



**MASTER OFICIAL EN
SEGURIDAD Y BIOTECNOLOGÍA ALIMENTARIAS.
2006-200**

TESIS DE MASTER,

**“INCIDENCIA DEL USO DE DISTINTOS TIPOS DE
CHIPS DE ROBLE SOBRE LA COMPOSICIÓN VOLÁTIL
FINAL DE VINOS DE LA VARIEDAD MENCÍA Y TINTA
DEL PAÍS.”**

Beatriz Angulo Palacios

Burgos, Julio de 2007

Tutora: M^a Luisa González San José

1. INTRODUCCIÓN

El vino es definido como el alimento natural obtenido exclusivamente por fermentación alcohólica, total o parcial, de uva fresca, estrujada o no, o de mosto de uva (Ley 24/2003 de la viña y del vino). Su composición es compleja, y sus constituyentes pueden provenir de la materia prima o del proceso fermentativo y a su vez en los vinos envejecidos en barrica aparecen compuestos extraídos de la madera.

En este sentido sus compuestos aromáticos también presentan un origen diverso, así, tradicionalmente los aromas del vino se han agrupado de acuerdo con su origen o procedencia estableciéndose cuatro grandes grupos:

Aromas primarios o varietales: que están relacionados con la variedad de uva utilizada.

Aromas prefermentativos: son los resultantes de las modificaciones que sufre la uva a lo largo de los tratamientos efectuados antes de la fermentación.

Aromas secundarios o fermentativos: aparecen principalmente durante la fermentación alcohólica por acción de las levaduras o también durante la fermentación maloláctica por acción de las bacterias.

Aromas terciarios o postfermentativos: son los que aparecen a lo largo del envejecimiento del vino ya sea en barrica o en botella.

El contacto del vino con la madera data de la llegada de los romanos a las Galias, y durante siglos este binomio se mantuvo principalmente por razones comerciales. No fue hasta finales del siglo XVIII cuando apareció el concepto “crianza” más o menos como hoy lo conocemos. Es decir, fue apenas hace 200 años cuando el uso de la barrica pasó de ser un mero medio de transporte o almacenamiento, a ser una “técnica” para producir vinos distintos y, en general, de calidades superiores, y más apreciados. Por tanto, la crianza del vino en madera es una práctica relativamente moderna. En este contexto, el origen del binomio roble-vino es incierto, no habiendo evidencias históricas del momento en el que el roble se convierte en la madera ideal para la elaboración de las tinajas, tinajas, barriles o barricas destinadas a la elaboración y crianza de vinos. De lo que no cabe ninguna duda es que la experiencia, de más de dos siglos, avala la bondad de esta asociación (González-Sanjosé, 2002).

Es bien conocido que durante el proceso de crianza de los vinos, además de los cambios de color, se producen cambios sustanciales de la fracción aromática que se hace más compleja, y del comportamiento en boca, los vinos se redondean y suavizan. Gran parte de estos cambios están asociados directa ó indirectamente con los componentes que son cedidos desde la madera al vino, existiendo muchos factores que determinaran la concentración final de estos compuestos. Entre ellos hay algunos vinculados a la barrica y a la madera con la que ha sido construida como son, la especie de roble y el origen geográfico, (Chatonnet, & Dubourdieu, 1998), el grado de tostado (Sefton et al., 1993 y Moio et al., 1999), la edad y volumen de la barrica (Garde-Cerdán et al., 2006.a) e incluso el tiempo de contacto con la madera (Pardo-Mínguez & Gómez-Plaza, 2003; Ortega-Heras et al., 2007). De igual modo existen factores intrínsecos al propio vino como el pH, grado alcohólico, potencial redox o niveles de compuestos fenólicos (Ancin et al., 2004, Ortega-Heras et al., 2007).

Alcanzados los conocimientos asociados a la “crianza” es lógico que se haya intentado emular ésta y desarrollar técnicas de “envejecimiento acelerado”. Esto no es nada novedoso ya que Pasteur en 1866 (Muñoz, 2006) ya describía la maceración con fragmentos de madera de roble de diversos tamaños combinado con aireaciones más o menos intensas y con altas temperaturas como una técnica de envejecimiento rápido, Por otra parte, el uso de extractos de madera o la maceración-aireación se ha empleado para “envejecer aceleradamente” rones, derivados vínicos de alta graduación, vinagres, y otros muchos productos.

Probablemente el gran cambio y avance para la “crianza alternativa” ha sido el desarrollo de la microoxigenación, que permite una dosificación muy controlada del oxígeno, lo que no se podía

hacer con los sistemas de aireación convencionales. Este aporte controlado de oxígeno de forma continuada se realiza a través de un microdifusor poroso que facilita la disolución del oxígeno en el vino (Moutounet, 2003), persiguiéndose estabilizar el color de los vinos mediante las reacciones de condensación entre los antocianos y taninos, especialmente las mediadas por el acetaldehído, potenciar las notas frutales y favorecer la integración de los aromas a robles, al mismo tiempo que se reducen los aromas herbáceos, evitar la aparición de aromas reductivos, especialmente los azufrados y se mejora la palatabilidad del vino, reduciendo la sensación de aspereza y sequedad producida por los taninos (Roig y Yerle, 2003).

En este sentido, desde hace unos años, existen en el mercado vinos procedentes de terceros países con características de crianza en madera, pero que no han estado en barrica sino que han sido elaborados con los denominados sustitutos de la barrica, ya sean tablones, duelas, virutas, granulados, chips, etc. El empleo de estos sustitutos no sólo permite elaborar vinos de forma más rápida y económica, reduciendo la inversión en barricas y también disminuyendo el tiempo de inmovilización del vino y el espacio destinado al almacenamiento de las barricas, sino que además facilita la elaboración de vinos más adaptados a los gustos de los distintos grupos de consumidores, grupos sociales, países de destino, etc, pudiendo introducir variaciones y cambios de forma rápida, según sean demandados por los compradores.

Atendiendo al proceso de globalización en el que nos encontramos, para evitar desventajas de los vinos europeos frente a los de los terceros países era evidente que la legislación europea debía modificarse, adaptándose a la nueva situación. Así, en diciembre de 2005, la CE autorizó la utilización de trozos de madera de roble de las especies de *Quercus* (de tamaño superior a 2 mm) en la elaboración del vino y, recientemente, octubre de 2006, ha definido las normas de utilización y las condiciones de etiquetado de los vinos, quedando pendiente la aplicación en cada uno de los países miembros (Reglamentos CE 2165/2005 y 1507/2006, respectivamente). A pesar de ello, la legislación europea sigue siendo más restrictiva, al limitar tanto el tamaño como el tipo de madera permitida.

Hoy en día el mercado ofrece una amplia gama de sustitutos de la barrica, que difieren entre sí en diversas características como tipo de madera (roble, castaño, cerezo, acacia, etc.); especie (*Q. Petraea*, *Robur*, *Pyrenaica*, *Alba*, etc.); procedencia (francés, americano, centroeuropeo, portugués, español, etc); tamaño (duela, tablón, segmentos, mini-block, chips, granulados, polvo, etc.); y grado de tostado (sin tostar, tostado ligero, medio, medio plus y fuerte). Cada uno de ellos, y por las razones ya comentadas, tendrá una capacidad de cesión de compuestos distinta, que además se modifica considerablemente en función de la superficie activa que presenta cada tipo de sustituto y que es muy variable como se desprende de la diversidad de tamaños (grosos) y formas. Por todo ello, se hace imprescindible buscar las adecuadas relaciones líquido/sólido, ajuste de los tiempos y modos de maceración, adecuados tiempos de equilibrio posterior, etc, sin olvidar el ajuste de las dosis adecuadas de oxígeno.

Considerando todo lo expuesto, el objetivo de este trabajo fue llevar a cabo un estudio comparativo del efecto de la maceración con distintos tipos de chips sobre la fracción volátil de vinos de las variedades Mencía y Tinta del País durante las vendimias 2005 y 2006. Así mismo, se estudió el efecto de la aplicación de la microoxigenación después de la fermentación alcohólica y antes de la fermentación maloláctica en el aroma de los vinos tratados con chips en la vendimia del 2005. Este es un objetivo parcial de un estudio más amplio que busca la mejor combinación chip-vino para una crianza alternativa que emule lo más posible los vinos de crianza tradicional, haciéndolos más competitivos por precio, o bien una combinación chip-vino que aporte características peculiares bien valoradas por los catadores y consumidores, que les aporte un valor añadido adicional.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Muestras

Los vinos empleados en este estudio fueron vinos tintos monovarietales de las variedades Mencía (MC) y Tinta del País (TP), elaborados en la Estación Enológica del ITACyL, siguiendo las pautas habituales de la elaboración en tinto. Una parte de los vinos de la vendimia 2005 fueron sometidos a microoxigenación después de la fermentación alcohólica y antes de la maloláctica en dosis y tiempos adaptados a la composición fenólica y estructura de cada vino, obteniéndose los vinos testigos (te) y microoxigenados (mo). En los vinos de la vendimia del 2006 se suprimió la etapa de microoxigenación inicial.

Después de terminar la fermentación maloláctica, todos los vinos fueron divididos en diferentes tanques en los que se maceraron con 4g/L de chips, a la vez que fueron microoxigenados con 2mL/L/mes. El proceso de “crianza alternativa” duró un mes. A continuación, los vinos fueron embotellados y almacenados. Las muestras para el análisis se tomaron al finalizar el mes de maceración.

Los chips empleados fueron seleccionados en un estudio previo que se realizó con 14 tipos diferentes de chips (Rodríguez-Bencomo et al., 2006). Cada uno de los chips empleado procedía de una casa comercial distinta. Los vinos del 2005 fueron macerados con 4 tipos distintos de chips dos eran de roble francés (F), y dos de roble americano (A). Además se diferenciaban en el grado de tostado medio (M) y medio plus (M+), obteniéndose los vinos testigos y microoxigenados (FM+, FM, AM+ y AM). Los vinos de la vendimia 2006 fueron macerados con los mismos chips anteriores pero añadiendo 3 chips nuevos, para la variedad Mencía, uno de roble francés (F) y otro de americano (A) con un nuevo formato llamado minibloc (MB) y ambos de tostado medio plus y un tercero de roble portugués (P), siendo los vinos obtenidos (FM+, FM, AM+, AM, MBF, MBA y P). La variedad Tinta del País de la vendimia del 2006, además se maceró con un chip más de origen español (E), siendo los vinos obtenidos (FM+, FM, AM+, AM, MBF, MBA, P y E). Las elaboraciones se realizaron por duplicado.

Análisis de compuestos volátiles

Se empleó la técnica de extracción líquido-líquido según el método descrito por Moio et al., (1995). Cada muestra fue extraída por duplicado y los extractos analizados por cromatografía de gases, utilizando el método de Ortega-Heras et al., (2002). La identificación de los picos se llevó a cabo con la ayuda de los patrones y mediante un cromatógrafo de gases-masas. La cuantificación fue llevada a cabo utilizando 2-octanol como patrón interno, a través de las rectas de calibrado de cada compuesto analizado y expresada en ppm. Este estudio se centró en el análisis de algunos grupos generales de compuestos volátiles presentes en el vino como son ácidos, alcoholes, ésteres y lactonas, y de algunos de los compuestos volátiles relacionados con la crianza en madera como los isómeros cis y trans de las whisky lactonas; el eugenol, los aldehídos fenólicos como la vainillina y el siringaldehído y los aldehídos furánicos como el furfural y el 5-metil furfural, estableciéndose en todos los casos comparaciones entre el vino inicial antes de la maceración y los correspondientes vinos después de un mes de contacto con los chips.

3. RESULTADOS

3.1. COMPUESTOS CEDIDOS POR LA MADERA

El estudio de la influencia del tipo de chip sobre los compuestos volátiles propios de la madera se ha centrado en los compuestos que a continuación se detallan y que se han agrupado por su estructura química: Aldehídos furánicos (furfural y 5-metilfurfural), cis y trans Whisky-Lactonas, Eugenol y Aldehídos fenólicos (vainillina y siringaldehído).

Aldehídos furánicos

Los aldehídos furánicos aparecen en la madera por el proceso de pirolisis de los compuestos de la misma, proviniendo esencialmente de la degradación de celulosa y hemicelulosa (Cutzach, et al., 1998; Sefton, et al., 1990) y aumentando su contenido con la intensidad de grado de tostado de la madera (Chatonnet et al., 1989). Al ser sustancias solubles en agua su extracción es rápida y fácil por un medio hidro-alcohólico como el vino, por ello cabría esperar la presencia de estos compuestos en los vinos elaborados, así como se esperaba que hubiera diferencias entre chips, especialmente debidas al grado de tostado de los mismos.

Los resultados obtenidos (figura 1 y figura 2) confirmaron estas expectativas. Los vinos con niveles superiores de derivados furánicos fueron los macerados con los chips de mayor grado de tostado, notándose mucho más el efecto del grado de tostado en los chips de roble americano que en los de roble francés.

Los resultados fueron muy similares en ambos tipos de vinos varietales, pero se detectaron diferencias cuantitativas, mostrando en general los vinos de Mencía niveles superiores de aldehídos furánicos que sus homólogos de Tinta del País. Además se detectó cierto efecto extractivo superior en los vinos microoxigenados que en los testigos (vendimia 2005, figura 1).

Diferencias en el potencial extractivo de distintos vinos tintos varietales han sido previamente descritos (Ortega-Heras et al., 2007a); así como se ha descrito cierta tendencia a la incorporación más rápida de los compuestos de la madera a los vinos microoxigenados (Ortega-Heras et al., 2007b). Además, los resultados obtenidos se muestran de acuerdo con los de otros autores que también detectaron concentraciones mayores de furfural en vinos en contacto con maderas de grados de tostado más altos (Martínez-García Y Ojeda, 2006)

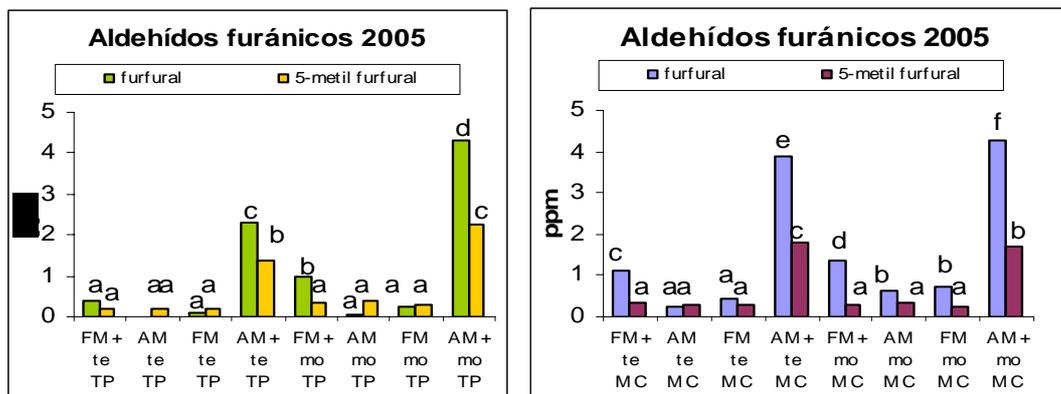


Figura. 1. Niveles de Aldehídos furánicos de los vinos de la variedad Tinta del País y de Mencía de la vendimia de 2005.

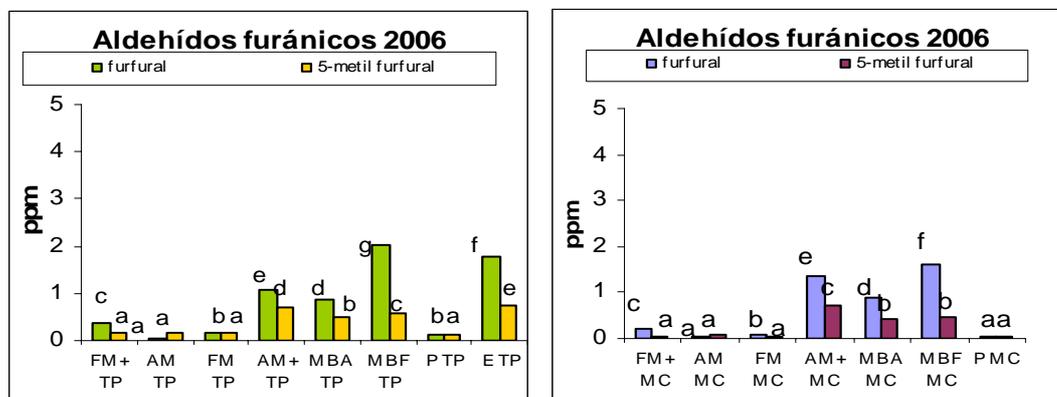


Figura. 2. Niveles de Aldehídos furánicos de los vinos de la variedad Tinta del País y de Mencía de la vendimia de 2006.

Los niveles mayores de furfural son lo habitual ya que éste es el compuesto que se forma en mayoría durante la degradación térmica de la madera. Los niveles detectados están muy por debajo del límite legal establecido y por tanto no suponen ningún problema al respecto.

Los vinos del 2006 mostraron resultados cualitativamente similares a los de 2005 aunque cuantitativamente los valores fueron inferiores mostrando el efecto añada (incluye vino, y partida de chips). Este año también se detectaron valores altos de derivados furánicos en los vinos macerados con minibloq, tanto americano como francés, que también tenían un grado de tostado fuerte. Además este año se probó el efecto de un chip de roble de origen portugués que mostró una capacidad de cesión de estos compuestos muy baja, y de chips de roble de origen español que también cedió cantidades importantes de furfurales a los vinos.

Lactonas del roble

La concentración de whisky-lactonas (WL) en la madera se ve influenciada por la especie de roble (Chatonnet, 1991), origen geográfico (Miller et al., 1992) y tratamientos de secado y tostado que sufre en las tonelerías, favoreciendo su contenido con el secado natural y el tostado medio (Chatonnet et al., 1989). El roble americano es en general, más rico en whisky-lactonas que los de las especies europeas (Guymon y Crowell, 1970; Muller et al., 1973; Marco et al., 1994; Fernández de Simón et al., 1996). Además, la relación de isómeros cis/trans ha sido propuesta como un índice para determinar el tipo de madera en que ha envejecido un vino (Towey y Waterhouse, 1996). Aunque estudios posteriores han rebatido su utilidad (Ortega-Heras et al., 2007).

Considerando los datos conocidos respecto a estos compuestos cabría esperar encontrar mayores niveles de WL en vinos macerados con chips de roble americano que en aquellos macerados con chips de origen francés. Incluso podría esperarse alguna diferencia por el grado de tostado.

Los resultados de nuevo coincidieron con las expectativas. En general, los vinos macerados con roble americano fueron más ricos en cis-whisky-lactonas que los macerados con robles franceses, siendo estas diferencias muy notables para los vinos de la variedad Tinta del País, que por otra parte fueron los menos extractivos (figura 3 y figura 4). Además como era de esperar en la mayoría de los casos, salvo excepciones que se comentan posteriormente, los niveles del isómero cis fueron superiores a los del isómero trans. Así las variaciones más marcadas se detectaron en los niveles de cisWL.

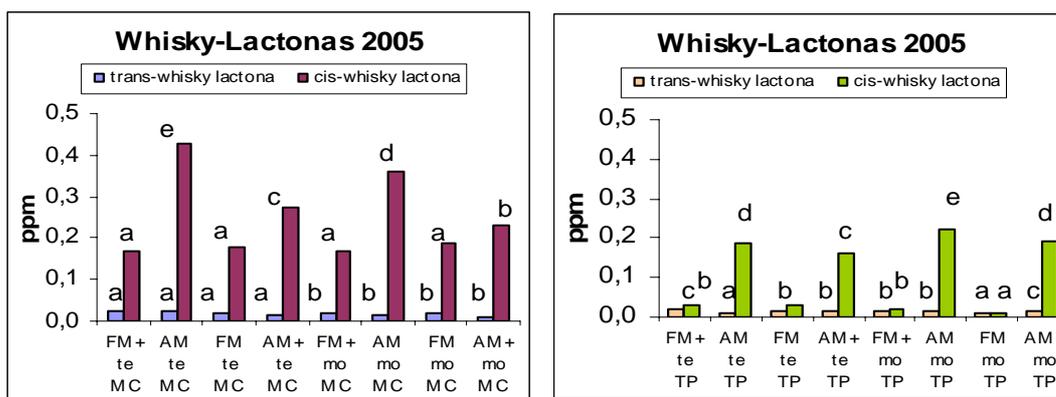


Figura. 3. Niveles de Whisky-Lactonas de los vinos de la variedad Tinta del País y de Mencía de la vendimia de 2005.

Se observó un cierto efecto negativo del grado de tostado, pero sólo para los vinos macerados con los chips americanos y más claramente en los vinos de la variedad Mencía. Se supone que un exceso de calentamiento destruye las WL y por eso robles muy tostados ceden menos.

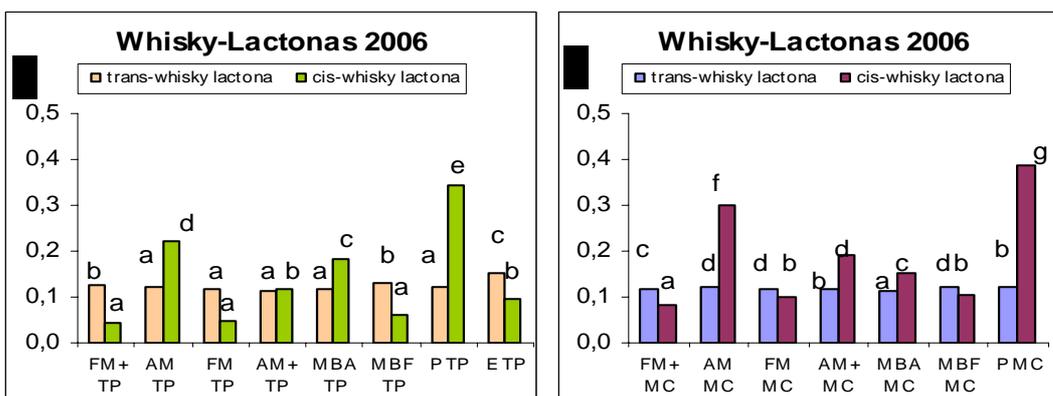


Figura. 4. Niveles de Whisky-Lactonas de los vinos de la variedad Tinta del País y de Mencía de la vendimia de 2006.

Debe tenerse en cuenta que tanto la formación de whisky-lactonas como su degradación térmica son termo-dependientes pero también depende del tipo de madera tratada. El roble de origen americano debido a sus características genéticas permite en mayor medida la deshidratación necesaria para la formación de las whisky-lactonas desde sus precursores los ácidos grasos (Garde-Cerdán et al., 2006). Así, también es posible que aunque pudiera ser que en los chips de roble americano se formen más cantidades de WLs, también puede ser que en éstos las maderas se alteran más fácilmente notándose antes el efecto de degradación propia del exceso de calor.

No se detectaron grandes diferencias en los niveles de trans-whisky-lactona, sobre todo en los vinos de Mencía. Los niveles de este isómero fueron bajos, como cabía esperar, en los vinos de 2005, y superiores a lo esperado en 2006. Por ello, de forma poco habitual ocurre que la cantidad de trans-whisky-lactona fue mayor que la cantidad de cis-whisky-lactona en algunos casos, coincidiendo casi siempre con el hecho de que eran vinos macerados con chips de origen francés. El uso del chip portugués dio lugar a vinos con niveles elevados de los dos isómeros y el del español dio lugar a resultados un tanto sorprendentes presentando los vinos mayor contenido de isómero trans que cis. Aunque no se han encontrado en la bibliografía resultados similares, si hay trabajos que indican que el roble español se asemeja bastante al francés (Fernández de Simón et al., 2003), lo que hace menos extraños los resultados encontrados, ya que son similares a los descritos previamente para los chips y miniblocs de de roble francés.

Los datos expuestos ponen claramente de manifiesto el efecto del origen del roble sobre la disponibilidad de este tipo de lactonas.

No se detectó efecto tamaño, presentando en general los miniblocs una capacidad de cesión similar a la de los correspondientes chips.

Eugenol

El eugenol se encuentra de forma natural en la madera y también se forma por termodegradación de la lignina con el quemado de la madera. Este compuesto presenta un aroma característico a la especia clavo, y se encuentra antes del tostado en concentraciones más elevadas en la madera de roble americano (Chatonnet et Dubordieu, 1998). Además sus niveles se incrementan con el calentamiento, hasta un calentamiento medio a partir del cual sus niveles disminuyen (Jordao et al., 2005).

Los vinos mostraron diferencias significativas de niveles de este compuesto según el chip con que fueron elaborados, aunque el efecto chip interaccionó claramente con el vendimia y variedad (figuras 5 y 6). Los mayores niveles de este compuesto se encuentran en la vendimia 2005 en los vinos testigos de la variedad Mencía macerados con los chips de origen americano, no ocurriendo lo mismo en los vinos testigos de la variedad Tinta del País. Por ello se puede decir que; de forma general el efecto de la microoxigenación no está claro sobre la extracción de estos compuestos, de

manera que no afecta de la misma manera a los vinos de las dos variedades. En el caso de la variedad Tinta del País los vinos microoxigenados presentaron valores superiores independientemente del tipo de chips con excepción del francés de grado de tostado fuerte y, por el contrario, en los vinos de Mencía los mayores niveles se encontraron en los vinos testigos.

En los resultados de la vendimia 2006 (figura. 6) se puede observar como al aumentar el grado de tostado de medio a medio+ disminuyen los niveles de este compuesto posiblemente debido a que en tostados altos se produce termodegradación de estos compuestos termosensibles, además de perderse por volatilización (Garde-Cerdán y Ancín-Azpilicueta, 2006. b y Guchu et al., 2006).

De forma general podemos decir que el efecto de la microoxigenación no está claro sobre la extracción de estos compuestos, de manera que no afecta de la misma manera a los vinos de las dos variedades. En el caso de la variedad Tinta del País los microoxigenados presentan valores superiores en todos los chips con excepción del francés de grado de tostado fuerte y que por el contrario en los vinos de Mencía los mayores niveles se encuentran en los vinos testigos.

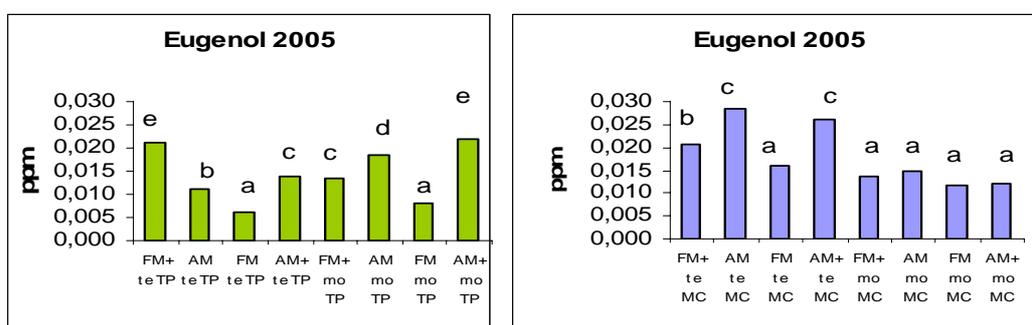


Figura. 5. Niveles de Eugenol de los vinos de la variedad Tinta del País y de Mencía de la vendimia de 2005.

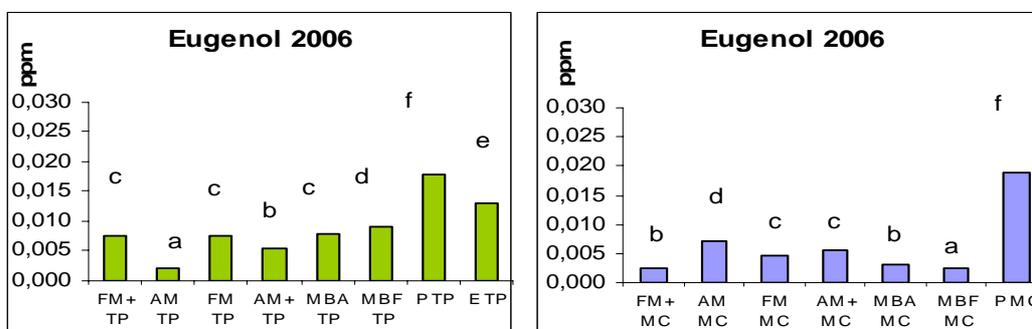


Figura. 6. Niveles de Eugenol de los vinos de la variedad Tinta del País y de Mencía de la vendimia de 2006.

Aldehídos fenólicos

Dentro del grupo de Aldehídos fenólicos en este estudio se consideran la vainillina y el siringaldehído, compuestos que se forman durante el tostado de la madera por la degradación de la lignina, (Pollnitz, 2000, Weeks y Sefton 1999).

Según trabajos previos, vinos envejecidos en barricas mostraron como la concentración de estos compuestos es diferente si la madera es de origen francés o americano debido a la diferente forma de fabricación de las barricas. Las duelas de origen francés se henden y las de origen americano se sierran, quedando más porosas y por tanto siendo en estas últimas donde la accesibilidad del vino a estos compuestos es mayor (Fernández de Simón, et al., 2003).

Se encontraron diferencias significativas en el contenido de vainillina en función del tipo de chip, origen y tostado (figuras 7 y 8). Se puede decir que los vinos madurados con chips de

intensidad de tostado fuerte son los que presentan valores mayores, observando de nuevo como la microoxigenación no afecta de la misma manera a los vinos de ambas variedades, siendo positiva para el caso de Mencía y negativa para el caso de Tinta del País.

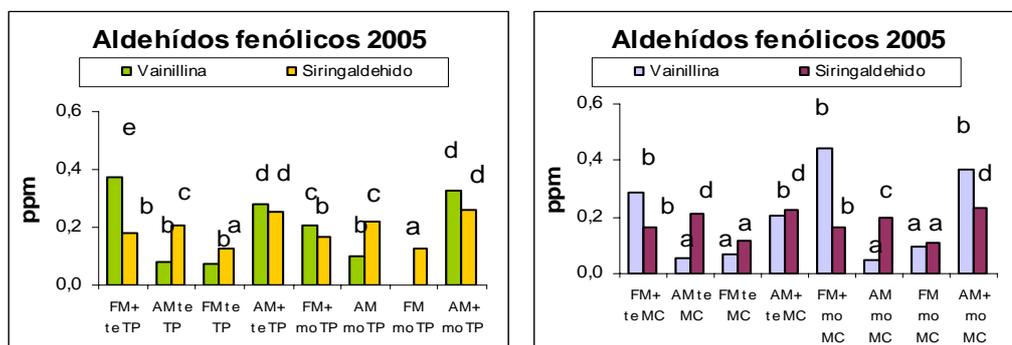


Figura. 7. Niveles de Aldehídos fenólicos de los vinos de la variedad Tinta del País y de Mencía de la vendimia de 2005.

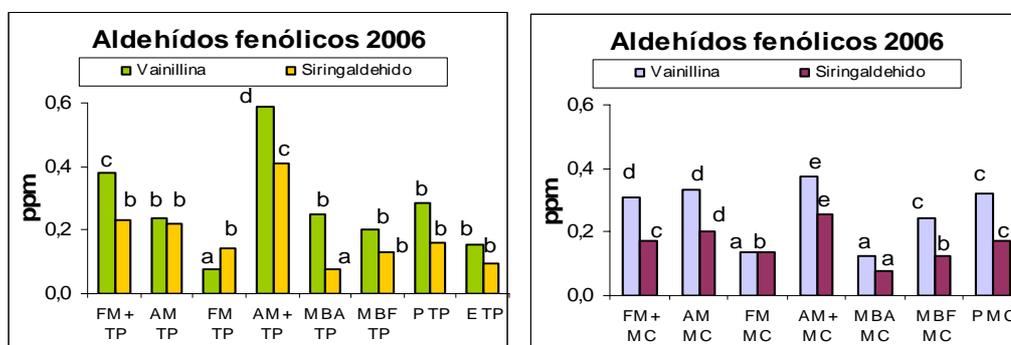


Figura. 8. Niveles de Aldehídos fenólicos de los vinos de la variedad Tinta del País y de Mencía de la vendimia de 2006.

En el caso del siringaldehído los chips que mayor poder de cesión de este compuesto mostraron, fueron los de origen americano indistintamente de si el vino fue microoxigenado o no previamente a su maceración.

Los resultados obtenidos en la vendimia 2006 muestran como el chip de origen americano y grado de tostado fuerte es el de mayor poder de cesión de estos compuestos en vinos de ambas variedades. El efecto “año” puede deberse tanto a la heterogeneidad de los chips como a factores de variabilidad del vino. El factor tamaño se notó en que los vinos macerados con chips de mayor tamaño mostraron contenidos de estos compuestos menores, lo que puede ser debido a que la superficie de contacto total es mucho menor.

3.2. OTROS COMPUESTOS VOLÁTILES ESTUDIADOS

Los principales compuestos derivados de la madera, pertenecientes al grupo de aromas terciarios, han sido tratados en los apartados anteriores. Los apartados siguientes se dedican a comentar los compuestos mayoritarios y principales de los denominados aromas secundarios del vino.

Hasta el momento no existe prácticamente bibliografía de como la maceración con chips puede alterar, si lo hace, los niveles de estos componentes. Por tanto este es probablemente el aspecto y apartado más novedoso de todo el estudio. Su importancia radica en que algunos de estos compuestos, como los ésteres ó las lactonas, están directamente relacionados con notas aromáticas positivas (fruta y flores) y por tanto no sería deseable que la maceración con chips produjera un reducción de sus niveles, que podría ser bien por oxidación o por absorción.

Teniendo en cuenta lo expuesto, los resultados de los compuestos que se comentan a continuación y que se exponen gráficamente corresponden a las diferencias de concentración de cada compuesto citado entre el vino macerado y el vino control (inicial mantenido en depósito durante un mes).

Otras lactonas

Este tipo de compuestos aparecen en gran parte en vinos principalmente por la acción de las levaduras como productos de su metabolismo aminoácido y cetoácido. (Ferreira et al., 1995)

Entre ellos está la gamma-butirolactona que además de ser un producto fermentativo, como otras lactonas presentes en los vinos, también se forma durante el tostado de la madera por deshidratación del ácido gamma hidroxibutírico (Muller et al., 1973), deberemos considerar también que algunos autores (Schneider et al 1998) señalan que en vinos dulces, la 4-etoxicarbonil gamma butirolactona aumenta en aquellos obtenidos mediante envejecimiento oxidativo

A continuación se comentarán los resultados respecto al grupo de lactonas mayoritarias presentes en los vinos, que aunque no estén directamente vinculadas a la madera pueden, como el resto de compuestos formados durante las fermentaciones, modificarse por acción directa o indirecta de los chips sobre ellos o sobre el medio.

Según los resultados obtenidos y resumidos en las figuras (9 y 10) se puede decir que en general la maceración con chips produjo cambios en los niveles de las lactonas variables entre años y vinos pero con una tendencia similar. Así en general en todos los casos los niveles tendieron a aumentar. Las diferencias fueron relativamente similares, aunque en valor cuantitativo absoluto parezcan muy dispares. Es decir, las diferencias cuantitativamente mayores las mostraron las lactonas mayoritarias (hasta 0,6 ppm frente a 0,02) sin embargo en valor relativo, todas mostraron incrementos entorno al 10%, respecto a sus niveles en el vino control. Estos cambios podrían deberse a un aporte enzimático por parte de la madera ó bien a la presencia de precursores en la misma.

Por otra parte, la intensidad de los cambios además de ser variable entre compuestos, parece mostrar efecto variedad, siendo más intensos en los vinos de Mencía para la 4-etoxicarbonil gamma butirolactona y en los vinos de Tinta del País para gamma-butirolactona.

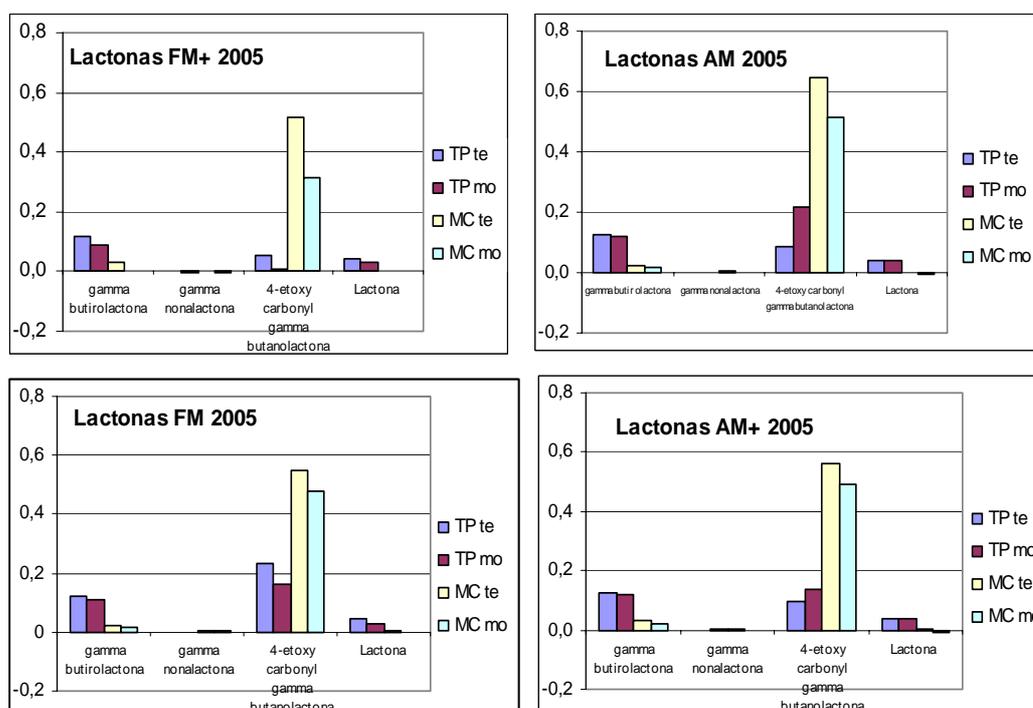


Fig. 9. Variaciones medidas en ppm de los Lactonas de los vinos de la variedad Tinta del País y de la variedad Mencía de la vendimia de 2005.

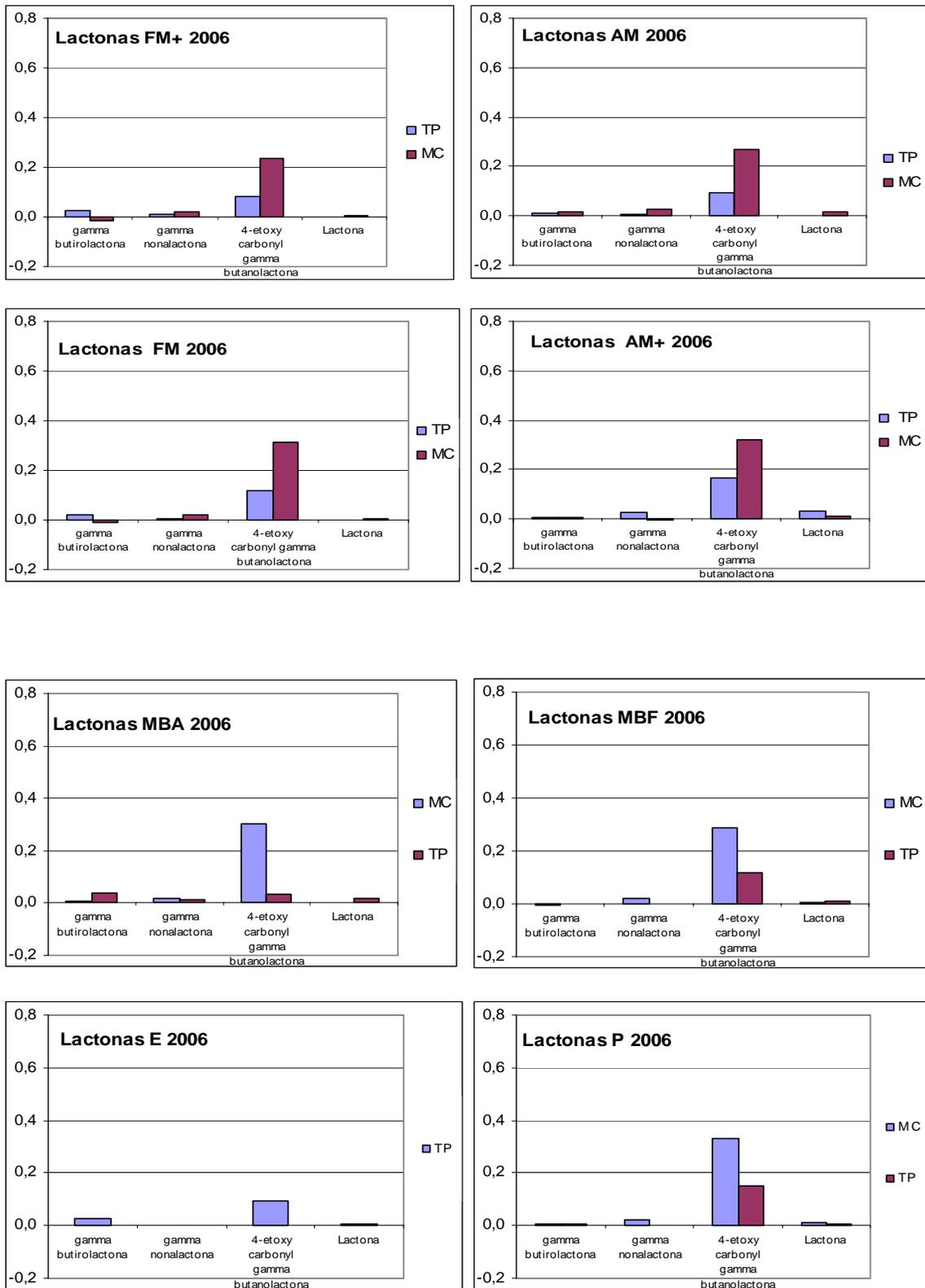


Figura.10. Variaciones medidas en ppm de los Lactonas de los vinos de la variedad Tinta del País y de la variedad Mencía de la vendimia de 2006.

Se detectaron diferencias entre testigo y microoxigenado pero no fueron significativas en la mayoría de los casos.

Los resultados de los vinos de 2006 fueron similares a los de 2005, cabe destacar que en el caso del vino macerado con minibloqs de origen francés no aparece gamma butirrolactona y que el vino macerado con chips de origen español fue el que dio valores más bajos de todas las lactonas.

Ésteres en general

La mayoría de los ésteres se sintetizan durante la fermentación del mosto por acción de las levaduras. La biosíntesis de los ésteres tiene lugar normalmente entre el ácido graso libre y el etanol, que es el alcohol mayoritario, aunque está muy condicionada por requerimientos metabólicos de las levaduras y de las condiciones del medio, así, por ejemplo, se ve inhibida cuando en el mosto están presentes ácidos de cadena larga insaturada, que bloquean el sistema enzimático implicado en la situación de los ésteres.

Los resultados muestran como la maceración con chip parece influenciar los niveles de algunos de estos compuestos aunque no es fácil extrapolar el sentido de la influencia ya que ésta se conjuga con un efecto añada y con algo de efecto varietal. Así por ejemplo para el caso del octanoato de etilo el mayor valor lo presentó en el vino de la variedad Mencía de 2006 macerado con chips de roble americano de grado de tostado medio. Sin embargo los vinos de Tinta del País que mayores niveles presentaron fueron macerados con chips de origen francés de grado de tostado fuerte. Por otra parte, en los vinos del 2006 en general aumentaron sus niveles mientras que en los vinos del 2005 los resultados fueron los contrarios disminuyendo en la mayoría de los casos.

En cualquier caso, en general, como se observa en las figuras 11 a 13, si parecen detectarse tendencias similares por años, así como que los vinos macerados con chips franceses de mayor grado de tostado y americanos de menor tostado mostraron las diferencias mayores.

De los resultados obtenidos con los vinos de la vendimia 2006 (figura 13) parece desprenderse que el tamaño del sustituto (chips o miniblocs) tiene poca influencia en los cambios de los ésteres.

El efecto de la técnica de la microoxigenación apreciable en los vinos del año 2005 (figura 11) no fue intenso, detectándose tan solo de forma algo mas marcada en algunos esterres como el octanoato de etilo, el acetato de fenilo ó el lactato de isoamilo. También parece detectarse diferencias varietales (figura 14) que de nuevo hacen difícil concluir un sentido de la influencia.

Ácidos

Los ácidos grasos se forman durante el proceso de fermentación por acción de las levaduras y las bacterias. Se forman normalmente por beta-oxidación de ácidos de cadena larga o por reacción de los derivados del acetyl-CoA con el agua. Estos ácidos grasos se encuentran muy relacionados con sus correspondientes ésteres etílicos debido a que provienen de la reacción del ácido graso con el etanol.

Los datos encontrados para los vinos de la vendimia 2005 representados en la figura 15 muestran que la modificación del perfil de ácidos grasos fue equivalente para todos los vinos independientemente del tipo de chip con que fueron macerados a excepción de los vinos macerados con chips de origen francés y grado de tostado medio donde aumenta Tinta del País testigo y Mencía microoxigenado.

A pesar de lo indicado las variaciones parecieron ser más intensas en los vinos elaborados con la variedad Tinta del País, siendo menos notables en los vinos de la variedad Mencía. Además se observaron diferencias en los resultados obtenidos entre los vinos de las dos añadas, de modo que no se repitieron los mismos perfiles. Esto pudiera ser debido a la consabida variación interanual.

En cuanto al efecto de la microoxigenación otros estudios han indicado que vinos elaborados con esta técnica mostraron niveles más altos de ácidos grasos lo que fue atribuido (Ortega-Herás et al., 2007) a que se produce una mayor hidrólisis de sus correspondientes ésteres. Los resultados de este trabajo no permiten corroborar este efecto.

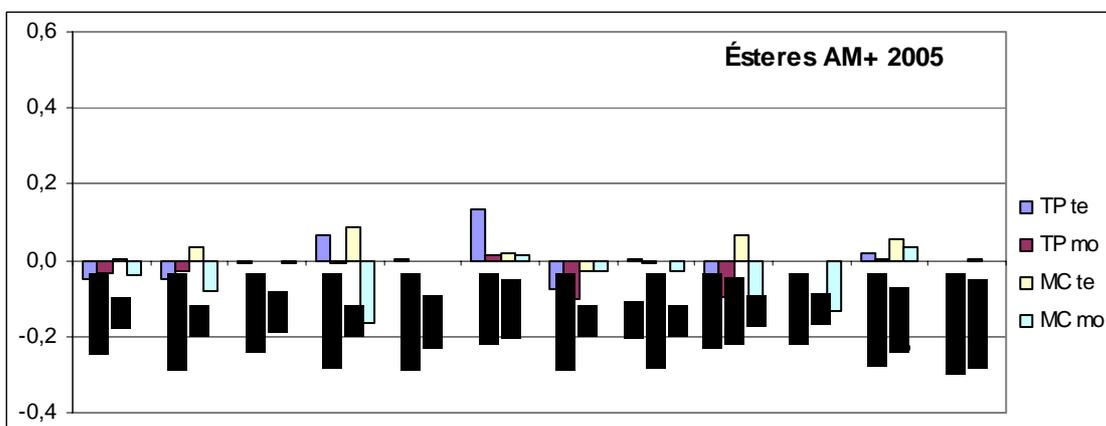
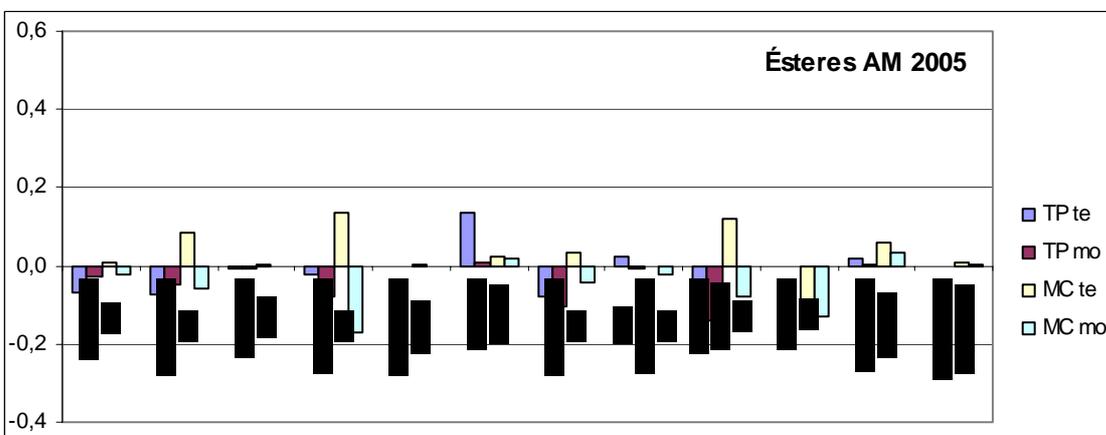
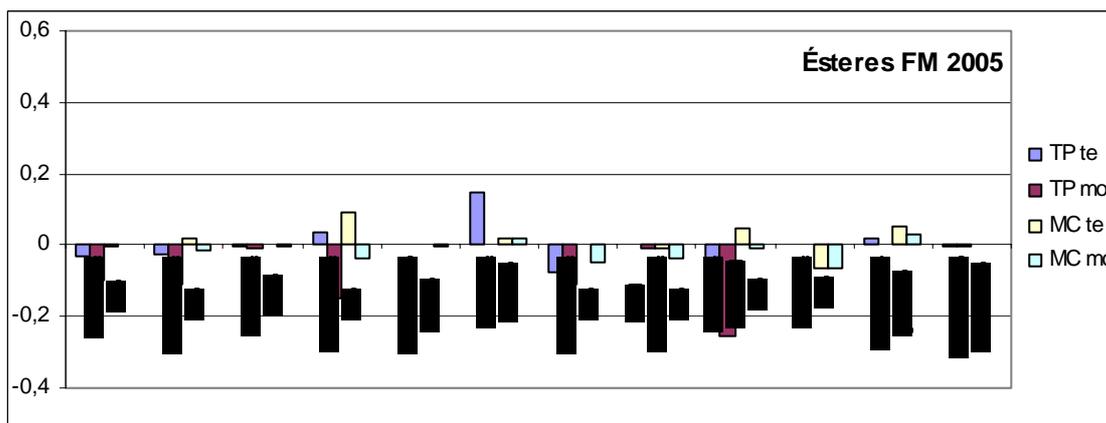
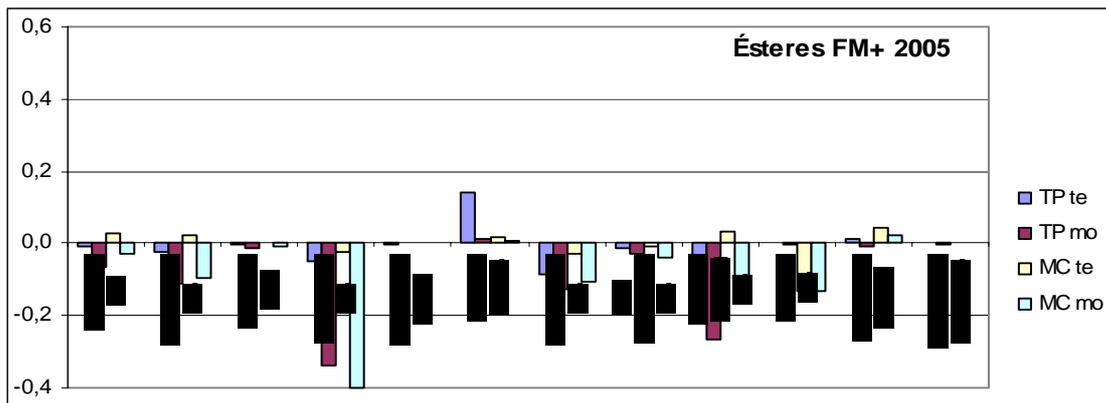


Figura 11. Variaciones medidas en ppm de los Ésteres de los vinos de la variedad Tinta del País y de la variedad Mencía de la vendimia de 2005.

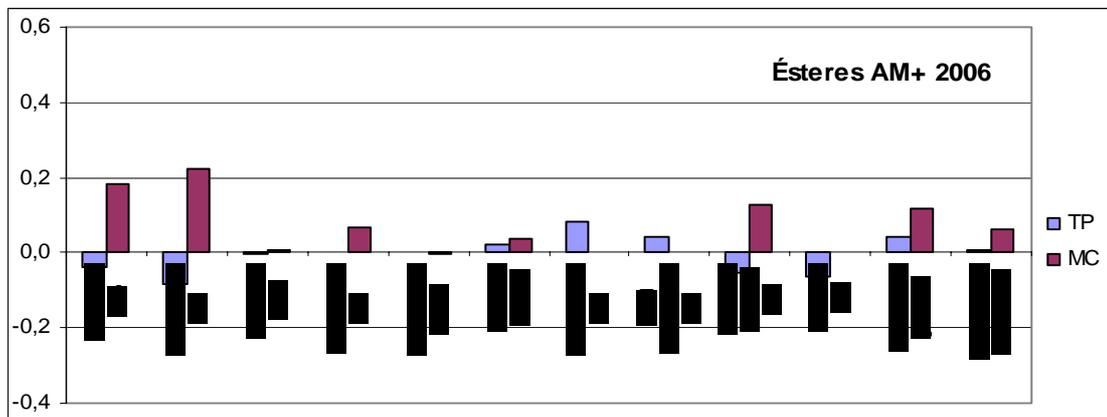
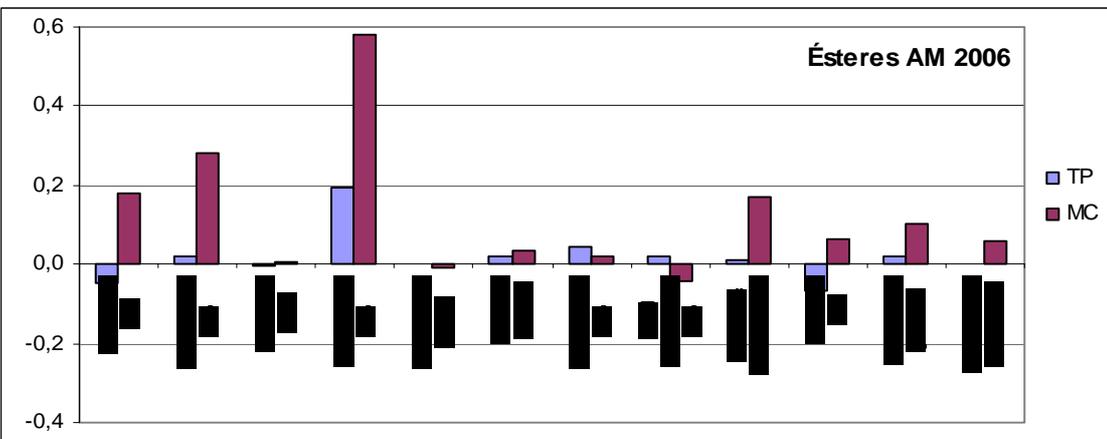
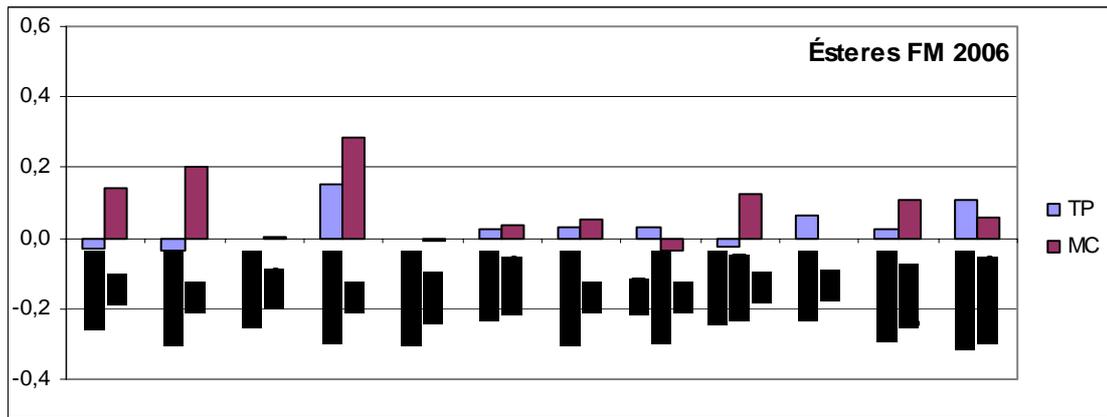
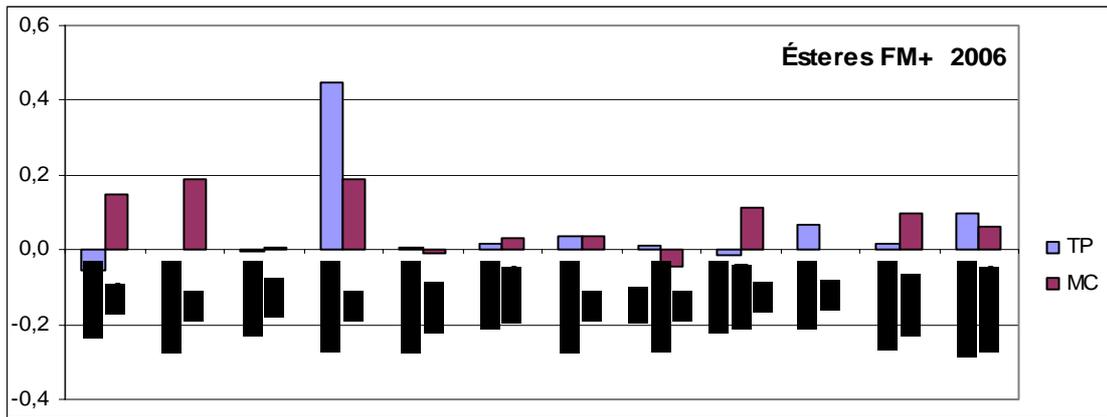


Figura 12. Variaciones medidas en ppm de los Ésteres de los vinos de la variedad Tinta del País y de la variedad Mencía de la vendimia de 2006.

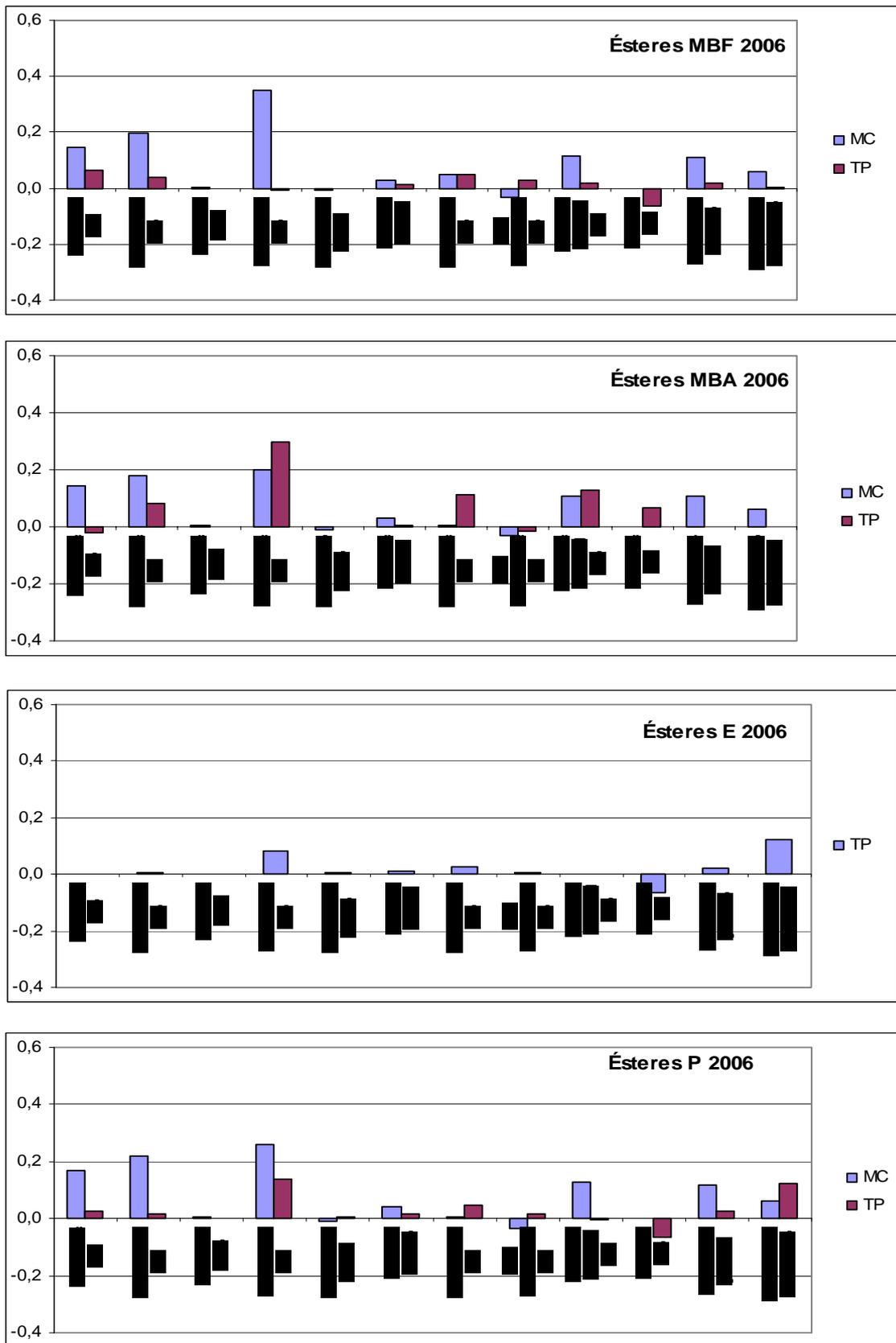


Figura 13. Variaciones medidas en ppm de los Ésteres de los vinos de la variedad Tinta del País y de la variedad Mencía de la vendimia de 2006.

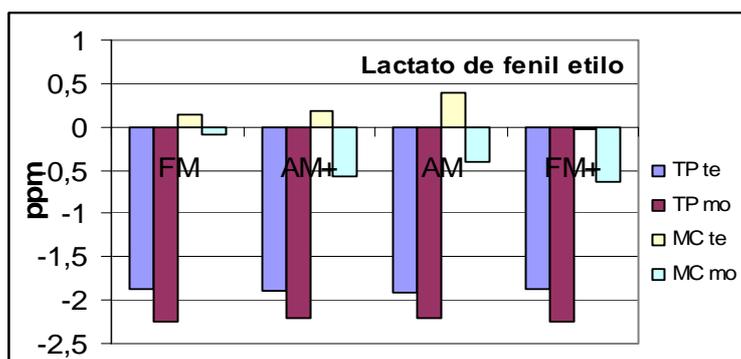


Figura. 14. Variaciones de los niveles de Lactato de etilo de los vinos de la variedad Tinta del País y de Mencía de la vendimia de 2005.

Alcoholes

Los alcoholes superiores aparecen como consecuencia principalmente de la acción de las levaduras durante la fermentación alcohólica. Su formación está ligada al metabolismo de aminoácidos, y de esta manera fuertemente influenciada por la variación varietal que incide sobre la composición nitrogenada del mosto. En efecto, dos vías conducen a su biosíntesis, de una parte la vía catabólica de los aminoácidos por descarboxilación y después reducción de los alfa cetoácidos obtenidos por transaminación, y por otra parte la vía anabólica de los aminoácidos vía los alfa cetoácidos correspondientes a partir de los azúcares (Ayräpää, 1971; Parfait y Jouret, 1975). Los otros tipos de alcoholes por ejemplo el hexanol y el octanol se forman por reducción de la levadura de derivados insaturados y/o carbonilados o por hidrólisis de precursores heterosídicos.

Los resultados obtenidos muestran (figuras 18,19 y 20) como el uso de distintos tipos de chip en la maceración confiere variaciones diferentes de la concentración de estos compuestos.

Así los vinos de 2006 macerados con el chip de origen americano y grado de tostado fuerte y el minibloq de origen francés son los que mayores variaciones muestran. Se observó que los alcoholes C6, junto al 2,3 butanodiol, y al alcohol bencílico, fueron los compuestos que en general presentaron comportamientos contrarios en ambos vinos varietales de modo que en los vinos de la variedad Tinta del País aumentaron sus niveles y en los de la variedad Mencía disminuyeron.

En cuanto a la influencia del proceso de microoxigenación sobre la modificación de estos compuestos no se pueden sacar conclusiones debido a la heterogeneidad de resultados obtenida.

4. CONCLUSIONES

La maceración con chips modifica la composición del vino. Como es lógico hace que aparezcan compuestos del aroma terciario, en concentración variables según el tipo de chips usado, siendo especialmente importante el grado de tostado.

La modificación de los compuestos del aroma secundario no es muy intensa, relativamente parecida en todos los casos, y no afecta marcadamente a los compuestos responsables de aromas frutales y florales.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al INIA y a la Junta de Castilla y León por financiar este trabajo, mediante los proyectos RTA 04-084 y ITACYL BU-02/2005. Beatriz Angulo Palacios agradece al ITACYL por la financiación de su beca predoctoral.

6. BIBLIOGRAFIA

- Ancín, C., Garde, T., Torrea, D. and Jimenez, N. (2004). Extraction of volatile compounds in model wine from different oak woods: effect of SO₂. *Food Res. Int.*, 37, 375-383.
- Ayrappaä, T. (1971). Biosynthetic formation of higher alcohols by yeasts. Dependence on nitrogenous nutrient level of the medium. *J. Inst. Brew.*, 77, 266-276
- Cutzach, I., Chatonnet, P., Henry, R. and Bubourdiou, D. (1998). Identifying new volatile compounds in toasted oak. *J. Agric. Food Chem.* 47, 1663-1667.
- Chatonnet, P. (1991). Incidences du bois de Chene sur la composition chimique et les qualités organoleptiques des vins: aplicaciones tecnologicas, 224pp. *Tesis Doctoral, Universidad de Bourdeaux II, Francia*. Publicación n°2. These n°2.
- Chatonnet, P., Boidron, J.N. and Pons. M. (1989). Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition quimique. Evolution de certains composés en fonction de l'intensité de brûlage. *Connaissance de la Vigne et du Vin*, 23: 223-250.
- Chatonnet, P. y Dubourdiou, D. (1998). Comparative study of the characteristic of American white oak (*Quercus alba*) and European oak (*Quercus petraea and robur*) for production of barrels used in aging of wines. *American Journal of Enology and Viticulture*, 49, 79-86.
- Fernández de Simón, B., Cadahía, E., Conde, E., García-Vallejo, M.C. (1996). Low molecular weight phenolic compounds in Spanish oak woods. *J. Agric. Food. Chem.* 44 (6), 1507-1511.
- Fernández, de Simón, B., Hernández, T., Cadahía, E., Dueñas, M., Estrella, I. (2003). Phenolic compounds in a Spanish red wine aged in barrels made of Spanish, French and American oak wood. *Eur. Food Res. Tech.*, 216(2), 150-156.
- Ferreira, R.B., Dorrestein, E., Laureano, O., Teixeira, A.R. (1995). Electrophoretic and FPLC analysis of soluble proteins in four portuguese wines. *Am. J. Enol. Vitic.* , 46, 235-242.
- Garde-Cerdán T. and Ancín-Azpilicueta, C. (2006.a). Effect of oak barrel type on the volatile composition of wine. Storage time optimization. *Food Sci. Tech.*, 39(3), 199-205.
- Garde-Cerdán T. and Ancín-Azpilicueta, C. (2006.b). Contribution of wild yeast to the formation of volatile compounds in inoculated wine fermentations. *Eu. Food Res. Tech.* 222, 15-25.
- Guchu, E., Díaz-Maroto, M.C., Pérez Coello, M.S., González-Viñas, M.A., Ibáñez, M.D.C. (2006). Volatile composition and sensory characteristics of Chardonnay wines treated with American and Hungarian oak chips. *Food Chem.* 99, 350-359.
- Guymon, J.F. and Crowell, E.A. (1970). Brandy aging. Some comparisons of American and French oak cooperage. *Wines and Vines*, 51, 23-25
- González-Sanjosé M.L. (2002). La madera en Enología. En: Ponencias del I Curso de Viticultura y Enología D.O. Ribera del Duero. Ed. Consejo Regulador de la Ribera del Duero, Aranda del Duero. 95-104.
- Jordão, A.M., Ricardo-da-Silva, J.M., Laureano, O. (2005). Extraction of some ellagitannins and ellagic acid of oak wood chips (*Quercus pyrenaica Willd.*) in model wine solutions: Effect of time, pH, temperature and alcoholic content. *S. Afr. J. Enol. Vitic.*, 26, 25-31.
- Marco, J., Artajona, J., Larrechi, M.S., Rius, F.X. (1994). Relationship between geographical origin and chemical composition of wood for oak barrels. *Am.J. Enol. Vitic.*, 45 (2), 192-200.
- Martínez-García J., y Ojeda, S. 2006. Efecto del empleo de chips de madera de roble sobre la composición de un vino tinto. XXIX Congreso Mundial de la Viña y el Vino.
- 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, 333-338.
- Moio E, I. Chambellant, I. Lesschaeve, S. Issanchou, P. Schilich, P.X. Etievant. (1995). Production of representative wine extracts for chemical and olfactory analysis. *Ital. J. Food Sci.*, 7(3), 265-278.
- Moio, L., Prete, G.-del., Diana, M., and Valentino, A. A. (1999). Influence of origin and heat treatment of Wood for oak barrels (*Quercus robur L.*) on red wine aroma. *Industria delle Bevande*, 159, 13-19.
- Moutonet, M. (2003). La técnica de microoxigenación. ACE Enología. www.acenologia.com

- Muller, C.F. Kepner, R.E. and Webb, A.D. (1973). Lactones in wines. A review. *Am. J. Enol. Vitic.*, 24, 48-55.
- Muñoz P. Alternativas a la crianza en barrica. (2006). ACE Revista de Enología, www.acenologia.com, 29.08.06: 7pp.
- Ortega-Heras, M., González-Sanjosé, M.L., Beltrán, S. (2002). Aroma composition of wine studied by different extraction methods. *Anal. Chim. Acta*, 458: 85-93.
- Ortega-Heras, M., González-Sanjosé, M.L. y González-Huerta, C. (2007)a. Consideration of the influence of the aging process, type of wine and oenological classic parameters on the levels of wood volatile compounds present in red wines. *Food Chem.*, 103(1): 1434-1448.
- Ortega-Heras M., Pérez-Magariño S., Sanchez M., González-Huerta, C., Rivero-Pérez, M.D., y González-Sanjosé, M.L. (2007)b. En: La microoxigenación, una tecnica para la mejora de la calidad de vinos tintos. Ed. ITACyL, Valladolid, España.
- Parfait, A., and Jouret, C. (1975). Formation of higher alcohols in rum. *Annales de Technologie Agricole*, 24, 421-36.
- Pérez-Prieto, L.J., López-Roca, J.M., Martínez-Cutillas, A., Pardo-Minguez, F. and Gómez-Plaza, E. (2003). Extraction and formation dynamic of oak-related volatile compounds from different volume barrels to wine and their behaviour during bottle storage. *J. Agric. Food Chem.*, 51, 5444-5449.
- Pollinzt, A.P. (2000). The analysis of volatile wine components derived from oak products during winemaking and storage. PhD. Thesis, University of Adelaide. Australia.
- Rodríguez-Bencomo J.J., E. Cano-Mozo, S. Pérez-Magariño, M. Ortega-Heras, C. González-Huerta, B. Angulo, M.L. González-Sanjosé. Importancia de la elección del tipo de virutas de roble (chips) en las características del vino final. *Alimentaria*, 377: 94-102, (2006)
- Roig, G. y Yerle, S. (2003). Balance y perspectivas de 10 años de microoxigenación. ACE Enología. www.acenologia.com,
- Schneider, R., Kotseridis, Y., Belancic Majcenovic, A., Augier, C., Razungles, A. (2003). Quantification of furaneol and homofuraneol in *Vitis vinifera* wines by stable isotope dilution assay using GC-MS/MS. Flavour research at the dawn of the twenty-first century, proceedings of the 10th Weurman flavour research symposium, 710-714.
- Sefton, M.A., Francis, I. L. and Williams, P.J. (1990). Volatile norisoprenoid compounds as constituents of oak wood used in wine and spirit maturation. *J. Agric. Food Chem.*, 38, 2045-2049.
- Sefton, M.A., Francis, I. L., Pocock, K.F. and Williams, P.J. (1993). The influence of natural seasoning on the concentrations of eugenol, vanillin, and cis and trans- β -methyl- γ -octalactone extracted from French and American oak wood. *Sci. Aliments*, 13: 629-643.
- Towey, 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
- Weeks, S., and Sefton, M.A. (1999). Analysis of oak-derived wine flavours. *Wine Industry Journal*, 14, 42-43.