqrt{(n/51) \times [1 - (n/51)/51]}$$

Siendo n, el número de identificación positiva de las 51 respuestas totales (17 catadores con 3 respuestas posibles), que identificaron los vinos de los diferentes sistemas en cada caso. P, es el intervalo de confianza que se ha obtenido en cada una de las diferentes pruebas triangulares.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

a. PARÁMETROS ENOLÓGICOS

En este apartado se va a comentar los diferentes parámetros enológicos que se han visto afectados según la procedencia del sistema y el tipo de roble utilizado.

La discusión de los datos se hará en primer lugar con una comparativa de los diferentes sistemas de envejecimiento en la misma especie de roble (letra minúscula), y por otro lado se realiza una comparativa global entre todos los sistemas y todos tipos de roble (letra mayúscula).

Tabla 6: Comparativa de los principales parámetros enológicos de los diferentes robles:

	ROBLE FRANCÉS			ROBLE AMERICANO		
	ASTILLAS	DUELAS	BARRICAS	ASTILLAS	DUELAS	BARRICAS
GRADO ALCOHÓLICO	14,05±0,03	13,98±0,04	14,11±0,04	14,03±0,01	14,00±0,00	14,09±0,08
	b	a	c	ab	a	b
	BCD	A	D	ABC	AB	CD
ACIDEZ TOTAL (gr/l)	4,2±0,0	4,3 ± 0,0	4,4 ± 0,0	4,2 ± 0,0	4,3 ± 0,0	4,5 ± 0,2
	a	b	c	a	ab	b
	A	A	AB	A	A	B
pH	3,77 ± 0,00	3,76 ± 0,00	3,77 ± 0,00	3,77 ± 0,00	3,77 ± 0,00	3,75 ± 0,00
	a	a	a	a	a	a
	A	A	A	A	A	A
ÁCIDO ACÉTICO (gr/l)	0,47±0,01	0,52 ± 0,02	0,58 ± 0,02	0,46 ± 0,03	0,51 ± 0,01	0,58 ± 0,03
	a	b	c	a	b	c
	A	B	C	A	B	C
ACIDO L-MÁLICO (gr/l)	0,13±0,01	0,15 ± 0,04	0,13 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,13±0,02	0,11 ± 0,01
	a	a	a	a	a	a
	A	A	A	A	A	A
ÁCIDO LÁCTICO (gr/l)	2,59±0,24	2,36 ± 0,40	2,71 ± 0,16	2,57 ± 0,32	2,80 ± 0,05	2,30 ± 0,28
	a	a	a	ab	b	a
	ABC	AB	BC	ABC	C	A
GLUCOSA +FRUCTOSA (gr/l)	0,44 ± 0,00	0,44 ± 0,00	0,47 ± 0,02	0,43 ± 0,00	0,44 ± 0,00	0,44 ± 0,00
	a	a	b	a	a	a
	A	A	B	A	A	A
AZÚCARES REDUCTORES (gr/l)	1,6 ± 0,0	1,6 ± 0,0	1,7 ± 0,0	1,6 ± 0,0	1,6 ± 0,0	1,7 ± 0,0
	ab	a	b	a	a	b
	AB	A	C	A	AB	C
SULFUROSO TOTAL (mg/l)	60 ± 11	63 ± 2	43 ± 1 3	67 ± 3	71 ± 4	43 ± 2
	b	b	a	b	b	a
	B	B	A	B	B	A
ABSORBANCIA A 420 nm	3,30±0,08	4,86 ± 0,05	4,66 ± 0,06	4,27 ± 0,06	4,86±0,07	4,64 ± 0,11
	a	c	b	a	c	b
	A	C	B	A	C	B
ABSORBANCIA A 520 nm	4,30±0,08	4,77 ± 0,04	4,46 ± 0,24	4,17 ± 0,1	4,77±0,05	4,64 ± 0,06
	a	c	b	a	c	b
	A	C	B	A	C	B
ABSORBANCIA A 620 nm	1,13±0,01	1,33±0,02	1,26 ± 0,01	1,15 ± 0,05	1,33±0,02	1,27 ± 0,02
	a	c	b	a	c	b
	A	C	B	A	C	B
I C(420+520+620 nm)	9,6 ± 0,1	11 ± 0,1	10,4 ± 0,2	9,6 ± 0,2	11 ± 0,1	10,6 ± 0,1
	a	c	b	a	c	b
	A	C	B	A	C	B
TONALIDAD	1,04±0,02	1,02 ± 0,00	1,05 ± 0,06	1,05± 0,02	1,02±0,02	1,00 ± 0,02

ESTUDIO COMPARATIVO DE VINOS ELABORADOS CON BARRICAS Y PRODUCTOS ALTERNATIVOS TRAS UN POSTERIOR ENVEJECIMIENTO EN BOTELLA

	a	a	a	a	a	a
	A	A	A	A	A	A
POLIFENOLES	60 ± 1	60 ± 2	59 ± 1	60 ± 0,6	61 ± 0,6	59 ± 1
TOTALES	a	a	a	a	b	a
	A	A	A	A	B	A
POTASIO (mg/l)	1382 ± 98	1370 ± 53	1404 ± 93	1394 ± 18	1347 ± 85	1430 ± 62
	a	a	a	a	a	a
	A	A	A	A	B	A
TURBIDEZ (NTU)	11,3 ± 9,5	11,5 ± 4,5	11,8 ± 10,5	10,3 ± 3,2	11,4 ± 1,3	11,7 ± 6,7
	a	a	a	a	a	a
	A	A	A	A	A	A

- Grado alcohólico:** El grado alcohólico de los vinos envejecidos en roble francés, presenta una concentración mayor en el vino envejecido en barricas que en el vino envejecido con astillas y a su vez, la concentración de este parámetro en el vino envejecido con astillas es mayor al vino envejecido en el sistema de duelas. En el caso del roble americano, los vinos envejecidos con astillas no presentan diferencias significativas respecto a los vinos envejecidos con duelas ni a los envejecidos en barrica. Sin embargo, el vino envejecido en barrica de roble americano mostró un grado superior al envejecido con duelas de esta especie. Cuando comparamos especies de roble entre sí, observamos que los vinos que han sido envejecidos en sistemas de barricas, tienen una mayor concentración de etanol que los vinos que han sido envejecidos en sistemas de duelas, independientemente de la especie. Otros autores han observado que el grado alcohólico es mayor cuando se utiliza roble francés que cuando se utiliza roble americano, debido a que, en el roble americano, la obtención de las duelas se realiza por el método de aserrado, en el que no se respeta el sistema radial de la madera, dando lugar a una posible evaporación mayor de los compuestos presentes en el vino. Dichos estudios están enfocados a un envejecimiento de 24 meses en madera (González-Mendoza *et al.*, 2006; Martínez, 2004; Pomar y González-Mendoza., 2001). Probablemente en este estudio no son significativas las diferencias entre estas especies debido a que el tiempo en barrica es 6 meses.
- Acidez total:** La acidez total de los vinos envejecidos con astillas es menor a la de los vinos envejecidos con duelas y a su vez, esta es menor que la de los vinos envejecidos en barricas. Esto hecho ocurre tanto en roble francés como en roble americano. Aunque en este último roble, no hubo diferencias significativas entre los vinos envejecidos con sistema de astillas y los vinos envejecidos con sistemas de duelas, ni tampoco diferencias entre los vinos envejecidos con sistema de duelas y los vinos envejecidos en barricas. Por otro lado, podemos ver que los vinos envejecidos en barrica de roble francés no mostraron diferencias respecto a la especie de madera, en cambio, los vinos envejecidos en barrica de roble americano obtuvieron la mayor concentración de este compuesto. Sin embargo, otros autores han observado que los vinos envejecidos en roble francés poseen una acidez total mayor al roble americano, debido a que *Quercus petraea* cede al vino mayor cantidad de ácidos (ácidos carboxílicos, fenólico y volátiles) (Aiken y Noble, 1984.; Martínez, 2004) cuando el tiempo de envejecimiento es de 338 días.

- **pH:** La tabla 6 muestra que el pH no se vio afectado ni por el sistema de envejecimiento ni por la especie de roble utilizada
- **Ácido acético:** Los resultados de la tabla 6 muestran que los vinos envejecidos en barricas tienen una mayor concentración de este ácido que los vinos envejecidos con los otros sistemas. Además, los vinos envejecidos con duelas presentan mayor concentración que los vinos envejecidos con astillas. Esta situación se da tanto en roble francés como en roble americano, por lo que el uso de una especie u otra en el envejecimiento de los vinos, resulta indiferente para este parámetro. El hecho de obtener una mayor concentración de ácido acético en vinos envejecidos en barrica, se atribuye a la porosidad de la misma, ya que se produce un aumento de los fenómenos oxidativos durante la crianza, en los cuales el etanol se oxida a ácido acético (González-Mendoza *et al.*, 2006). Otros autores, reflejan en sus estudios que los vinos envejecidos con madera, ya sea mediante barrica o productos alternativos, tienen un aumento en ácido acético, debido a que algunas unidades de xilosas de las hemicelulosas de la madera presentan grupos acetilo, las cuales pueden dar lugar a la formación de ácido acético libre, mediante hidrólisis, durante el tostado de dicha madera (del Álamo *et al.*, 2000; Martínez, 2004; Pomar y González-Mendoza *et al.*, 2001).
- **Ácido málico y láctico:** El ácido málico en los vinos fue igual independientemente del sistema y de la especie de roble utilizada. Sin embargo, el ácido láctico sí mostró diferencias cuando se usó roble americano, ya que el vino envejecido en barricas presentó una concentración menor de este ácido respecto al vino procedente del envejecimiento con duelas. Si comparamos los vinos de las diferentes especies, se observa que los vinos envejecidos con astillas no presentan diferencias entre las diferentes especies, pero si comparamos los vinos procedentes de envejecimiento con duelas, se observa una mayor concentración cuando se usó roble americano, sin embargo, en los vinos envejecidos en barricas es mayor la concentración cuando se envejece con roble francés.
- **Glucosa + Fructosa:** El vino procedente de la barrica de roble francés fue el que mayor concentración de glucosa-fructosa presentó y el único que ofrece diferencias significativas cuando se comparan globalmente los tipos de sistemas utilizados y el origen del roble.
- **Azúcares reductores:** En los sistemas de envejecimiento del roble francés, se observa una mayor concentración en los vinos procedentes de las barricas que en los vinos envejecidos con duelas, sin embargo, el sistema de envejecimiento con astillas, no ofrece diferencias significativas con los vinos procedentes del envejecimiento con duelas y en barricas. En el caso del roble americano, no hay diferencias entre sistemas de envejecimiento con duelas y astillas, en cambio, el sistema de barricas ofrece una concentración más elevada que el resto de sistemas de envejecimiento. Cuando comparamos diferentes sistemas y orígenes de roble, se observa que hay una mayor concentración de este compuesto en los sistemas de barricas. El hecho de que aumente la concentración de materias reductoras durante la crianza se debe a la degradación de los antocianos por hidrólisis, liberando glucosa, aunque este hecho también se debe a otros compuestos como los polisacáridos.

- **Sulfuroso total:** Como se puede observar en la tabla 6, los vinos procedentes de los sistemas de envejecimiento en barrica de ambas especies de roble, han obtenido una concentración de sulfuroso total menor que en el resto de sistemas, esta caída del sulfuroso se debe a una mayor microoxigenación a través de los poros de la barrica, atribuido a los fenómenos oxidativos producidos durante la crianza, (González-Mendoza *et al.*, 2006).
- **Absorbancias (420 nm, 520 nm y 620 nm) e IC:** Todas las absorbancias de ambos robles y sistemas de envejecimiento, siguen un mismo patrón, como se observa en la tabla 6. Los vinos envejecidos en los sistemas con duelas tienen mayores absorbancias en las tres longitudes de onda respecto a los vinos envejecidos en barricas, y a su vez, estas tienen mayores absorbancias respecto a los vinos envejecidos en sistemas con astillas. Por lo que podemos decir de forma general, que los vinos envejecidos en sistemas con duelas, tienen mayor intensidad de color respecto a los vinos envejecidos en barricas, y a la vez los vinos envejecidos en barrica tienen mayor intensidad colorante respecto a los vinos envejecidos con astillas. El hecho de que algunos vinos presenten mayor intensidad de color respecto a otros tras su envejecimiento, puede deberse a una mayor microoxigenación durante su crianza en madera, ya que una mayor presencia de oxígeno favorece las reacciones de polimerización y condensación de los antocianos, dando lugar a vinos con un color más estable en el tiempo (del Álamo *et al.*, 2000; Glories, 1990; Martínez, 2004).
- **Tonalidad:** Este parámetro, como observamos en la tabla 6, no se ve afectado por el sistema de envejecimiento, ni por la especie de roble utilizada.
- **Polifenoles totales:** En el caso del roble francés, no existen diferencias entre sistemas de envejecimiento, no siendo así en el caso del roble americano, ya que el vino procedente del envejecimiento con duelas tiene una mayor concentración de polifenoles totales respecto a los demás sistemas de envejecimiento. Cabe destacar que el sistema de envejecimiento con duelas del roble americano, ofrece diferencias significativas respecto a los demás sistemas de envejecimiento y respecto la especie de madera utilizada en la crianza, lo cual difiere de los estudios realizados por (Cadahía *et al.*, 2003), en su trabajo encontraron 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 de la madera de roble americano, ya que en dicha madera hay una menor cantidad de fenoles extraíbles, en cambio, en la madera de roble francés existe una mayor concentración de dichos compuestos.
- **Potasio:** Este elemento, no ofrece diferencia estadística en cuanto al tipo de sistema utilizado en el envejecimiento de los vinos de ambas especies de roble, pero sí ofrece diferencia cuando se comparan las diferentes especies de la madera, obteniéndose en el sistema de envejecimiento con duelas de roble americano la mayor concentración de este compuesto. Diversos autores, han demostrado en sus estudios una mayor concentración de potasio en los vinos envejecidos en roble americano, que se justificó por una mayor extracción de este compuesto en la madera (Aiken *et al.*, 1984).
- **Turbidez:** Este parámetro no ofrece diferencias significativas en cuanto al sistema en el que se han envejecido los vinos y tampoco ofrece diferencias

respecto a la especie de madera utilizada. Por lo que, la turbidez no se ve afectado en cuanto a la especie de roble y sistema utilizado.

b. COMPUESTOS VOLÁTILES

A continuación, se hará la comparativa entre los alcoholes superiores de cada tipo de roble utilizado en los diferentes sistemas de envejecimiento.

Al igual que en los parámetros enológicos, la discusión de los datos se hará en primer lugar realizando una comparativa de los diferentes sistemas de envejecimiento en la misma especie de roble (letra minúscula), y a continuación se realizará una comparativa global entre todos los sistemas y todos tipos de roble (letra mayúscula).

Tabla 7: Comparativa de los alcoholes superiores de roble francés y americano:

	ROBLE FRANCÉS ALCOHOLES SUPERIORES			ROBLE AMERICANO ALCOHOLES SUPERIORES		
	ASTILLAS	DUELAS	BARRICAS	ASTILLAS	DUELAS	BARRICAS
ACETALDEHÍDO (mg/l)	13,0±0,4 c C	12,0±1,2 b BC	10,0±0,2 a A	11,0 ±1,3 a AB	11,0 ± 0,8 a BC	10,0 ± 1,4 a A
ACETATO DE ETILO (mg/l)	71,0±1,0 a A	77,0±5,0 b BC	86,0 ± 3,0 c C	55,0 ± 11,2 a A	70,0 ± 12,4 b B	73,0 ± 1,4 b B
METANOL (mg/l)	182 ± 1 a A	182 ± 2 a A	187 ± 2 b B	181 ± 0,9 a A	186 ± 1 b B	190 ± 4 b B
1-PROPANOL (mg/l)	29 ± 0 a A	29 ± 1 a A	29 ± 1 a A	27 ± 4 a A	27 ± 4 a A	25 ± 5 a A
ISOBUTANOL (mg/l)	68 ± 1 a A	67 ± 1 a A	67 ± 1 a A	65 ± 3,6 a A	65 ± 3 a A	66 ± 1 a A
2-METIL-1-BUTANOL (mg/l)	71 ± 2 a A	71 ± 3 a A	70 ± 3 a A	67 ± 7 a A	66 ± 8 a A	63 ± 8 a A
3-METIL-1-BUTANOL (mg/l)	257 ± 3 a A	255 ± 4 a A	253 ± 4 a A	246 ± 13 a A	243 ± 21 a A	246 ± 8 a A

- Acetaldehído:** Este compuesto carboxílico volátil, es el más importante en el vino, ya que puede formarse tanto biológicamente (mediante la actividad de la levadura) como químicamente (por oxidación del vino). Este compuesto se caracteriza por unas notas aromáticas que nos recuerdan a hierba verde, manzana o nueces. Es muy volátil y activo en el sabor con un umbral de percepción de aproximadamente 100 mg/L en vinos y químicamente muy reactivo (Nykanen, 1986). Cabe destacar que todos vinos analizados, se encuentran por debajo del umbral de percepción, lo cual es positivo desde el punto de vista sensorial. La tabla 7 muestra que, en el caso del roble francés, existen diferencias significativas en cuanto al tipo de sistema utilizado, la menor concentración es alcanzada por el vino envejecido en barrica, seguido del vino envejecido con dueLAS y por último el vino envejecido con astillas, que obtiene la mayor concentración en cuanto a este compuesto. En el caso del roble americano, no se observan diferencias significativas en cuanto al tipo de

sistema de envejecimiento. Cuando analizamos estadísticamente de forma global ambos tipos de roble, se observan menores concentraciones en los sistemas de barricas, aunque sin diferencias significativas al vino envejecido con astillas de roble americano. El vino envejecido con astillas de roble francés presenta unas concentraciones más elevadas que el vino envejecido con astillas de roble americano. Sin embargo, los vinos procedentes del envejecimiento con duelas no presentan diferencias dependiendo de la especie de roble utilizada.

- **Acetato de etilo:** Este éster resulta de la unión del ácido acético y del etanol. De esta forma cuanto más cantidad de ácido acético encontremos en un vino, tendremos mayor probabilidad de que se produzca acetato de etilo. El umbral de detección para el acetato de etilo es de 150-180 mg/l y origina un olor a picado del tipo éster, que se asemeja a pegamento, disolvente o barniz (Bertuccioli *et al.*, 1983). En la tabla 7, observamos que todos vinos presentan una concentración menor al umbral de percepción. En el caso del roble francés, hay una mayor concentración de este compuesto en el vino envejecido en barricas que en el vino envejecido con duelas, y a su vez, este presenta mayor concentración que en el sistema de envejecimiento con astillas. En el caso del roble americano, los sistemas de envejecimiento de duelas y barricas no ofrecen diferencias significativas entre ellos, pero en cambio, sí que ofrecen diferencias cuando se comparan con el sistema de envejecimiento con astillas, alcanzando dicho sistema una concentración menor respecto a los anteriores sistemas. Cuando se comparan globalmente ambos tipos de roble, se observa que la menor concentración se da en los vinos procedentes del sistema de envejecimiento con astillas, que a su vez eran los vinos que tenían menor concentración de ácido acético (Tabla 6). Los vinos procedentes de los sistemas de envejecimiento con duelas de ambos robles no ofrecen diferencias significativas entre sí, en cambio, cuando comparamos los vinos envejecidos en barrica de roble americano, frente a vinos envejecidos en barrica de roble francés, sí que existen diferencias, esta última ofrece las concentraciones más altas de todos los sistemas, este hecho se debe a que los vinos envejecidos en este sistema obtuvieron la mayor concentración de ácido acético.
- **Metanol:** El metanol procede en su mayor parte de la actividad de las pectinasas que desmetilan las pectinas naturales del hollejo y del rapón, aunque también se produce en pequeñas concentraciones en la fermentación alcohólica del vino (Conde *et al.*, 2006). Su olor frutal penetrante es detectable a partir de 2 mg/l y se le ha fijado una concentración máxima de 500 mg/l en vino, ya que es tóxico y puede causar ceguera o incluso la muerte. En nuestro caso, los vinos presentan concentraciones mucho más bajas, por lo que no existe riesgo para la salud. En la tabla 7 se observa, en el caso del roble francés, que los vinos envejecidos en barrica presentan una concentración más alta que los vinos envejecidos con astillas y duelas. En el caso del roble americano, los vinos envejecidos en sistema de astillas, presentan una menor concentración de metanol que los vinos envejecidos en los sistemas de duelas y barricas. Globalmente, las concentraciones más altas de este compuesto se dan en los sistemas de barricas de ambos robles junto con el vino procedente de las duelas de roble americano.
- **1-Propanol, Isobutanol, 2-Metil-1-Butanol, 3-Metil-1-Butanol:** El resto de alcoholes estudiados no ofrecen diferencias significativas respecto al tipo de sistema de envejecimiento empleado, ni a la especie de roble utilizada. En ningún caso hay variaciones en la concentración de estos alcoholes superiores.

Sus olores son muy dispares y difíciles de reconocer, tomando notas a olores punzantes y penetrantes, el umbral de percepción de los mismos varía con su concentración, pero habitualmente se detectan a partir de las siguientes concentraciones, 1-Propanol (150 mg/l), Isobutanol (40 mg/l), 2-Metil-1-Butanol 180 mg/l, 3-Metil-1-Butanol (30 mg/l), (Noguerol pato et al., 2015). En nuestros vinos solo se podría percibir el Isobutanol, los demás compuestos están por debajo del umbral de percepción.

c. ANÁLISIS SENSORIAL

Las diferencias o similitudes organolépticas que se han visto entre los diferentes sistemas de envejecimientos y la especie de roble utilizado se muestran en la tabla 8. En primer lugar y como habíamos comentado anteriormente cabe decir que el análisis sensorial se realizó mediante diferentes pruebas triangulares, siguiendo la norma española ISO 4120:2004 con 3 respuestas por catador. Calculándose así, el intervalo de confianza inferior unilateral de la población que puede percibir una diferencia entre las muestras, empleando la fórmula que viene descrita en el apartado de análisis estadístico.

Tabla 8: Estadística del test triangular.

VINO	TEST TRIANGULAR	IDENTIFICACIÓN POSITIVA	P
AMERICANO	Barrica vs Astillas	22/51	0.1
	Barrica vs Duelas	17/51	NS
	Astillas vs Duelas	24/51	0.05
FRANCÉS	Barrica vs Astillas	23/51	0.05
	Barrica vs Duelas	27/51	0.001
	Astillas vs Duelas	23/51	0.05

- **Roble americano:**

En el primer test triangular en el que se comparaban sistemas de envejecimiento en barrica con sistema de envejecimiento con astillas, se obtuvo que, un 1,4 % de la población mundial pueda percibir diferencias entre ambos sistemas, con un nivel de significación del 90 %. En el segundo test realizado en el que se comparaban sistemas de envejecimiento en barrica con sistemas de envejecimiento con duelas podemos observar que los catadores no fueron capaces de distinguirlos. Sin embargo, en el tercer test triangular realizado, en el que se comparaban sistemas de envejecimiento con astillas con sistemas de envejecimiento con duelas, podemos afirmar, que al menos un 3,31 % de la población mundial, puede percibir diferencias entre las muestras con un nivel de significación del 95%.

Por lo tanto, una vez vistos los resultados, podemos decir que las mayores diferencias, referentes al ámbito sensorial del roble americano, se dan al comparar los sistemas de envejecimiento con alternativos entre sí. En cambio, cuando comparamos la barrica frente a los alternativos, las diferencias son menores, ya que un porcentaje muy pequeño de la población sería capaz de identificar las muestras de astillas y no serían capaces de diferenciar los vinos procedentes del envejecimiento con duelas.

- **Roble francés:**

En el primer test triangular en el que se comparaban sistemas de envejecimiento en barrica con sistema de envejecimiento con astillas, se obtuvo que, un 0,5 % de la población mundial pueda percibir diferencias entre ambos sistemas, con un nivel de significación del 95 %. Cuando se realizó la comparativa entre el sistema de envejecimiento en barricas y el sistema de envejecimiento con duelas, se obtuvo que, al menos un 5,03 % de la población mundial, pueda percibir diferencias entre las muestras, con un nivel de significación del 99 %. Estos resultados coinciden con los encontrados por (Cano *et al.*, 2008), obtuvieron en sus estudios un alto grado de significación al comparar mediante pruebas triangulares realizadas por catadores no expertos, vinos envejecidos en barrica francesa con vinos tratados con duelas de origen francés. En el último test triangular realizado, se comparó un envejecimiento de un sistema con astillas frente a un envejecimiento de un sistema con duelas, se obtuvo que, un 0,5 % de la población mundial sea capaz de percibir diferencias entre las muestras con un nivel de significación del 95 %.

Visto los diferentes test triangulares del roble francés, podemos concluir que cuando se comparan los sistemas de astillas con sistemas de barricas o duelas, un porcentaje muy pequeño de la población, casi insignificante, podía notar diferencias organolépticas entre los sistemas. En cambio, cuando se comparan los sistemas de envejecimiento en barrica frente a sistemas de envejecimiento con duelas, un mayor porcentaje de la población puede apreciar las diferencias.

6. CONCLUSIONES

Tras analizar los resultados obtenidos en el presente estudio, se puede observar lo siguiente:

- Tras 9 años de botella, los vinos que han sido envejecidos en sistemas de barricas, tienen una mayor concentración de etanol, que los vinos que han sido envejecidos en sistemas de duelas, independientemente de la especie.
- La acidez total, sin comparar especies, fue mayor en los vinos envejecidos en barricas, seguido del vino envejecido en duelas y por último del vino procedente del envejecimiento con astillas, aunque el roble americano sin existencia de diferencias significativas.
- La concentración de ácido acético es igual en los vinos de los diferentes sistemas, indistintamente utilizemos una u otra especie de roble.
- En cuanto a la glucosa-fructosa, el único sistema que presentó diferencias y alcanzó la mayor concentración, fue el sistema de envejecimiento en barrica de roble francés.
- Los azúcares reductores han tenido mayor concentración tras nueve años de botella en los vinos procedentes de los sistemas de envejecimiento en barricas de ambas especies de roble, al contrario que ocurre con el sulfuroso total, los sistemas de barrica de ambas especies de robles han tenido una concentración de sulfuroso total menor que en el resto de sistemas.
- Respecto a las absorbancias e índice de color, ambos robles y sistemas de envejecimiento han seguido el mismo patrón, obteniéndose así, un mayor color en los vinos de los sistemas de envejecimiento con duelas, seguido de las barricas y por último los sistemas de envejecimiento con astillas.
- Los vinos tras nueve años en botella que presentaron mayores polifenoles totales y potasio fueron los que procedían del sistema de envejecimiento con duelas americanas.
- El pH, ácido málico, tonalidad y turbidez de los vinos envejecidos 9 años en botella no han presentado diferencias significativas en cuanto al tipo de sistema de envejecimiento ni la especie de roble.
- El acetaldehído ha obtenido concentraciones menores en los vinos de los sistemas de envejecimiento con barricas de ambos tipos de roble, aunque sin diferencias significativas con el sistema de envejecimiento con astillas de roble americano.
- En el acetato de etilo, la menor concentración de este compuesto se da en los sistemas de envejecimiento con astillas de ambos tipos de roble.
- El metanol, se observan mayores concentraciones en los sistemas de barricas de ambos robles y en el sistema de duelas de roble americano, el resto de sistemas no ofrece diferencias significativas entre sí.

ESTUDIO COMPARATIVO DE VINOS ELABORADOS CON BARRICAS Y PRODUCTOS ALTERNATIVOS TRAS UN POSTERIOR ENVEJECIMIENTO EN BOTELLA

- Tras nueve años de botella, el 1-Propanol, Isobutanol, 2-Metil-1-Butanol, 3-Metil-1-Butanol no ofrecen diferencias significativas respecto al tipo de envejecimiento empleado y al origen de la madera.
- El análisis sensorial mostró que los vinos tras 9 años de botella eran muy parecidos, procedieran de un sistema de envejecimiento u otro, ya que el porcentaje de población capaz de percibir diferencias era muy bajo.

Por lo tanto, visto todas conclusiones definitivas, podemos decir que el empleo de productos alternativos junto con microoxigenación adecuada, en sustitución a la crianza tradicional en barrica, no ofrece unas diferencias muy notorias en cuanto a la obtención del producto final en botella, por lo que podría ser una forma de envejecer los vinos con un alto grado de satisfacción y menores costes económicos para las bodegas.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Aiken JW, Noble C. Composition and sensory properties of Cabernet Sauvignon wine aged French versus American oak barrels. *Vitis*. 1984; 23: 27-36.
- Bertuccioli M, Daddi C, Sensidoni A. Sensory quality in foods and beverages. Definition, measurement and control. Soc. Chem. Ind. London. 1983.
- Butticaz S, Rawyler A. Discriminación analítica de los vinos tratados con roble de los criados en barricas de roble. *Rev. Suisse Vitic. Arboric. Hortic.* 2007; 39: 367.
- Cadahía E, Fernández de Simón B, Jalocha J. Volatile compounds in Spanish, French and American oak woods after natural seasoning and toasting. *J. Agric. Food. Chem.* 2003; 51 (20): 5923-5932.
- Cano M, Bautista AB, Pardo F, López JM, Gómez E. Sensory descriptive analysis of a red wine aged with oak chips in stainless steel tanks or used barrels: effect of the contact time and size of the oak chips. *J. Food. Qual.* 2008; 31: 645-660.
- Castellari M, Matricardi L, Arfelli L, Galassi S, Amati A. Flavonols in grapes, grape products and wines: Burden, profile and influential parameters. *Food Chem.* (2000); 69: 61.
- Castellari M, Simonato B, Torielli GB, Spinelli P, Ferrarini R. Effects of different enological treatments on dissolved oxygen in wines. *Ital. J. Food Sci.* 2004; 16: 387.
- Chatonnet P, Dubourdieu D. Comparative study of the characteristics of american White oak (*Quercus petraea* and *Quercus robur*) for production of barrel aging of wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 1998; 49 (1): 79-85.
- Chatonnet P, Fleury 1ª, Boutou S, Palacios P. Puesta en evidencia de una nueva fuente de contaminación de 2, 4,6-tricloroanisol (TCA) en el vino a partir de la madera de roble *Quercus sp.* y su efecto durante la crianza en barricas. *Enoviticultura.* 2010; 6: 2-11.
- Conde E, Rodríguez, MA, Rodríguez JJ, Cabrera H, Pérez JP. Determinación de volátiles mayoritarios en vinos tintos de las islas canarias; Jornadas técnica vitivinícolas canarias. 2006; [En línea] pp.135-144.
- Del Álamo M, Bernal JL, Gómez Cordovés C. Influencia de la especie de roble de barricas nuevas y usadas en el envejecimiento de un vino tinto de la D.O Ribera del Duero. *Food Sci. Tech. Int.* 2000; 6 (6): 483-493.
- Del Álamo M, Casado L, Hernández V and Jiménez JJ. Determination of free molecular phenolics and catechins in wine by solid phase extraction on polymeric cartridges and liquid chromatography with diode array detection. *J. Chromat. A.* 2004 1049(1-2): 97-105.
- Del Álamo M, Nevares I, Gallego L, Fernández de Simón B and Cadahía E. Micro-oxygenation strategy depends on origin and size of oak chips or staves during accelerated red wine aging. *Anal. Chim. Acta.* 2010,660 (1-2): 92-101.
- Del Álamo M. Sistemas alternativos al envejecimiento en barrica. *ACE Rev. Enol* 74 (Octubre). (2006). Available at: http://www.acenologia.com/ciencia76_03.htm.

- Du Toit WJ, Marais J, Pretorius IS, Toit MD. Oxygen in must and wine: A review. *S. Afr. J. Enol. Vitic.* 2006; 27: 76.
- Dubourdieu D. *Les grands Bourdeaux de 1945 à 1988*. Ed. Mollat. Burdeos. 1992.
- Fernández de Simón B, Cadahía E, del Álamo M and Nevares I. 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.* 2010; 660 (1–2): 211–220.
- Fernández de Simón B. *La madera en el envejecimiento de vinos. Informe técnico. IV encuentro enológico. Crianza en barricas y otras alternativas*. Ed. Fundación por la cultura del vino. Madrid. 2007; 99-105.
- Fernández-Golfín JI, Cadahia E. 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*. Ed. Gobierno de La Rioja. Logroño. 1999; 3: 11-66
- Glories Y. Oxygene et élevage en barriques. *Revue Française d’oenologie*. 1990; 124: 91-96.
- González-Mendoza LA, Pomar M, García MJ. Crianza de vinos tintos en barricas de roble. *Tecnología del vino*. 2006; 29 (6):67-70.
- Hernández T, Estrella I, Dueñas M, Fernández de Simón M.B, Cadahía E. 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.* 2007; 224: 695-700.
- Hidalgo J. *Tratado de enología*. Ed. Mundi-Prensa Libros S.A. Madrid. 2003.
- Jones PR, Kwiatkowski MJ, Skouroumounis GJ, Francis IL, Lattey KA, Waters EJ, Høj PB. Exposure of red wine to oxygen post-fermentation- if you can’t avoid it, why no control it?. *Aust. N. Z. Wine Ind. J.* 2004; 19:17.
- Kelly M, Wollan D. Micro-oxygenation of wine in barrels. *Aust. N. Z. Grap. Wine* (2003); 29.
- Martínez J. *Incidencia del origen de la madera de roble en la calidad de los vinos de tempranillo de la D.O.Ca Rioja durante la crianza en barrica*. Tesis doctoral. Universidad de La Rioja. 2004.
- Masson G. Puech J.L; Moutounet M. Composition chimique du bois de chêne de tonnelleire. *Bulletin de L’O.I.V.* 1996; 785-786:635-657.
- Monedero L, Olalla M, Villalón M, López-García H and López MC. Standardisation of the chromatic characteristics of sobretablas wine macerates obtained by an accelerated ageing technique using heating and oak shavings. *Food Chem.* (2000); 69(1): 47–54.
- Moutonet M, Mazauric JP. L`oxigène dossous dans les vins. *Rev. Fran. D’Oenol.* (2001); 12.
- Nevares I, del Álamo M, Gallego L, González C, Vargas M, Crespo R, Cárcel L. La medida del oxígeno disuelto en vinos tintos microoxigenados con alternativas de madera de roble, X Congreso Nacional de Viticultura y Enología, 2009. In: *Gienol* (Ed.),

- Noguerol R, Sieiro T, González C, Cancho B, Simal J. Evaluation of the effect of fenhexamid and mepanipyrim in the volatile composition of Tempranillo and Graciano wines. *Food. Res. Inter.* 2015; 71: 108–117.
- Nykanen L. Formation and occurrence of flavor compounds in wine and distilled alcoholic beverages. *Am J Enol Vitic.* 1986; 37: 84-96.
- Perez-Coello MS, Sanchez MA, Garcia E, Gonzalez-Vinas MA, Sanz J and Cabezudo MD. Fermentation of white wines in the presence of wood chips of American and French oak. *J. Agric. Food Chem.* 2000; 48(3): 885–889.
- Piracci A, Bucelli P, Faviere V, Giannetti F, Lo Scalzo R and Novello E. Frammenti legnosi e vino: Alcune specifiche tecniche di chips e staves di rovere. *L'Enologo.* 2001a ;(7–8): 97–106.
- Piracci A, Bucelli P, Faviere V, Giannetti F, Lo Scalzo R and Novello E. Frammenti legnosi oak-chips e staves: Contributo alla stabilizzazione del colore. *L'Enologo.* 2001b;(10-10) 103–109.
- Pomar M.; González-Mendoza LA. Changes in composition and sensory quality of red wine aged in American and French oak barrels. *J. Int. Sci. Vigne Vin.* 2001.; 35 (1): 41-48.
- Prida A, Chatonnet P. Impact of oak-derived compounds on the olfactory perception of barrel-aged wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 2010; 61 (3): 408-413.
- Ribéreau-Gayon P, Glories Y, Maujean A, Dubourideu D. *Tratado de enología. Tomo 2: Química del vino. Estabilización y tratamiento.* Ed. Mundi Prensa. Madrid. 2003.
- Sartini E, Arfelli G, Fabiani A, Piva A.. Influence of chips, lees and micro-oxygenation during aging on the phenolic composition of a red Sangiovese wine. *Food Chem.* 2007; 104(4): 1599–1604.
- Spillman P. Wine quality biases inherent in comparisons of oak chip and barrel system. *Aust. N. Z. Wine Ind. J.* 1999; 14 (2): 25–33.
- Vivas N. *Recherches sur la qualité du chêne franc, ais de tonnellerie (Q. petraea Liebl., Q. robur L.) et sur les mécanismes d'oxydoréduction des vins rouges au cours de leur élevage en barriques.* Université de Bordeaux II, Bordeaux, 1997.
- Zamora F. *Elaboración y crianza del vino tinto: Aspectos científicos y prácticos.* Ed. AMV adiciones y mundiprensa. Madrid. 2003.