



UNIVERSIDAD DE BURGOS

DPTO. BIOTECNOLOGÍA Y CIENCIA DE LOS ALIMENTOS

**INCIDENCIA DEL TRATAMIENTO DE
MICROOXIGENACIÓN SOBRE LA
COMPOSICIÓN FENÓLICA Y EL COLOR EN
VINOS TINTOS JÓVENES Y DE CRIANZA DE
CASTILLA Y LEÓN**

TESIS DOCTORAL

MONTSERRAT SÁNCHEZ IGLESIAS

Burgos, 2007

Memoria presentada para optar al Grado de Doctor por la Universidad de Burgos.

Fdo.: Montserrat Sánchez Iglesias

DIRECTORA

Fdo.: M^a Luisa González San José
Profesora Titular Universidad de Burgos

CO DIRECTORAS

Fdo.: Miriam Ortega Heras

Investigadora

Estación Enológica

ITACyL

Fdo.: Silvia Pérez Magariño

Investigadora

Estación Enológica

ITACyL



UNIVERSIDAD DE BURGOS

DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA Y CIENCIA DE LOS ALIMENTOS

MARÍA LUISA GONZÁLEZ SAN JOSÉ, PROFESORA TITULAR DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS, EN SU CALIDAD DE DIRECTORA DE LA TESIS DOCTORAL

CERTIFICA: Que la memoria titulada "Incidencia del tratamiento de microoxigenación sobre la composición fenólica y el color en vinos tintos jóvenes y de crianza de Castilla y León", que presenta Dña. Montserrat Sánchez Iglesias, Licenciada en Ciencias Químicas, ha sido realizada en el Departamento de Biotecnología y Ciencia de los Alimentos y la Estación Enológica del Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León (ITACyL), bajo su dirección y la codirección de las Dras. Miriam Ortega Heras y Silvia Pérez Magariño, Investigadoras de la Estación Enológica del ITACyL, y que autorizan su presentación para ser defendida como Tesis Doctoral.

Y para que así conste, y a los efectos oportunos, firman el presente certificado en Burgos, a nueve de julio de 2007.



UNIVERSIDAD DE BURGOS

DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA Y CIENCIA DE LOS ALIMENTOS

MANUEL PÉREZ MATEOS, CATEDRÁTICO DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS, EN SU CALIDAD DE DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE BIOTECNOLOGÍA Y CIENCIA DE LOS ALIMENTOS

CERTIFICA: Que la memoria titulada "Incidencia del tratamiento de microoxigenación sobre la composición fenólica y el color en vinos tintos jóvenes y de crianza de Castilla y León", que presenta Dña. Montserrat Sánchez Iglesias, Licenciada en Ciencias Químicas, ha sido realizada en el Departamento de Biotecnología y Ciencia de los Alimentos y la Estación Enológica del ITACyL, bajo la dirección de la Dra. María Luisa González San José, Profesora Titular de Universidad, y la codirección de las Dras. Miriam Ortega Heras y Silvia Pérez Magariño, Investigadoras de la Estación Enológica del ITACyL, y en representación del Consejo de Departamento, autoriza su presentación para ser defendida como Tesis Doctoral.

Y para que así conste, y a los efectos oportunos, firmo el presente certificado en Burgos, a nueve de julio de 2007.

La realización de este trabajo tuvo lugar en el marco de los proyectos VIN01-027 y BU14/02, financiados por el INIA y la Junta de Castilla y León respectivamente, y gracias a la financiación de la beca predoctoral por parte del Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León (ITACyL).

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento a mis directoras de Tesis, Dra. María Luisa González San José, Profesora Titular de la Universidad de Burgos, a las Dras. Miriam Ortega Heras y Silvia Pérez Magariño, Investigadoras de la Estación Enológica del ITACyL, por sus sugerencias, orientaciones y coordinación, esenciales para el desarrollo de esta Tesis.

Quiero igualmente agradecer a Carlos González Huerta, tutor durante estos años en la Estación Enológica por su disposición, confianza, apoyo y ayuda en la realización de este proyecto.

Dar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que de alguna manera han colaborado en la realización de esta tesis. A todas las personas de la Estación Enológica que estuvieron conmigo en este viaje por su colaboración y apoyo, comenzando por el director de la Estación Enológica Pascual Herrera, las chicas de administración Benita y Mari Carmen, todos los miembros del laboratorio de Calidad Chencho, Pedro, Marta, Celia y Javi, los chicos del laboratorio de investigación Estela y Juanjo. Y no me puedo olvidar de mis compañeros de bodega José, Eugenio y Antonio, quienes vendimia tras vendimia elaboraron los vinos de este estudio y me brindaron toda su ayuda.

También agradecer al Departamento de Biotecnología y Ciencia de los Alimentos de la Universidad de Burgos, por poner a mi disposición sus instalaciones y en especial a María Dolores Rivero por su ayuda desinteresada.

Al INIA y a la Junta de Castilla y León por la financiación de este estudio a través de los proyectos VIN01-027 y BU14/02, respectivamente. Y al Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León (ITACyL) por la financiación de la beca que hizo posible la realización de esta tesis doctoral.

Por último, quisiera agradecer a mi familia y en particular a mis padres y hermana el apoyo que me han dado en todo momento, ya que gracias a ellos yo puedo hoy estar donde estoy. Agradecer de forma muy especial a Carlos por su ayuda y constante apoyo, por estar siempre conmigo en los buenos y malos momentos vividos durante el desarrollo de esta tesis.

Esta tesis no sería hoy una realidad sin la ayuda desinteresada y el trabajo de muchas personas. Por ello, finalmente quiero dedicar con gran orgullo este trabajo a todas las personas que lo hicieron posible y en especial a mis abuelos, que siempre los llevaré en mi corazón.

Gracias a todos por hacer esto posible.

ÍNDICE

I.-PRESENTACIÓN, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS..... 1

II.-INTRODUCCIÓN

II.1.-SITUACIÓN Y PERSPECTIVA DEL SECTOR VITIVINÍCOLA EN CASTILLA Y LEÓN	5
II.2.-D.O. VITIVINÍCOLAS DE CASTILLA Y LEÓN.....	7
II.2.1.-Bierzo	7
II.2.2.-Cigales.....	9
II.2.3.-Ribera del Duero	10
II.2.4.-Rueda	12
II.2.5.-Toro	14
II.3.-COMPOSICIÓN FENÓLICA Y COLOR DE LOS VINOS TINTOS.....	16
II.3.1.-Clasificación de los compuestos fenólicos.....	16
II.3.2.-El papel de los compuestos fenólicos en el color y cuerpo de los vinos	22
II.4.-FACTORES QUE INFLUYEN EN LA COMPOSICIÓN FENÓLICA Y COLOR DE LOS VINOS TINTOS	32
II.4.1.-Incidencia de la variedad de uva y del grado de maduración en la composición fenólica del vino.....	32
II.4.2.-Técnicas de elaboración	33
II.4.3.-Envejecimiento	36
II.4.3.1.-Crianza de vinos en barrica.....	36
II.4.3.2.-Envejecimiento en botella.....	46
II.5.-LA MICROOXIGENACIÓN	47
II.5.1.-Papel del oxígeno en la calidad del vino.....	47
II.5.2.-Técnica de Microoxigenación	57

III.-MATERIALES Y MÉTODOS

III.1.-ELABORACIÓN DE LOS VINOS Y TRATAMIENTO DE MICROOXIGENACIÓN	71
--	-----------

III.1.1. -Elaboración de los vinos y muestras analizadas.....	71
III.1.2. -Tratamiento de Microoxigenación	73
III.2. -ENVEJECIMIENTO DE LOS VINOS EN BARRICAS DE ROBLE Y BOTELLA	75
III.3. -DETERMINACIONES ANALÍTICAS	77
III.3.1. -Parámetros enológicos clásicos	77
III.3.2. -Composición fenólica	78
III.3.3. -Análisis pormenorizado de compuestos antociánicos por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC-DAD Y HPLC/MS) ...	83
III.3.4. -Color	86
III.4. -ANÁLISIS SENSORIAL	90
III.5. -ANÁLISIS ESTADÍSTICO	90
IV.-RESULTADOS	
IV.1. -EFECTO DE LA MICROOXIGENACIÓN SOBRE LOS PARÁMETROS ENOLÓGICOS CLÁSICOS, COMPOSICIÓN FENÓLICA Y COLOR DE LOS VINOS JÓVENES	95
IV.1.1. -PARÁMETROS ENOLÓGICOS CLÁSICOS DEL VINO	96
IV.1.2. -COMPOSICIÓN FENÓLICA GLOBAL	101
IV.1.3. -COMPOSICIÓN ANTOCIÁNICA PORMENORIZADA	109
IV.1.4. -EVOLUCIÓN DEL COLOR	120
IV.2. -EVOLUCIÓN DE LOS VINOS VARIETALES DURANTE EL ENVEJECIMIENTO EN BARRICA	127
IV.2.1. -PARÁMETROS ENOLÓGICOS CLÁSICOS DEL VINO	127
IV.2.2. -COMPOSICIÓN FENÓLICA GLOBAL	127
IV.2.3. -COMPOSICIÓN ANTOCIÁNICA PORMENORIZADA	140
IV.2.4. -EVOLUCIÓN DEL COLOR	150
IV.3. -EVOLUCIÓN EN BOTELLA DE LOS VINOS VARIETALES ENVEJECIDOS EN BARRICA.....	160
IV.3.1. -PARÁMETROS ENOLÓGICOS CLÁSICOS DEL VINO	160

IV.3.2.- COMPOSICIÓN FENÓLICA GLOBAL.....	160
IV.3.3.- COMPOSICIÓN ANTOCIÁNICA PORMENORIZADA	168
IV.3.4.- EVOLUCIÓN DEL COLOR	174
IV.4.- EVOLUCIÓN DEL VINO TINTA DE TORO DURANTE SU CRIANZA EN BARRICAS DE DISTINTO ORIGEN GEOGRÁFICO	181
IV.4.1.- PARÁMETROS ENOLÓGICOS CLÁSICOS DEL VINO	181
IV.4.2.- COMPOSICIÓN FENÓLICA GLOBAL.....	181
IV.4.3.- COMPOSICIÓN ANTOCIÁNICA PORMENORIZADA	188
IV.4.4.- EVOLUCIÓN DEL COLOR	194
IV.5.- EVOLUCIÓN EN BOTELLA DEL VINO TINTA DE TORO ENVEJECIDO EN ROBLES DE DISTINTO ORIGEN GEOGRÁFICO	202
IV.5.1.- PARÁMETROS ENOLÓGICOS CLÁSICOS DEL VINO	202
IV.5.2.- COMPOSICIÓN FENÓLICA GLOBAL.....	202
IV.5.3.- COMPOSICIÓN ANTOCIÁNICA PORMENORIZADA	207
IV.5.4.- EVOLUCIÓN DEL COLOR	211
IV.6.- ESTUDIO MULTIVARIANTE DE LOS VINOS SOMETIDOS AL TRATAMIENTO DE MICROOXIGENACIÓN.....	217
IV.6.1.- Estudio del efecto de la microoxigenación en los vinos monovarietales	217
IV.6.2.- Estudio del efecto del origen de la madera	229
IV.7.- ANÁLISIS SENSORIAL	235
IV.7.1.- Análisis sensorial de los vinos varietales	235
IV.7.2.- Análisis sensorial del vino Tinta de Toro envejecido en barricas de distinto origen geográfico.....	246
V.-CONCLUSIONES	255
VI.-BIBLIOGRAFÍA	259

***I. PRESENTACIÓN, JUSTIFICACIÓN
Y
OBJETIVOS***

Este trabajo es parte de un amplio proyecto cuyo objetivo principal fue mejorar la calidad de los vinos de Castilla y León mediante el empleo de nuevas prácticas enológicas como la microoxigenación, centrándose especialmente en su efecto sobre la mejora y estabilización del color de los vinos tintos, así como en la estructuración de los vinos antes de su crianza.

Entre las características que definen la calidad de los vinos, el color constituye un factor determinante, ya que sensorialmente es el primer atributo evaluado en la degustación, convirtiéndose por tanto en uno de los parámetros fundamentales en la valoración final del vino. Todo ello ha propiciado un aumento espectacular de la investigación en este campo para conocer los compuestos responsables del color, y así dominar los factores que condicionan el color del vino tinto. Esto ha conducido al desarrollo de nuevas prácticas enológicas que permiten obtener vinos con un mayor contenido de compuestos responsables del color y una mayor estabilidad del mismo a lo largo del envejecimiento, ya sea en bodega o en botella.

Los estudios realizados a lo largo de los años han puesto de manifiesto que son los compuestos fenólicos, y principalmente los antocianos y los pigmentos que se forman por polimerización y condensación entre éstos y los taninos, los principales responsables de las características cromáticas del vino tinto, participando además en otras características organolépticas vinculadas a la calidad de los mismos. En estas reacciones juega un papel fundamental el oxígeno que entra en contacto con el vino durante los remontados, trasiegos, filtrados, embotellados o a través de los poros de la madera durante la crianza en bodega. Sin embargo, en estas operaciones la cantidad de oxígeno que se pone en contacto con el vino no puede ser controlada, con lo que en ocasiones se puede potenciar los fenómenos de degradación oxidativa, y las alteraciones microbiológicas aerobias, lo que afectará de manera negativa a las características sensoriales del producto final. Por ello, y con el fin de controlar perfectamente las dosis de oxígeno adicionadas al vino, a principios de los años noventa nace la microoxigenación, como herramienta de gestión y control del oxígeno.

La microoxigenación consiste en la adición de pequeñas y controladas cantidades de oxígeno para favorecer la formación de nuevos pigmentos que estabilizan el color del vino, además de potenciar ciertos aromas positivos y estructurar el vino. Es por tanto, una técnica que se aplicará fundamentalmente, aunque no exclusivamente, en la elaboración de vinos tintos.

Por todo ello, el **objetivo principal** de este trabajo fue estudiar el efecto de la microoxigenación aplicado después de la fermentación alcohólica y antes de la fermentación maloláctica sobre el color de vinos tintos elaborados a partir de distintas variedades de Castilla y León.

Para lograr el objetivo principal planteado se desarrollaron los siguientes objetivos parciales:

1. Evaluación del efecto de la microoxigenación sobre los parámetros enológicos clásicos, la composición fenólica global y pormenorizada de antocianos, y parámetros sensoriales de los vinos.

2. Estudio de la estabilidad y evolución de los vinos durante su envejecimiento en barricas de roble y su posterior permanencia en botella.

3. Evaluación de la incidencia de la variedad en la respuesta de los vinos a la microoxigenación, y a su evolución.

Además, se planteó un segundo objetivo, complementario al primero y principal, centrado en el estudio de la influencia del tipo de roble en el envejecimiento del vino, así como si la interacción madera-vino se ve influenciada también por la microoxigenación previa de los vinos.

La consecución de este segundo objetivo se llevó a cabo a través de los siguientes objetivos parciales:

- Estudio de la influencia del origen geográfico de la madera utilizada en la fabricación de las barricas, en la composición físico-química del vino y en la evolución de estos parámetros durante la permanencia de doce meses en bodega de los vinos y su posterior envejecimiento en botella.

- Evaluación de la capacidad de los compuestos estudiados para clasificar y diferenciar los vinos en función del tipo de bodega empleada.

II. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el concepto de calidad en los vinos ha cambiado. La necesidad de adaptarse a los gustos del consumidor y a los diferentes mercados cada vez más competitivos, ha hecho del vino un producto en continuo cambio, demandándose actualmente vinos con más color, cuerpo y estructura. Ello implica cambios, tanto en el cultivo de la vid como en la elaboración de los vinos: distintas formas de plantación o poda, un control de temperatura mucho más estricto en el tratamiento y conservación de los vinos, mezclas de maderas, perfecto conocimiento de todos los procesos químicos que tienen lugar durante la elaboración y conservación del vino, etc. Así, es fundamental saber adaptarse a estos cambios para poder triunfar en un mundo cada vez más competitivo, donde la innovación resulta más que necesaria. Por ello cada Denominación de Origen (D.O.), e incluso cada bodega, buscan un resultado muy personal, casi exclusivo, que marque la diferencia con otras zonas.

II.1.-SITUACIÓN Y PERSPECTIVA DEL SECTOR VITIVINÍCOLA EN CASTILLA Y LEÓN

Los datos que a continuación se presentan han sido extraídos del informe anual sobre el mercado de los vinos con D.O. de Castilla y León 2006, emitido por ACNielsen para el Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León (ITACyL).

La tradición del cultivo de la vid en Castilla y León se remonta a tiempos de la Edad Media, donde ya se hablaba de las cualidades de los vinos del Duero. Desde la segunda mitad del siglo XIX, Castilla y León experimentó un duro golpe en el sector vitivinícola, abandonando los cultivos como consecuencia de la crisis de Oidium y Filoxera. Sin embargo, a partir de los años ochenta, Castilla y León logra recuperar el cultivo de vid basado esencialmente en la calidad de los vinos, situándose entre las primeras Comunidades Autónomas en lo que a superficie de viñedo inscrito como D.O. se refiere. Actualmente continúa el aumento en superficie de viñedo, ya que en el año 2000 contaba con 31.530 hectáreas, y en el año 2006 presentaba 40.433 hectáreas.

En este momento Castilla y León cuenta con nueve D.O. (Bierzo, Cigales, Ribera del Duero, Rueda, Toro, Arlanza, Tierra del Vino de Zamora, Tierras de León y Arribes), constituidas entre los años 1980 (Rueda) y 2007 (Arlanza, Tierra del Vino de Zamora, Tierras de León y Arribes). Además existen dos vinos de Calidad (Valtiendas y Valles de Benavente), siendo todos ellos vinos V.C.P.R.D. (Vinos de Calidad Producidos en Regiones Determinadas). Además, hay que tener

en cuenta los vinos acogidos a Vino de la Tierra de Castilla y León creada en el año 2000 y que dota de la misma imagen de Calidad a determinados vinos producidos en Castilla y León y no acogidos a las menciones específicas D.O. y Vinos de Calidad.

Por tanto, se puede afirmar que los vinos V.C.P.R.D. de Castilla y León constituyen un verdadero emblema y uno de los mejores embajadores de la industria agroalimentaria de Castilla y León, no sólo en España, sino también en los mercados extranjeros.

La larga tradición vitivinícola Castellano-leonesa ha favorecido algunas de las señas de identidad de esta Comunidad como pueden ser cepas con muchos años de antigüedad y un lugar privilegiado para las variedades autóctonas en todas las regiones vinícolas de la Comunidad. Éstos son algunos de los principales factores que deben tenerse en cuenta para valorar el reciente éxito de los vinos de Castilla y León.

El volumen de ventas de vino en España no ha crecido en los últimos quince años. Sin embargo el valor del mercado es cada vez mayor y esto es debido a la venta de vinos de mayor precio. Así, en 1990 el 23,3% del vino vendido en España era de D.O. y más del 58,0% eran vinos de menor precio (vino de mesa). En el año 2005 el porcentaje de vino con D.O. aumentó al 46,7% y sólo un 28,8% de las ventas correspondió a vinos de mesa. Por tanto, el principal descenso de ventas tuvo lugar en los vinos de menor valor, de manera que en los últimos años se ha dado una mayor demanda de Vinos de Calidad lo que ha supuesto un aumento del 96% del volumen de ventas de vinos con D.O. en los últimos 15 años, produciéndose una gran revalorización de todo el sector, y en especial el dedicado a la elaboración de Vinos de Calidad.

Las ventas en España de vinos con D.O. en el año 2005, situaron a los vinos de las cinco D.O. de Castilla y León existentes en aquel momento como los segundos más demandados después de los vinos de la D.O. de Rioja, y seguido de los vinos de Castilla La Mancha, Navarra, Cataluña, Galicia, Aragón, Valencia y Murcia (Figura 1). La contribución de las distintas D.O. de Castilla y León al mercado es muy diferente, de manera que las dos D.O. que más contribuyen son Ribera del Duero con un 50,1% de las ventas y Rueda con un 30,5%, mientras que Toro lo hace con un 8,7%, Bierzo con un 5,9% y Cigales con el 4,8%.

Estos datos se corresponden con importantes aumentos anuales de las ventas de vinos de Ribera del Duero, Rueda y Toro. Como ejemplo, en el año 2005 el crecimiento de las ventas con respecto al año anterior fue del 18% para Ribera del Duero, del 17% para los vinos de Rueda y del 23% para los de Toro, mientras que Bierzo y Cigales mantuvieron las ventas.

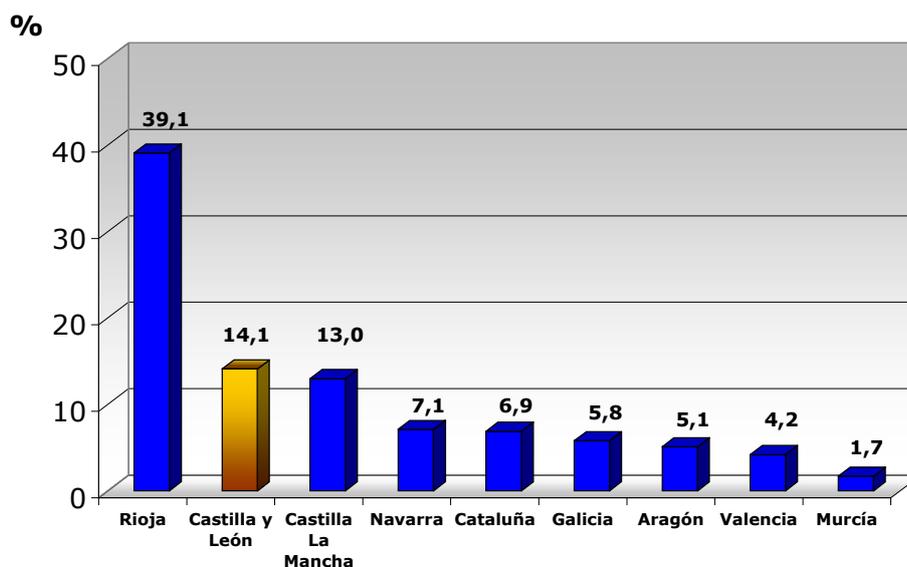


Figura 1. Participación de distintas Comunidades Autónomas en venta de vino con D.O. en España en el año 2005.

II.2.-D.O. VITIVINÍCOLAS DE CASTILLA Y LEÓN

Se describirán brevemente aquellas D.O. existentes al inicio de este trabajo y a las que pertenecían las uvas usadas para la elaboración de los vinos estudiados.

Los datos referentes a superficie de viñedo de las distintas variedades cultivadas en las diferentes D.O. que se citan han sido facilitados por los Consejos Reguladores de cada una de ellas.

II.2.1.-Bierzo (www.crdobierzo.es)

La Denominación de Origen del Bierzo se encuentra situada al noroeste de la provincia de León a una altitud comprendida entre los 450 y 1000 metros, alcanzando un 18% de la superficie. La comarca vitivinícola del Bierzo cuenta en

el año 2006 con una superficie de viñedo de 3.869 hectáreas inscritas en la D.O. frente a las 3.854 hectáreas del año 2000 (Figura 2).

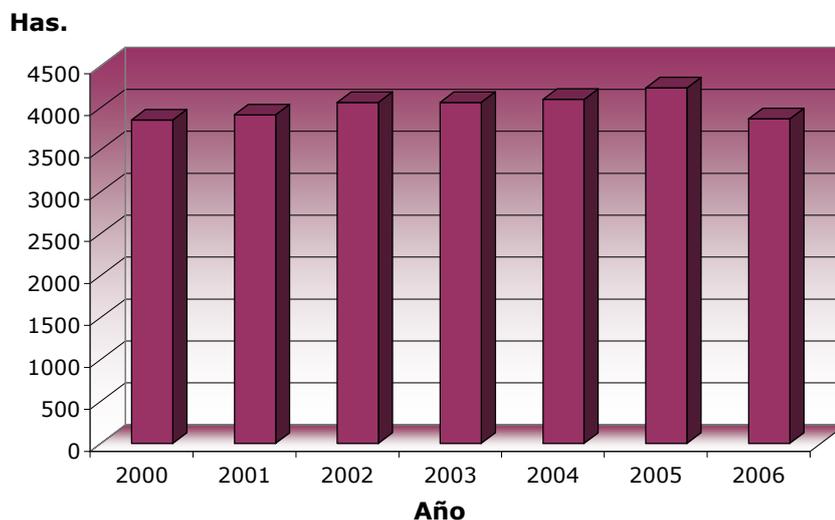


Figura 2. Evolución de la superficie total de viñedo en los últimos años de la D.O. Bierzo.

La D.O. Bierzo tiene un microclima muy especial diferente al resto de Castilla y León; suave, templado y regulado por cierta humedad, similar al gallego, lo que lo hace muy característico.

Los vinos protegidos por esta D.O. se elaboran exclusivamente con las variedades tintas Mencía y Garnacha y las blancas, Palomino, Godello, Malvasía y Doña Blanca. La participación de cada una de las variedades se presenta en la Figura 3 en la que se observa que el porcentaje de cada una de ellas no ha variado prácticamente del 2000 al 2006.

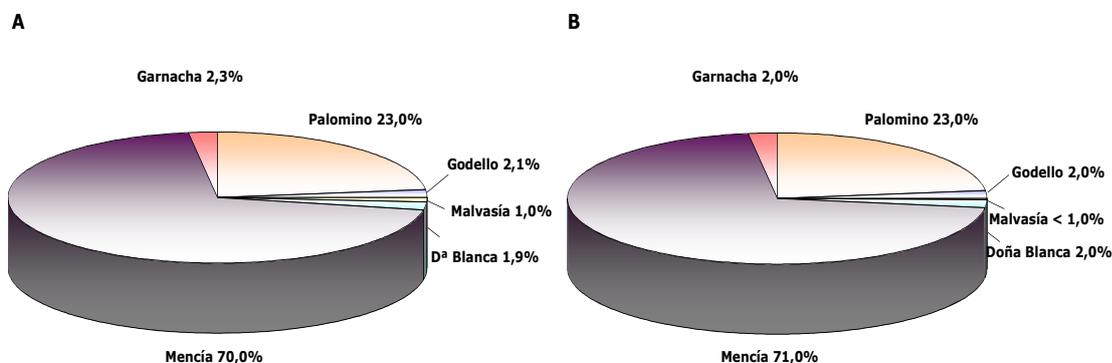


Figura 3. Superficie de viñedo de las distintas variedades de uva cultivadas en la D.O. Bierzo: A) año 2000 y B) año 2006.

La calidad de los vinos de esta zona se vio reconocida en 1989, cuando el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación concedió la Denominación de Origen a los vinos del Bierzo.

El futuro de los vinos de esta Denominación de Origen está en la variedad principal Mencía, variedad adaptada a terrenos cálidos y algo secos, de fertilidad elevada y producción media-alta. Con ella se producen vinos tintos de gran personalidad y con una amplia gama de posibilidades. Son vinos excelentes en cuanto a potencial y diversidad de aromas primarios, además de ser vinos suaves y aterciopelados de gran calidad.

II.2.2.-Cigales (www.do-cigales.es)

El Reglamento de la Denominación de Origen de Cigales fue aprobado en 1991. Esta denominación se extiende por la parte norte de la depresión del Duero, abarcando una superficie de 574 Km² a ambos lados del río Pisuegra a una altitud media de 750 metros, limitada por los montes Cerratos y los Torozos. El territorio amparado por esta D.O. en la provincia de Valladolid esta integrado por 12 municipios y el municipio de Dueñas en Palencia.

La superficie de viñedo de esta D.O. ha presentado ciertas variaciones ($\pm 7\%$) en los últimos siete años (Figura 4).

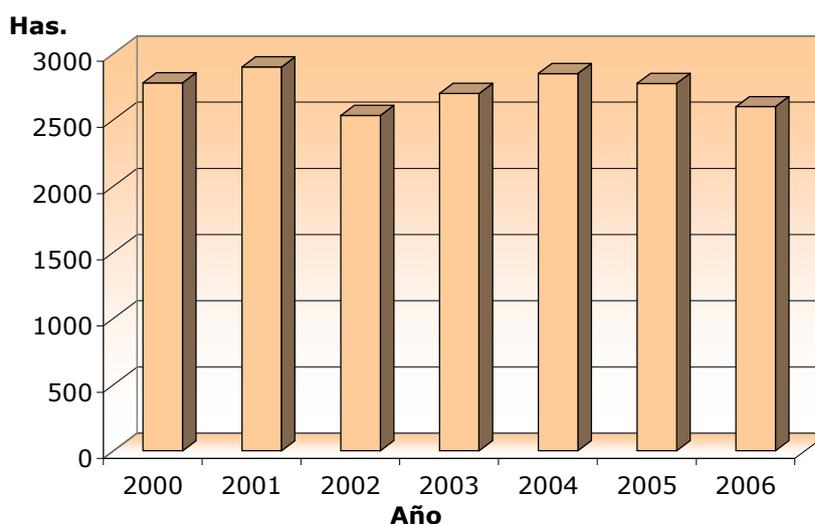


Figura 4. Evolución de la superficie total de viñedo en los últimos años de la D.O. Cigales.

La zona posee un buen suelo y un clima adecuado; continental con influencia atlántica, con fuertes oscilaciones térmicas, tanto durante el día como a lo largo del año, que junto con las variedades de uva cultivadas hacen que se consiga un vino de gran calidad, capaz de competir con los mejores vinos de otras zonas.

La Denominación de Origen de Cigales es una de las pocas que tiene una especialización en vinos rosados de calidad, contando desde hace años con un gran prestigio en toda España. Por ello, aunque la fama de Cigales está principalmente en sus vinos rosados, también se está impulsando la elaboración de vinos tintos. La variedad Tinto Fino o Tempranillo es la principal de esta D.O. y se utiliza tanto para la elaboración de vinos tintos como de rosados por su potencial aromático y color. Otra variedad tinta autorizada por el Reglamento del Consejo Regulador es la Garnacha Tinta que aporta al vino frescura, finura, grado alcohólico y suavidad. Entre las variedades de uva blanca están Verdejo y Albillo. La Figura 5 muestra el porcentaje de superficie de viñedo de cada variedad de uva, observándose que todavía existen viñedos con mezcla de variedades: Tempranillo, Garnacha Tinta, Mencía, Jerez, Huerta del Rey, Albillo, Garnacha Gris, Chacelas y Claireto, algunas de ellas no autorizadas en el Reglamento de la D.O.

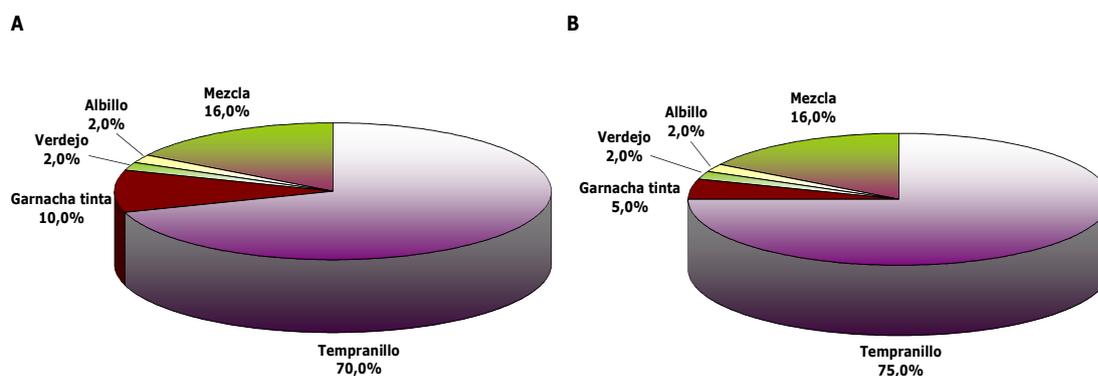


Figura 5. Superficie de viñedo de las distintas variedades de uva cultivadas en la D.O. Cigales: A) año 2000 y B) año 2006.

II.2.3.-Ribera del Duero (www.riberadelduero.es)

El concepto de Ribera del Duero como comarca vitivinícola nació con la creación de la Denominación de Origen en 1982. Esta D.O. está situada en la zona del Alto Duero entre los 750 y 850 metros de altitud, en la confluencia de

cuatro provincias: Burgos, Segovia, Soria y Valladolid. Abarca el sur de la provincia de Burgos, se prolonga hacia el Este en la de Soria, hacia el Sur en la de Segovia y hacia el Oeste en la de Valladolid. Es una franja alargada que se ciñe alrededor del río Duero, del que recibe su nombre y todo su aporte edafoclimatológico que se manifiesta en sus viñedos y en la calidad de sus vinos. La superficie de plantación de viñedo ha aumentado de forma progresiva en los últimos siete años (Figura 6) hasta situarse en el año 2006 en las 20.501 hectáreas, lo que supone un aumento del 45,8% de superficie de viñedo respecto al año 2000.

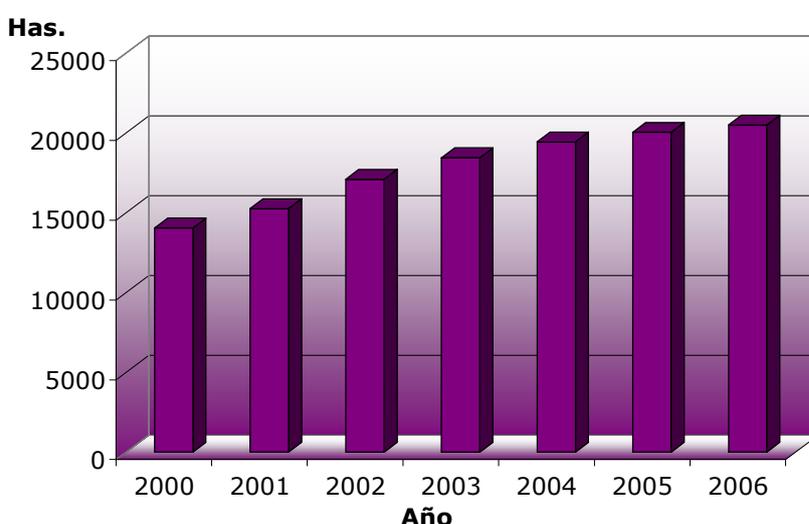


Figura 6. Evolución de la superficie total de viñedo de la D.O. Ribera del Duero.

El clima de esta zona es mediterráneo, con carácter continental y ligeras influencias atlánticas, y se caracteriza además por veranos secos e inviernos largos y fríos, con acusadas oscilaciones térmicas a lo largo de las estaciones, desempeñando un papel fundamental en el desarrollo de la vid y la maduración de la uva.

Los vinos acogidos a esta Denominación se elaboran con la variedad principal Tempranillo conocida como Tinta del País, la cual otorga color, aroma y cuerpo a los vinos de la Ribera del Duero. Los vinos tintos tienen que estar elaborados con un mínimo del 75,0% de la variedad Tinta del País y el resto con las variedades Cabernet Sauvignon, Malbec, Merlot, Garnacha Tinta y Albillo estas dos últimas variedades no deben superar el 5%. Durante los últimos años se ha producido una modificación de los porcentajes de superficie de viñedo de cada

variedad, destacando el aumento de la variedad Tinta del País frente a otras variedades (Figura 7).

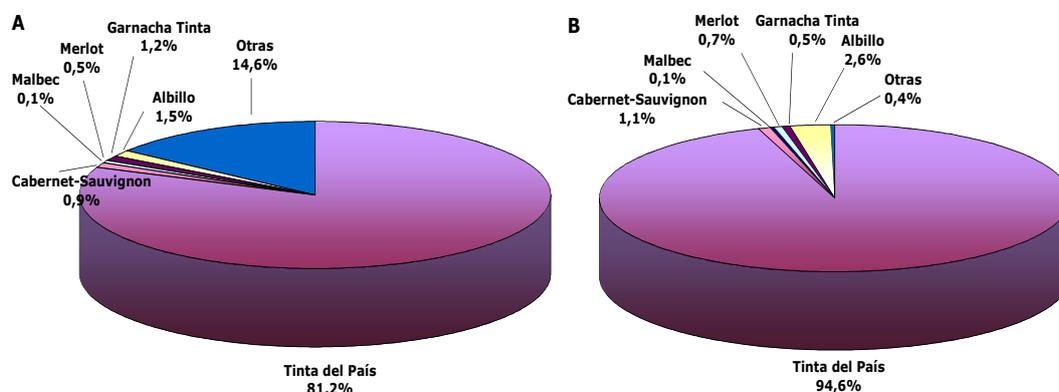


Figura 7. Superficie de viñedo de las distintas variedades de uva cultivadas en la D.O. Ribera del Duero: A) año 2000 y B) año 2006.

Desde que se reconoció la Denominación de Origen, esta zona ha crecido, tanto en el número de bodegas, como en prestigio, hasta convertirse en una región vitivinícola reconocida, dentro y fuera de nuestras fronteras.

II.2.4.-Rueda (www.dorueda.com)

La Denominación de Origen Rueda, reglamentada desde el año 1980 es la primera que se creó en Castilla y León y una de las más importantes de España. Cuenta con unos medios naturales muy favorables para la producción de vinos de alta calidad. Se ubica en plena meseta asentada en la altiplanicie del río Duero a una altitud entre 500 y 700 metros, a lo largo de la provincia de Valladolid, y en pequeñas zonas de Ávila y Segovia. La superficie de viñedo también ha aumentado en los últimos años (Figura 8) hasta situarse en el último año en 7.760 hectáreas, observándose por tanto un aumento del 14,5% en los últimos siete años.

La composición de los terrenos unido a su singularidad climática, clima continental con inviernos fríos y veranos cortos y calurosos, caracterizada por una escasa pluviometría, y por heladas primaverales, ofrecen una situación límite para el cultivo de la vid.

El éxito de los vinos de Rueda está en la elaboración de vinos blancos de amplio reconocimiento internacional, elaborados a partir de la variedad autóctona

Verdejo, que transmite a los vinos su tipicidad y calidad característica. Por ello, en los últimos años se ha producido un gran aumento de la superficie de viñedo de esta variedad pasando del 44,0% en el 2000 al 59,0% en 2006 (Figura 9) en detrimento de Viura y especialmente de Palomino, variedades también autorizadas junto a Sauvignon Blanc porque se complementan perfectamente con la Verdejo.

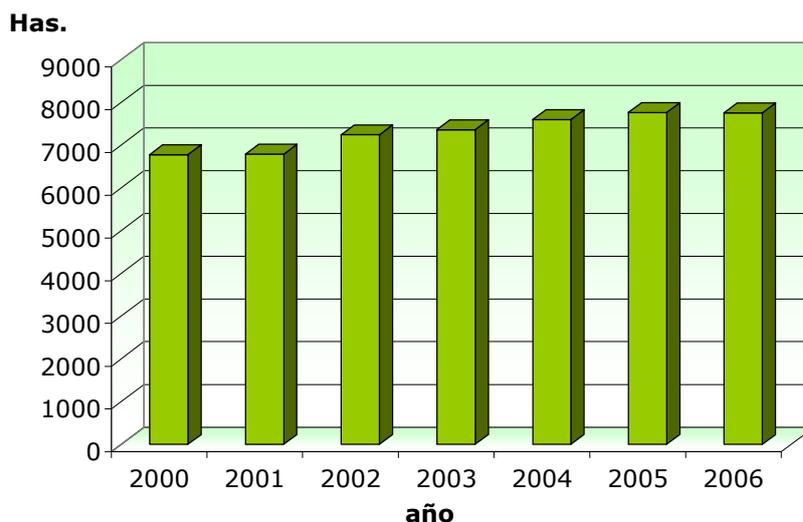


Figura 8. Evolución de la superficie total de viñedo de la D.O. Rueda.

Entre las variedades tintas cultivadas destacan Tempranillo, Cabernet Sauvignon, Merlot y Garnacha (Figura 9). Estas variedades son utilizadas para la elaboración de vinos tintos, que estuvieron amparados bajo esta D.O. desde el año 2001 hasta el 2006, momento en que la confirmación por parte del Tribunal Supremo de la sentencia emitida por el Tribunal Superior de Justicia de Castilla y León en el año 2003, hace que los vinos tintos dejen de ser amparados bajo esta D.O.

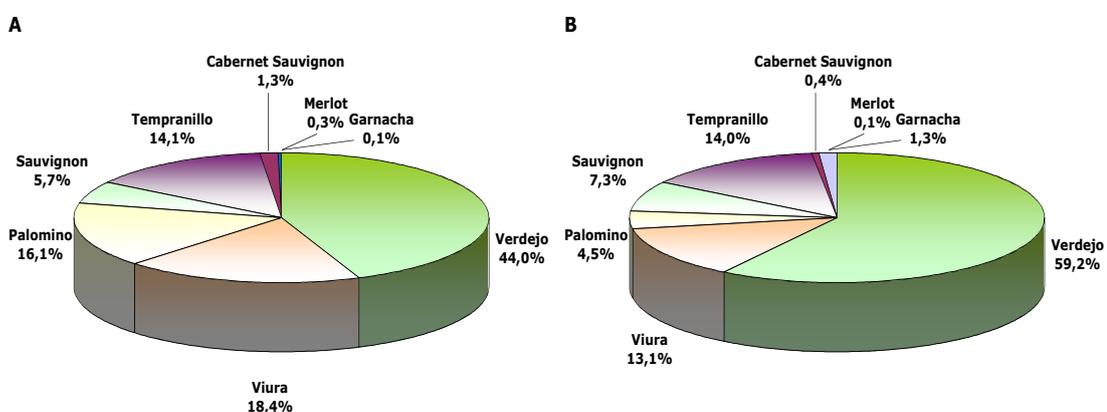


Figura 9. Superficie de viñedo de las distintas variedades de uva cultivadas en la D.O. Rueda: A) año 2000 y B) año 2006.

II.2.5.-Toro (*www.dotoro.es*)

La zona de producción de los vinos amparados por la D.O. Toro reconocida como Denominación de Origen en 1987, se encuentra situada a una altitud entre 650 y 730 metros al sudeste de la provincia de Zamora. Esta zona presenta un clima continental extremo, con bajas temperaturas en invierno, gran luminosidad y falta de humedad.

La extensión total de viñedos de la D.O. Toro registrada en el Consejo Regulador en el año 2006 fue aproximadamente de 5.703 hectáreas, frente a las 4.062 hectáreas del año 2000, produciéndose por tanto un aumento del 40,4% en los últimos siete años (Figura 10).

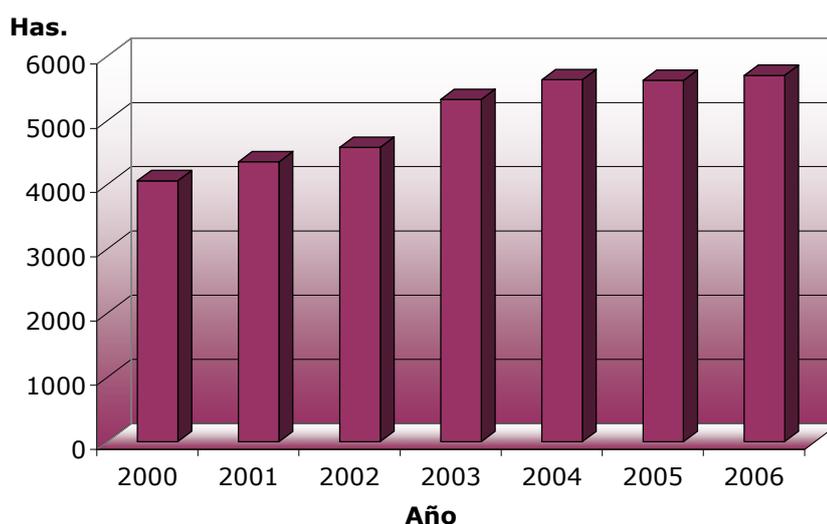


Figura 10. Evolución de la superficie total de viñedo de la D.O. Toro.

Los vinos tintos protegidos bajo esta Denominación se elaboran principalmente con la variedad autóctona por excelencia de la D.O., la Tinta de Toro, cuyas características ampelográficas no se diferencian de la Tempranillo, pero que cultivada en la zona desde hace siglos se ha adaptado a ella desarrollando una personalidad propia. También se utilizan otras variedades tintas como la Garnacha y variedades blancas como la Malvasía y el Verdejo (Figura 11).

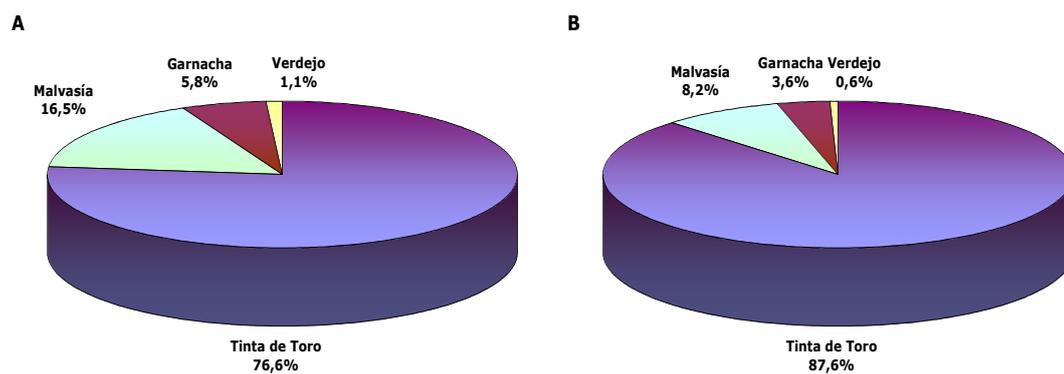


Figura 11. Superficie de viñedo de las distintas variedades de uva cultivadas en la D.O. Toro: A) año 2000 y B) año 2006.

II.3.-COMPOSICIÓN FENÓLICA Y COLOR DE LOS VINOS TINTOS

La composición fenólica de los vinos tintos, claramente dependiente de la calidad y tipo de uva empleada así como de las técnicas de vinificación aplicadas, es uno de los factores de máxima responsabilidad del color del vino.

II.3.1.-Clasificación de los compuestos fenólicos

Desde el punto de vista químico, los compuestos fenólicos se caracterizan por poseer un núcleo bencénico sustituido con uno o varios grupos hidroxilos (-OH) y una cadena lateral funcional (-R) (Figura 12). Como pueden tener varias funciones fenol, se les denomina frecuentemente "**polifenoles**", de manera que existe una gran diversidad de estructuras químicas.

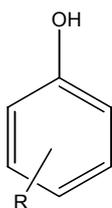


Figura 12. Estructura básica de los compuestos fenólicos.

Los polifenoles del vino incluyen tanto a los compuestos originales de la uva como compuestos nuevos, que aparecen como resultado de numerosos mecanismos que se desarrollan durante las etapas de vinificación y envejecimiento del vino en barrica y/o botella. Se pueden clasificar de muchas maneras pero es habitual hacerlo en función de su estructura, definiéndose dos grandes grupos de fenoles: flavonoideos y no flavonoideos.

II.3.1.1.-Fenoles no flavonoideos

Este grupo comprende los ácidos fenólicos con un solo anillo bencénico, divididos en ácidos benzoicos y ácidos cinámicos, y también otros derivados fenólicos con varios anillos bencénicos llamados estilbenos.

Los ácidos fenólicos son importantes desde el punto de vista del color, sobre todo en los vinos blancos, ya que éstos pueden oxidarse y como consecuencia pardear el vino. Además, estos compuestos pueden participar como copigmentos

(Brouillard et al, 1991; Darias-Martín et al, 2001), y por tanto participar en el color de los vinos tintos jóvenes gracias al fenómeno de la copigmentación.

Se conocen siete ácidos benzoicos cuya estructura es del tipo C6-C1 (Figura 13), entre éstos los principales son el gálico, p-hidroxibenzoico, protocatéquico, vainillínico, siríngico, salicílico y gentísico y cuatro ácidos cinámicos con estructura tipo C6-C3 (Figura 13): ácido p-cumárico, cafeico, ferúlico y sinápico. Estos ácidos se pueden encontrar en el vino bajo formas esterificadas, combinaciones heterosídicas y libres como consecuencia de la hidrólisis de sus formas esterificadas durante la vinificación (Cheynier et al, 2003) o como consecuencia de la degradación de las antocianinas bajo la acción del calor (Galvin, 1993).

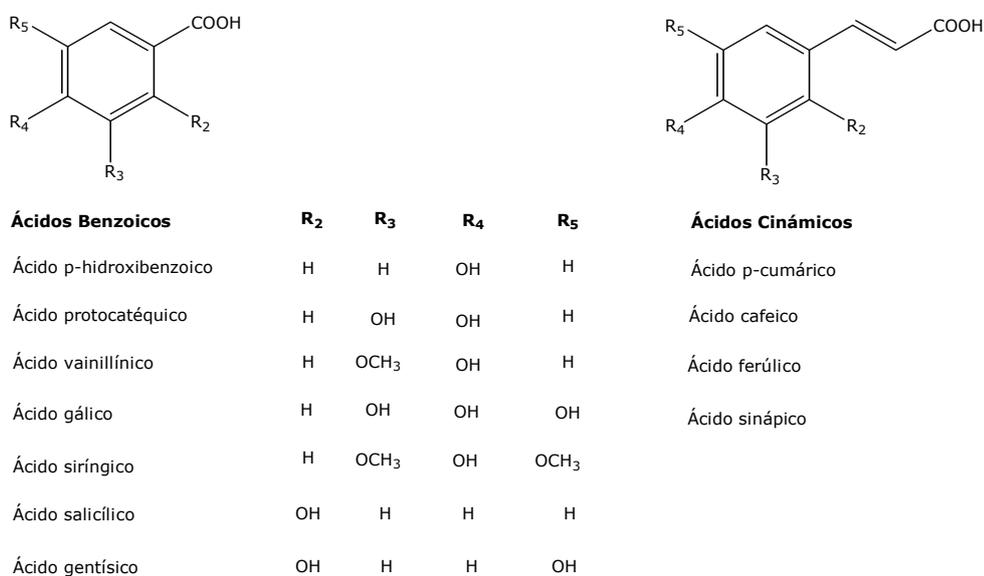


Figura 13. Estructura química de los ácidos fenólicos (Ribéreau-Gayon et al., 2003a).

El ácido gálico y el dímero del ácido gálico, el ácido elágico, forman parte de los taninos hidrolizables: los galotaninos y los elagitaninos. Ambos taninos proceden mayoritariamente de la madera y por tanto están presentes en los vinos criados en barricas (Vivas y Glories, 1996a), siendo importante su participación en el color del vino.

II.3.1.2.-Fenoles flavonoideos

Es el grupo de compuestos más importante en cuanto al color del vino. Su estructura molecular (C6-C3-C6) consta de dos anillos bencénicos (A y B), enlazados por un anillo heterocíclico central oxigenado (C) (Figura 14). Este

heterociclo puede presentar distinto grado de oxidación en el carbono 3, dando lugar a distintas estructuras que constituyen la base de los diferentes grupos de compuestos incluidos dentro de este grupo, como son los flavonoles, los flavan-3-oles, los antocianos, los flavanones y las flavonas, siendo los dos últimos grupos de menor importancia por su baja concentración en el vino. Dentro de cada familia los compuestos se diferencian por el número y la localización de los grupos hidroxilos y metoxilos presentes en el anillo B. Además estas estructuras básicas pueden presentar O-glicosilación, y estos glicósidos a su vez pueden encontrarse acilados o no.

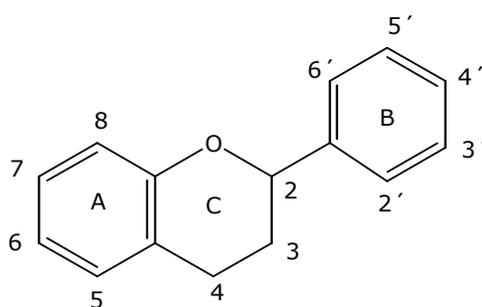


Figura 14. Estructura básica de los flavonoides.

II.3.1.2.1.-Flavonoles, Flavonas y Flavanones

La estructura química de los flavonoles, flavonas y flavanones es muy similar (Figura 15). La diferencia entre las flavonas y los flavonoles está en la presencia de un grupo hidroxilo en el carbono 3 en los flavonoles, mientras que los flavanones no poseen el doble enlace del heterociclo central de los flavonoles.

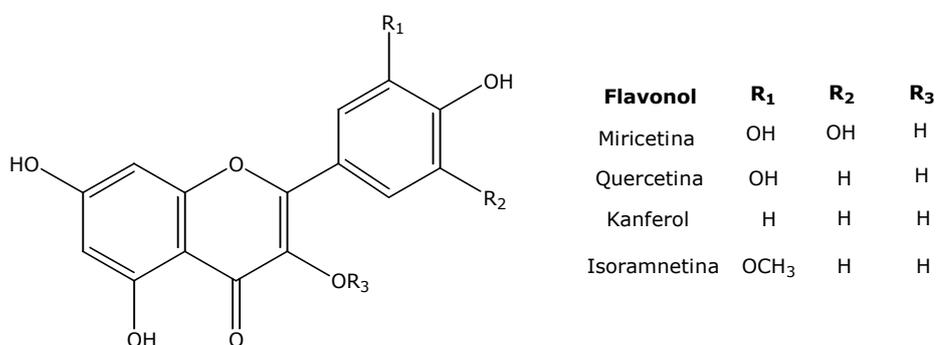


Figura 15. Estructura química de los flavonoles.

Las flavonas solamente se han identificado en las hojas de *Vitis vinifera* y no en vinos. Los flavanonoles se han encontrado en la madera en forma de agliconas libres, en uvas *Vitis vinifera*, en vinos blancos y tintos e incluso en orujos y raspones. Entre los flavanonoles más característicos está la astilbina (dihidroquercetín-3-O-ramnósido) y la engeletina (dihidrokanferol-3-O-ramnósido).

Dentro de este grupo, los flavonoles son los más importantes. En las uvas de *Vitis vinifera* se presentan como glicósidos de cuatro agliconas importantes: miricetina, quercetina, kanferol e isoramnetina. En el vino los flavonoles se pueden encontrar como agliconas en estado libre como consecuencia de la hidrólisis de las formas glicosiladas durante la vinificación, la maduración y/o el envejecimiento del vino (Alonso et al., 1986; Revilla et al., 1986; García-Viguera y Bridle, 1995; Price et al., 1995; McDonal et al., 1998; Vanhoenacker et al., 2001; Ibern-Gómez et al., 2002; Zou et al., 2002; Zafrilla et al., 2003).

El contenido de flavonoles es muy variable en los vinos tintos. Estas diferencias se deben fundamentalmente a factores como la variedad de uva, clima, grosor del hollejo y momento de la recolección, pero también depende del proceso de vinificación. El contenido de flavonoles no contribuye mucho al contenido total de compuestos fenólicos en el vino (Alonso et al., 1986). Son pigmentos amarillos que participan directamente, aunque no de forma importante en el color del vino, ya que solamente contribuyen a una pequeña parte de la componente amarilla (Wulf y Nagel, 1980). Sin embargo, influyen notablemente de modo indirecto en el color de los vinos tintos, ya que son capaces de actuar como copigmentos de los antocianos modificando su color (Gómez-Cordovés et al., 1995).

II.3.1.2.2.-Flavan-3-oles y proantocianidinas (taninos condensados)

Los flavan-3-oles o flavanoles se encuentran en las partes sólidas de la baya (pepitas, hollejos y raspón), tanto en estado monomérico como formando oligómeros y polímeros conocidos como proantocianidinas o taninos condensados.

Los principales flavan-3-oles monómeros de la uva *Vitis vinifera* denominados genéricamente como "catequinas" son (Figura 16): (+)-catequina, (-)-epicatequina, (+)-galocatequina y (-)-epigalocatequina (Su y Singleton, 1969; Czochanska et al., 1979a). No obstante, los monómeros de flavanol representan

tan sólo una pequeña proporción, ya que la mayor parte de flavanoles están en forma de oligómeros y polímeros (Czochanska et al., 1979b).

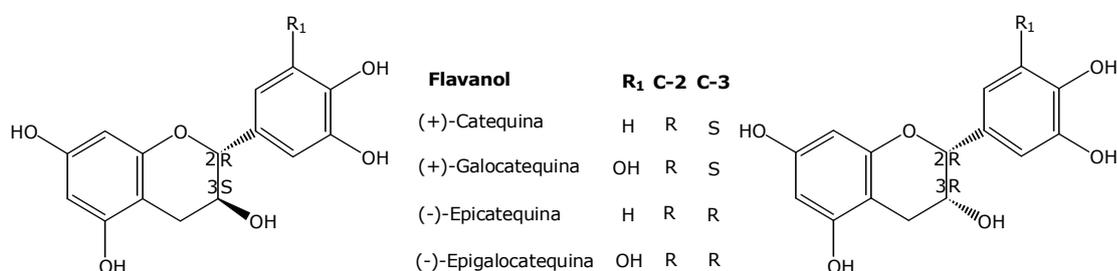


Figura 16. Estructura química de los flavanoles monómeros de la uva.

Las proantocianidinas o taninos condensados, según el número de unidades flavanol elementales, pueden clasificarse como proantocianidinas oligoméricas (hasta cinco unidades) y poliméricas (más de cinco unidades). Además, poseen la propiedad de liberar antocianidinas por calentamiento en medio ácido, distinguiendo dos grupos de proantocianidinas dependiendo de la naturaleza de la antocianidina liberada: procianidinas (polímeros de (+)-catequina y (-)-epicatequina) y prodelfinidinas (polímeros de (+)-galocatequina y (-)-epigalocatequina); las primeras se caracterizan por liberar cianidina, y las segundas por liberar delfinidina. Esta liberación de antocianidinas es debido a la ruptura de los enlaces interflavánicos (Porter et al., 1986), lo que permite además diferenciar estos compuestos en función del tipo de enlace interflavánico, en procianidinas de tipo B (Figura 17), monómeros unidos por el carbono 4 de la unidad superior y el carbono 6 o 8 de la unidad inferior; y procianidinas de tipo A, que presentan un enlace tipo éter entre el carbono 2 de la unidad superior y los grupos hidroxilos de los carbonos 5 o 7 de la unidad inferior. Sin embargo, aún no se ha comprobado la presencia de proantocianidinas tipo A en el género *Vitis* (Cheynier et al., 2003).

Las proantocianidinas son importantes por ser las responsables de la astringencia y amargor del vino (Lea y Arnold, 1978; Haslam, 1980; Noble, 1990; Robichaud y Noble, 1990; Glories, 1999). Además, debido a su participación en reacciones de pardeamiento oxidativo químico y enzimático contribuyen en parte a la componente amarilla del color (Glories, 1984; Junquera et al., 1992; Ribéreau-Gayon et al., 2003a). También son responsables de la sensación de estructura o cuerpo del vino (Montedoro y Bertuccioli 1988; Fischer y Strasser, 1999; Ribéreau-Gayon et al., 2003a) y de la capacidad del vino para envejecer

(Zamora et al., 1994; Saucier et al., 1997; Fischer y Strasser, 1999), es decir, la capacidad de mantener el color a lo largo del tiempo. Además, pueden participar en interacciones con proteínas y formación de turbidez (Cheynier y Ricardo da Silva, 1991), así como en numerosas reacciones de condensación durante la maduración y el envejecimiento del vino (Haslam, 1980).

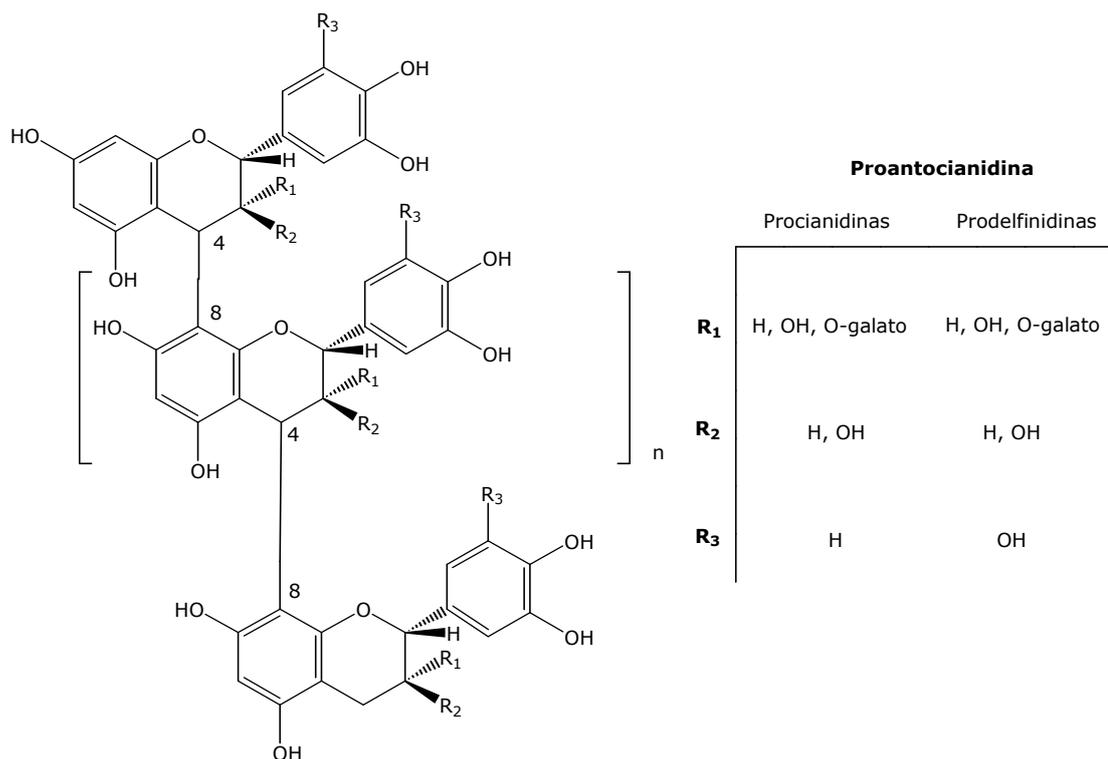


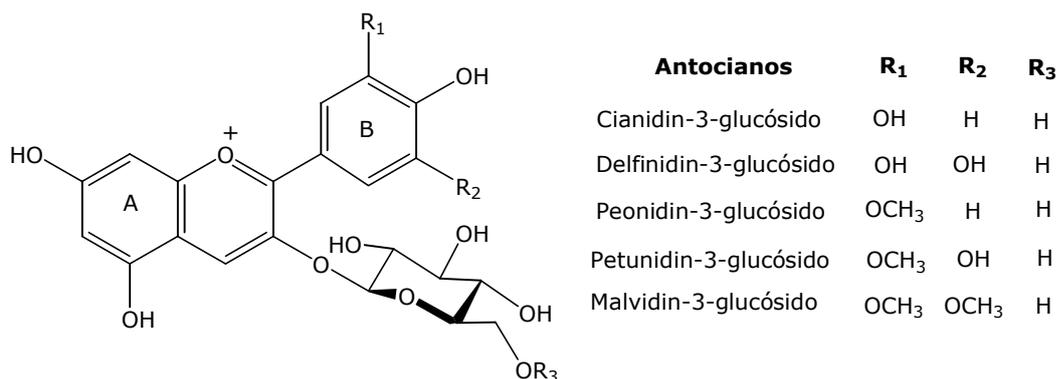
Figura 17. Estructuras químicas de las proantocianidinas de tipo B.

II.3.1.2.3.-Antocianos

Los antocianos son pigmentos vegetales que representan una parte importante de los flavonoides de la uva tinta. Son responsables del color rojo azulado del hollejo de las uvas tintas y por tanto contribuyen de manera importante al color del vino tinto (Ribéreau-Gayón, 1964; Glories, 1984). Su estructura química contiene dos ciclos bencénicos unidos por un heterociclo oxigenado, insaturado y catiónico: el catión flavilio.

En las uvas de *Vitis vinifera* y en los vinos correspondientes, se han identificado antocianos monoglucósidos, antocianos monoglucósidos acilados, por medio de la esterificación de la glucosa con el ácido p-cumárico, con el ácido cafeico y con el ácido acético (González-Sanjosé et al., 1990; Mazza y Miniati,

1993) (Figura 18). Más recientemente se han identificado nuevos pigmentos derivados de las reacciones de condensación, polimerización y cicloadición de los antocianos con otros compuestos (Bakker y Timberlake, 1997; Revilla et al., 1999; Mateus y Freitas 2001; Atanasova et al., 2002; Mateus et al., 2002; Vivar-Quintana et al., 2002; Wang et al., 2003).



R₃= radical acetil, cafeil o cumaril

Figura 18. Antocianos de la uva.

El color de los compuestos antocianínicos depende principalmente de parámetros exógenos como el pH, el nivel de SO₂, la temperatura, la presencia de iones metálicos, los niveles de oxígeno, o los de ácido ascórbico; así como de otros intrínsecos como el azúcar unido a la aglicona, las sustituciones del anillo B (hidroxilación y metoxilación), la acilación, etc. Además, es influenciado por la presencia de otros compuestos que pueden actuar como copigmentos o con los que interactúan dando lugar a compuestos más estables.

II.3.2.-El papel de los compuestos fenólicos en el color y cuerpo de los vinos

El color del vino es uno de los aspectos organolépticos fundamentales en la calidad de un vino. A través de él se recibe información de su estructura, cuerpo, edad y del estado de conservación e incluso de algunos defectos que más tarde se apreciarán al degustarlos. Además, permite establecer la primera clasificación en vinos tintos, rosados y blancos, y al ser lo primero que se percibe determina la aceptación y el rechazo del producto.

En general, un vino tinto de color oscuro, que no deja pasar la luz a través de él, indicará que es un vino con mucha estructura o cuerpo, en cambio un vino tinto de poco color, indicará que tiene poca estructura, es decir que es un vino ligero. Sin embargo, el color no sólo da información sobre la estructura y cuerpo, sino que además condiciona la percepción del sabor del vino, ya que influye sobre las expectativas del mismo. Así, un color rojo predispone a buscar aromas y sabores de frutas rojas como las cerezas, fresas, frutas del bosque, etc., mientras que un color ocre lo hace hacia especias y frutas secas (Cacho, 2003).

Como ya se ha comentado en apartados anteriores, el color de los vinos tintos se debe inicialmente a la presencia de antocianos extraídos del hollejo de la uva durante la maceración. Estos compuestos son los principales responsables del color rojo-violáceo de los vinos tintos jóvenes. Además, simultáneamente se extraen diversas sustancias de naturaleza fenólica, especialmente catequinas y proantocianidinas, que además de comunicar astringencia pueden reaccionar con los antocianos formando pigmentos más complejos y estables, e influyendo en el color final del vino. Es decir, con el tiempo la composición se va modificando, los niveles de antocianos libres caen progresivamente y aparecen pigmentos más complejos y estables. Éstos pueden ser el resultado de las interacciones de los antocianos con los taninos y con otras moléculas originadas durante la fermentación alcohólica, como el ácido pirúvico, los 4-vinilfenoles, los vinilflavanoles y el acetaldehído, entre otros. Su presencia provoca, en general, un aumento de la intensidad colorante y un desplazamiento batocrómico en el espectro de absorción del visible, de forma que producen no sólo una intensificación y estabilización del color sino también una modificación del mismo (Brouillard et al., 1989 y 1991). Los nuevos pigmentos formados son menos sensibles a cambios de pH, al efecto del SO₂ y a la temperatura que los pigmentos originales (Bakker y Timberlake, 1997; Revilla et al., 1999; Mateus y Freitas, 2001; Atanasova et al., 2002; Mateus et al., 2002; Vivar-Quintana et al., 2002; Wang et al., 2003).

Por otro lado, los taninos en general, y en especial los monómeros y oligómeros de flavanoles, presentan una elevada tendencia a polimerizarse, ya sea de forma directa o mediada por el acetaldehído, produciendo cambios en la astringencia, que en principio aumenta con el grado de polimerización hasta un límite, en el que los polímeros son demasiado grandes y dejan de ser solubles o bien, por razones de geometría, pierden su capacidad de interactuar con las proteínas.

Tras años de estudio se ha determinado (Sarni-Manchado y Cheynier, 1999) que cuando el tanino se polimeriza en ausencia de oxígeno y a temperatura más bien alta, lo hace de forma ordenada, originando polímeros lineales, entre amarillos y pardos que mantienen la astringencia prácticamente intacta. Sin embargo, si el tanino polimeriza en presencia de oxígeno y a temperatura moderada, lo hace de forma desordenada o cruzada. Esto origina polímeros de flavanoles con menor astringencia debido a mayores impedimentos geométricos para su interacción con las proteínas. Además, al ser estructuras tan voluminosas dan "volumen en boca", haciendo el vino más agradable y redondeado.

La intensidad y el curso de las reacciones descritas pueden variar en función de diversos factores como la temperatura, cantidad de oxígeno disuelto, pH, nivel de SO₂ libre, composición fenólica, etc. Por tanto, la evolución del color estará determinada por las características particulares de cada vino, relacionadas directamente con su composición química, así como por los factores del medio. Además, en el caso de los vinos envejecidos en barrica, los compuestos extraídos de la madera de roble se suman a los ya presentes en el vino, pasando a formar parte del conjunto de compuestos que influyen en la evolución del color (Moutounet et al., 1989).

Los cambios más rápidos en el color del vino tinto se producen durante las primeras fases de la elaboración y se vuelven más lentos cuando el vino está en barrica y luego en botella, protegido del contacto con el aire (Guerra, 1997; Revilla y González-Sanjosé, 2001a; Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2004a).

II.3.2.1.-Efecto del pH y SO₂ en el color de los compuestos antociánicos

Entre los factores que afectan al color del vino enunciados anteriormente, el pH y el contenido de SO₂ tienen una repercusión importante sobre el color de los compuestos antociánicos. En una disolución hidroalcohólica como el vino, los antocianos se encuentran en diferentes formas y su equilibrio depende del pH (Figura 19). A pH muy ácido, los antocianos existen principalmente en la forma roja de catión flavilio (**A⁺**). A medida que el pH aumenta este catión se puede transformar en la base quinónica (**AO**) de color azul mediante una reacción de transferencia de protones, o bien puede evolucionar hacia la forma carbinol incolora (**AOH**) mediante la hidratación del catión flavilio en posiciones C2 o C4. Esta a su vez, puede transformarse en las calconas cis y trans, que presentan un ligero color amarillo (Brouillard, 1982). Esta transformación está favorecida por

temperaturas elevadas (Furtado et al., 1993), de manera que la calcona trans puede ser oxidada, dando lugar a ácidos fenólicos (Brouillard, 1982) y perdiendo irreversiblemente el color del vino (King et al., 1980).

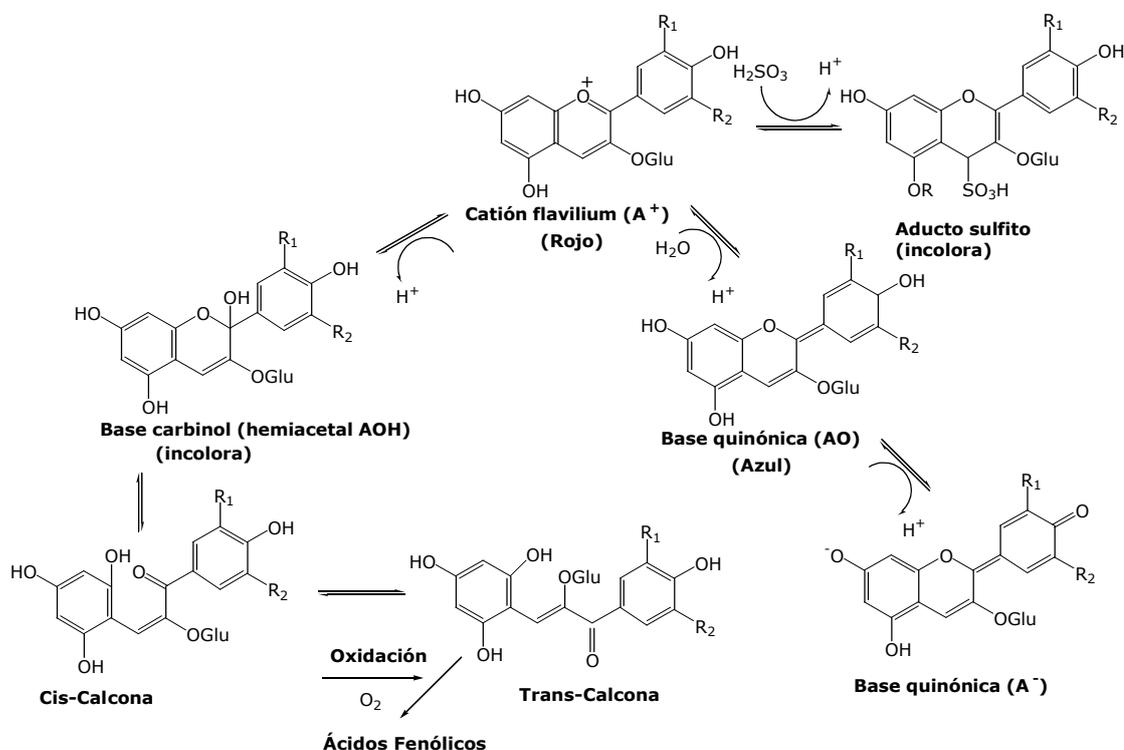


Figura 19. Transformaciones estructurales de los antocianos en función del pH.

Estudios realizados por Glories (1984) revelaron que en vinos tintos (pH≈3,5), sólo un 12,2% de los antocianos libres se encuentran en la forma roja del catión flavilio, estando el equilibrio desplazado mayoritariamente hacia la forma carbinol (45,2%) y la calcona (27,6%), ambas incoloras, y minoritariamente hacia la base quinónica de color azul (15%). De modo, que sólo entre el 20-30% de los antocianos se encontrarán coloreados, ya que el resto son incoloros al pH del vino. Posteriores estudios relacionados con la copigmentación, que se comentarán más adelante, explican mejor la contribución de los antocianos al color del vino.

El color de los compuestos antociánicos en los vinos tintos también se ve afectado por la presencia de anhídrido sulfuroso (SO₂) reduciendo su velocidad de degradación, pero a su vez también evita la formación de pigmentos condensados mediados por acetaldehído, además de reducir la pérdida de color por precipitaciones durante la vinificación. De manera que el déficit de bisulfito en el

vino hace aumentar la tasa de polimerización de los antocianos y conduce a un envejecimiento prematuro del color (Hebrero, 1988). La mayor parte del anhídrido sulfuroso libre se encuentra bajo la forma de anión bisulfito (HSO_3^-) que se puede unir a las posiciones 2 o 4 del catión flavilio, originando un aducto incoloro, estable al pH del vino. La reacción ocasiona la decoloración del antociano, lo que supone una pérdida temporal de la intensidad colorante, pero también le aporta estabilidad, ya que el complejo es menos sensible a los procesos de hidratación y polimerización, al tener ocupadas las posiciones reactivas (Somers, 1971; Glories, 1984). Esta reacción es reversible dependiendo de la naturaleza del antociano, del pH del vino y de la aireación.

II.3.2.2.-Reacciones químicas de los compuestos fenólicos durante la vinificación y envejecimiento

Durante el proceso de vinificación, y a lo largo del envejecimiento del vino, ya sea en barrica o en botella, se llevan a cabo una serie de reacciones físico-químicas en las que participan los distintos compuestos fenólicos descritos anteriormente. Estos procesos dan lugar a la formación de pigmentos oligoméricos/poliméricos más estables (Somers, 1971), que producen variaciones en el color rojo inicial del vino hacia tonalidades más cobrizas o anaranjadas (teja) (Ribéreau-Gayon, 1982); así como la formación de otros nuevos pigmentos con mayores tonalidades azul-violáceas (Somers, 1971; Timberlake y Bridle, 1976; Di Stefano y González-SanJosé, 1991; Mateus et al., 2003).

Teniendo en cuenta los equilibrios dependientes del pH del vino, son varios los mecanismos que involucran tanto al catión flavilio como a la base carbinol y que han sido propuestos para explicar la conversión de los antocianos en nuevos pigmentos más estables.

La **copigmentación** es el principal mecanismo a tener en cuenta en los vinos jóvenes. Este es un proceso relacionado con la formación de asociaciones no covalentes tipo "sandwich" (Mirabel et al., 1999; Boulton, 2001; Santos-Buelga, 2001) entre compuestos que poseen una parte plana y polarizable, denominados copigmentos (polisacáridos, ácidos orgánicos, aminoácidos, ácidos fenólicos, flavonoles, flavanoles, e incluso los propios antocianos) y las formas coloreadas de los antocianos, formando complejos de apilamiento vertical que estabilizan el color de los vinos tintos.

Debido al alto porcentaje de agua en el vino, las reacciones de hidratación predominan, y los antocianos se encuentran prácticamente hidratados y por tanto en su forma carbinol incolora. Sin embargo, la presencia de la glucosa en las agrupaciones tipo sandwich generan un entorno hidrofóbico, que impide el acceso de las moléculas de agua formando una barrera que impide la hidratación y decoloración del antociano, desplazando el equilibrio de la forma carbinol incolora a la forma catión flavilio coloreada (Liao et al., 1992; Mirabel et al., 1999) (Figura 20). De esta forma, el proceso de copigmentación aumentará el porcentaje de antocianos que contribuyen al color del vino, explicando así el incremento en la intensidad y estabilidad del color en los vinos tintos principalmente jóvenes.

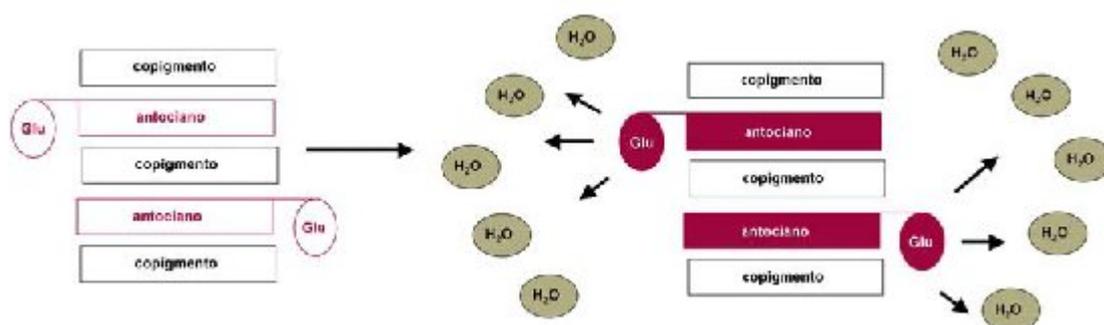


Figura 20. Esquema de copigmentación de antocianos.

Algunos autores (Liao et al., 1992; Brouillard y Dangles, 1994; Escribano-Bailón et al., 1996; Mirabel et al., 1999) han postulado que la copigmentación es un paso previo a la formación de uniones más estables, ya que facilita la condensación de los antocianos con los flavanoles (Brouillard y Dangles, 1994; Boulton, 2001), o con el ácido cafeico, primer paso hacia la formación de pigmentos más estables (Darias-Martín et al., 2002). Además, este fenómeno disminuye la velocidad de las reacciones de oxidación y polimerización de los compuestos fenólicos por no estar libres (Darias-Martín et al., 2001).

Dentro de los copigmentos, los más estudiados han sido los flavanoles, (+)-catequina y (-)-epicatequina (Liao et al., 1992; Escribano-Bailón et al., 1996; Mirabel et al., 1999). No obstante, los más eficientes son los flavonoles ya que los flavanoles poseen carbonos asimétricos que les confieren conformaciones espaciales no planares y por tanto son peores copigmentos que los flavonoles. Estudios realizados por Darias-Martín et al. (2001) han puesto de manifiesto que ciertos ácidos fenólicos como el ácido cafeico son mejores copigmentos que los

flavanoles, ya que intensifican y mantienen el color de los vinos tintos jóvenes por mucho más tiempo, mientras que la adición de (+)-catequina lleva a una ligera disminución del color. Además, otros autores (Eiro y Heinonen, 2002) estudiando la eficacia como copigmentos de los ácidos ferúlico, clorogénico, rosmarínico, gálico y cafeico, llegaron a la conclusión de que las reacciones de copigmentación dependían del antociano; de la relación de concentración del antociano y del copigmento; y que la adición de copigmentos aumentaba la estabilidad del color durante el almacenamiento.

La copigmentación produce un aumento de la intensidad colorante (efecto hiperacrómico), y desplaza la longitud de onda máxima de absorción hacia longitudes de onda más altas (desplazamiento batocrómico), dando lugar a colores que van desde el rojo-morado al azul. En definitiva, este fenómeno afecta al color de los compuestos antociánicos y por tanto dependerá de la estructura y concentración del antociano y el copigmento, el pH, la temperatura, el disolvente, la presencia de sales, etc. (Brouillard y Dangles, 1994; Dimitric et al., 2000).

Otro proceso importante en los vinos es la **reacción de condensación directa entre el antociano (A) y el tanino (T)** dando lugar a dos tipos de productos, A-T y T-A. El trabajo de Remy et al. (2000) fueron uno de los primeros en confirmar la presencia en el vino de ambos tipos de compuestos siendo estas estructuras más complejas que las de los antocianos monoméricos y de color similar a los antocianos libres.

La primera condensación directa surge de la adición del tanino sobre el catión flavilio A^+ del antociano formando un flaveno incoloro (A-T) que posteriormente se colorea de rojo en presencia de oxígeno, dando finalmente un aducto antociano-tanino. Este tipo de mecanismo involucra la forma catiónica del antociano (A^+), cuya proporción es pequeña al pH del vino, lo que justifica que este tipo de procesos sea lento y de extensión limitada.

La segunda se da como consecuencia de la adición de la forma carbinol AOH del antociano sobre el carbocatión del tanino formado por ruptura del enlace interflavánico de las proantocianidinas por catálisis ácida, generando un complejo incoloro que se colorea después de su hidratación dando el aducto tanino-antociano (T-A). Este tipo de condensaciones, a diferencia de la anterior, se ve favorecida en ausencia de oxígeno, por lo que en ambientes reductores (depósito o botella) puede aumentar la concentración de este tipo de compuestos. Además, el carbocatión formado en este tipo de reacciones puede generar nuevas

proantocianidinas, conduciendo a un aumento de su grado de polimerización, con la consiguiente disminución de la astringencia del vino (Haslam, 1980; Vidal et al., 2002).

Ambos tipos de reacciones de condensación directa fueron demostradas por Salas et al. (2003), quienes además estudiaron la influencia del pH (2,0 y 3,8) en el desarrollo de estas reacciones en soluciones modelos. Los resultados obtenidos indican que a pH 2,0 se forman preferentemente condensaciones tanino-tanino (T-T) y tanino-antociano (T-A). Por el contrario a pH 3,8 se dieron condensaciones antociano-tanino (A-T). Posteriormente, Salas et al. (2004) confirmaron la presencia de compuestos de condensación directa tanino-antociano (T-A) en el vino.

El siguiente mecanismo concierne a las **reacciones entre antocianos y flavanoles (taninos) mediadas por el acetaldehído**. El acetaldehído se forma durante la fermentación alcohólica por acción de las levaduras, y también puede formarse por acción de las bacterias acéticas, por la oxidación química del etanol, y por la autooxidación de compuestos fenólicos (Liu y Pilone, 2000).

Las reacciones de condensación mediadas por acetaldehído fueron primero descritas por Timberlake y Bridle (1976) y finalmente demostradas por Fulcrand et al. (1996). Estas reacciones comienzan con la condensación del acetaldehído sobre el flavanol, llevando a la formación de un carbocatión intermedio (Figura 21.(1)), el cual puede reaccionar a su vez con otra molécula de flavanol o de antociano. El resultado son productos unidos por puente de etilo, aductos de taninos incoloros (T-etil-T) (Figura 21.(2)), aductos de taninos-antocianos (T-etil-A) de color violeta (Figura 21.(3)) y oligómeros de antocianos (A-etil-A), la formación de estos últimos fue indicada por González-Sanjosé y Di Stefano (1990) y finalmente demostrada por Atanasova et al. (2002) en soluciones modelo.

Estudios realizados por Rivas-Gonzalo et al. (1995), Es-Safi et al. (1999) y Atanasova et al. (2002) han evidenciado que la velocidad de la reacción de condensación vía acetaldehído es mayor en presencia de oxígeno y a pH ácido, debido a que se favorece la formación de acetaldehído y del carbo-catión. También se ha comprobado que la temperatura afecta a la evolución y acumulación de estos nuevos pigmentos, es decir, a temperaturas bajas (15°C), los polímeros se acumulan lentamente y son más estables en relación a su degradación y precipitación (Baranowski y Nagel, 1983; Rivas-Gonzalo et al., 1995).

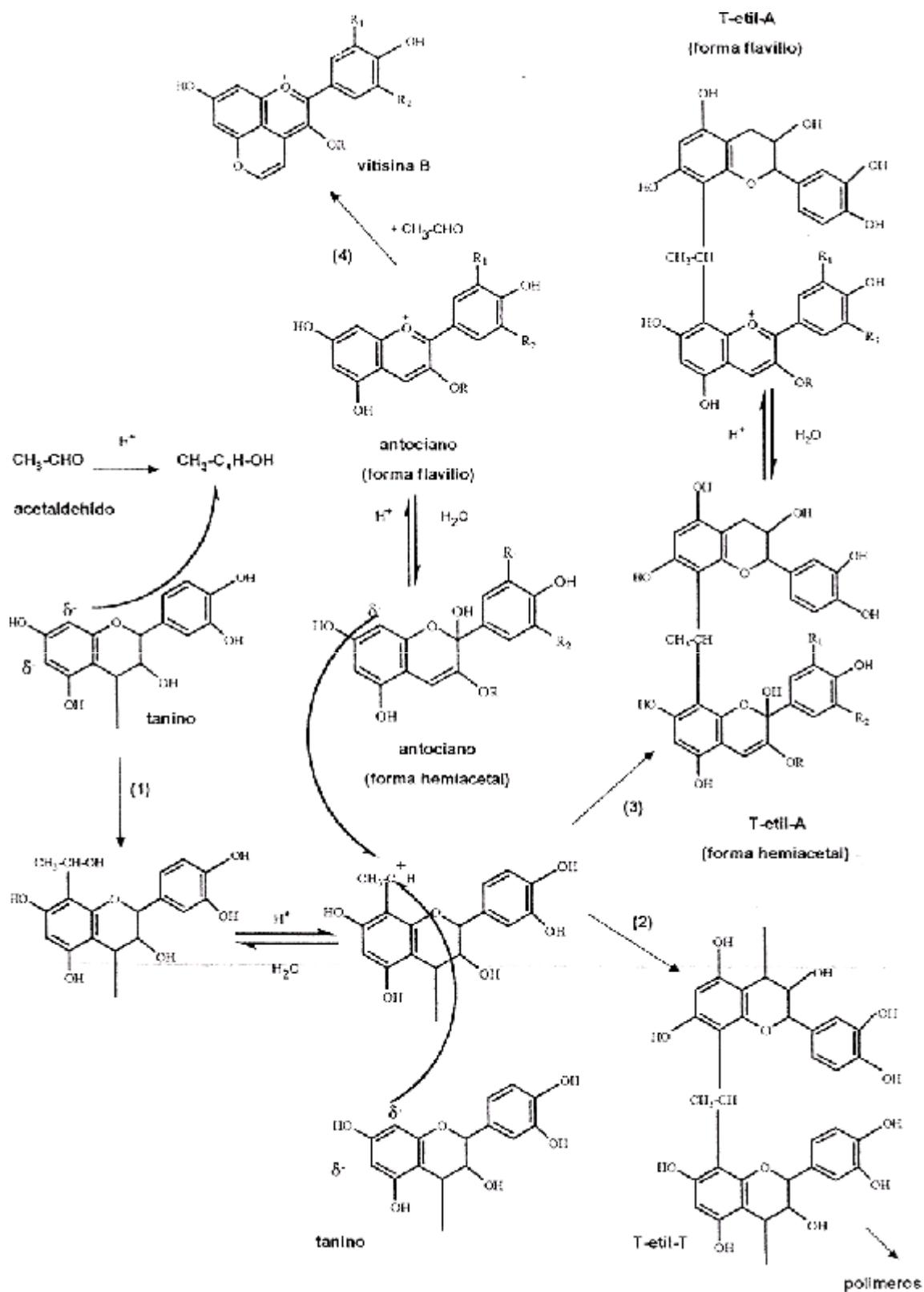
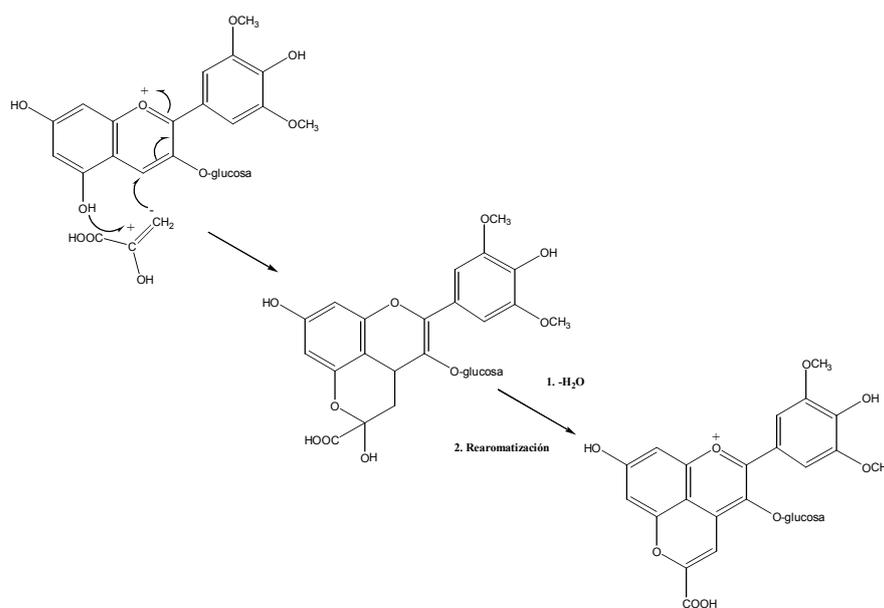


Figura 21. Mecanismo de las reacciones tanino-antociano y tanino-tanino inducidas por el acetaldehído (Cheynier, 2001)

Otro proceso que tiene lugar en el vino es la **cicloaddición**, que se produce por un proceso de condensación entre antocianos y compuestos de bajo peso molecular, dando lugar a la formación de una estructura con un anillo más, y que se conoce con el nombre de piranoantocianos (Fulcrand et al., 1996 y 1998) (Figura 22). Los principales compuestos de bajo peso molecular que reaccionan con los antocianos son principalmente metabolitos producidos por las levaduras con un doble enlace polarizado, como el ácido pirúvico (Figura 22) y el acetaldehído (Figura 21.(4)), generando los derivados pirúvicos de los antocianos, siendo el mayoritario el malvidin-3-glucósido piruvato o vitisina A, y la vitisina B, respectivamente.

Además, los antocianos pueden reaccionar con los vinilfenoles dando aductos antocianos-vinilfenoles, así como pueden darse otras reacciones de condensación-cicloaddición entre antocianos y vinilflavonoles, o entre derivados pirúvicos de antocianos y vinilflavonoles, etc. Estos últimos derivados antociánicos han sido recientemente aislados y se les ha denominado "portisinas" por haber sido aislados por primera vez en vinos de Oporto (Mateus et al, 2003). Sin embargo, también han sido detectados en vinos tintos (Mateus et al., 2005 y 2006). Las portisinas, a diferencia del resto de pigmentos de cicloaddición que presentan desplazamiento hacia el naranja, muestran una intensa coloración azul-violacea (Mateus et al., 2003).



Malvidin-3-glucósido piruvato

Figura 22. Mecanismo entre el ácido pirúvico y el malvidin-3-glucósido (Fulcrand et al., 1998)

II.4.-FACTORES QUE INFLUYEN EN LA COMPOSICIÓN FENÓLICA Y COLOR DE LOS VINOS TINTOS

La composición fenólica (o potencial polifenólico) y como consecuencia de ello el color de los vinos tintos, está condicionada por diversos factores entre los que destaca la variedad de uva, el grado de madurez, los sistemas de elaboración y las técnicas de conservación, los cuales se comentarán a continuación.

II.4.1.-Incidencia de la variedad de uva y del grado de maduración en la composición fenólica del vino

La **variedad de uva** influye de manera decisiva sobre la composición fenólica del vino (Cravero y Di Stefano, 1990; González-Sanjosé et al., 1990; González-Sanjosé y Diez, 1992 y 1993; Revilla et al., 1998; Rosillo et al., 1998; García-Beneytez et al., 2002; Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2002a). Cada variedad presenta una capacidad distinta para sintetizar antocianos y taninos (González-Sanjosé y Diez, 1987; Roson y Moutounet, 1992), además de una fisonomía particular, tamaño de grano de uva, grosor del hollejo, porcentaje de pulpa, etc., que condicionará los rendimientos y la relación entre partes sólidas (pieles y semillas) y líquidas (mosto) con gran influencia sobre la extracción. Así, las variedades de grano pequeño presentan una mayor relación superficie/peso y por tanto presentarán una mayor superficie de intercambio durante la vinificación.

Un vino de calidad se obtiene, entre otras cosas, cuando se tiene una concentración suficiente de antocianos y taninos. Para ello es necesario disponer de una materia prima que posea una adecuada concentración en dichos compuestos y que además sean fácilmente extraíbles durante el proceso de vinificación. La proporción de antocianos y flavanoles en la uva depende primeramente de la variedad pero otros factores como las condiciones medioambientales, y los tratamientos culturales pueden modificarla (Andrades y González-Sanjosé, 1995; González-Sanjosé et al., 1995; Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2002a; González-Sanjosé e Izcara 2003; Gómez-Miguel y González-Sanjosé, 2005)

La calidad de la uva es esencial para la elaboración de vinos tintos de calidad y ésta depende entre otros factores del **grado de madurez**. Sin embargo, esta calidad no sólo está relacionada con la madurez industrial determinada en función del contenido de azúcar y el nivel de acidez total, sino

que además está altamente correlacionada con el estado de madurez de la piel y de las pepitas de la uva en el momento de ser recolectadas (conocido como madurez fenólica), ya que estos tejidos contienen los compuestos fenólicos (González-Sanjosé et al., 1991; Robredo et al., 1991; Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2004a).

La maduración influye sobre la acumulación de azúcares, disminución de ácidos, y sobre la síntesis de compuestos fenólicos, aumentando la concentración de antocianos y modificándose los niveles y tipos de taninos (Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2005). Además, el grado de madurez influye sobre la extractabilidad del color durante la vinificación, porque la capa de células que recubren la cara interna de la piel es más fina a medida que avanza la maduración.

De todo esto se deduce que para la elaboración de vinos tintos de calidad no solamente ha de tenerse en cuenta la madurez de la pulpa sino que además hay que tener en cuenta la madurez fenólica, relacionada con la concentración de antocianos y taninos presentes en la baya, ya que la elaboración de vinos desde uvas con una deficitaria madurez fenólica conduciría a vinos de poca estructura, que pueden ser muy agresivos, y de color poco estable.

II.4.2.-Técnicas de elaboración

Otro de los factores fundamentales para conseguir vinos de calidad es el proceso de vinificación, ya que partir de una uva de alta calidad no asegura la obtención de un buen vino.

En los últimos años se han desarrollado una serie de técnicas de vinificación orientadas hacia la mejora de la calidad de los vinos, que están adquiriendo una gran popularidad entre los enólogos y que también tienen como objetivo favorecer la extracción de los compuestos antociánicos y fenólicos presentes en la baya. Entre estas técnicas destacan la utilización de enzimas de maceración, el flash-Détente, el aporte de oxígeno de modo controlado, el aporte de tanino enológico para intentar estabilizar el color de los vinos tintos, la criomaceración prefermentativa, y el delestaje entre otras (González-Sanjosé, 2005; González-Sanjosé y Pérez-Magariño, 2005).

Los preparados enzimáticos se utilizaron inicialmente en la elaboración de vino blanco principalmente con el objetivo de aumentar el rendimiento total de mosto, reducir el tiempo de prensado y de clarificación y facilitar el proceso de filtración (Ough y Crowell, 1979; Felix y Villettaz, 1983; Capdeboscq et al., 1994). Sin embargo, desde hace algunos años numerosos estudios han mostrado que la utilización de estos preparados comerciales enzimáticos en mostos tintos podían mejorar la extracción del color, al favorecer la extracción de antocianos y polifenoles totales (Revilla y González-Sanjosé, 2002; Bautista, 2005) y por tanto mejorar la calidad del vino tinto (Ough y Berg, 1974; Ough y Crowell, 1979; Felix y Villettaz, 1983; Zent y Inama, 1992; Revilla y González-Sanjosé, 2001a).

Otra técnica enológica enfocada a facilitar la extracción de los compuestos fenólicos en el vino es el Flash-Détente, que consiste en calentar las bayas de uvas durante unos minutos (2 a 5 minutos) hasta una temperatura de 85 a 90°C con posterior enfriamiento mediante vacío evitando con ello la disolución de oxígeno (Escudier, 2002a). A pesar de la poca estabilidad del color en el tiempo de los vinos obtenidos a partir de un tratamiento térmico, existen estudios (Escudier, 2002b) que han demostrado que los vinos obtenidos por Flash-Détente presentan más color y estructura y mayor astringencia, así como también una mayor estabilidad del color en el tiempo.

La criomaceración prefermentativa persigue combinar la ruptura celular mediante la formación de cristales de hielo con maceraciones largas a baja temperatura retrasando el inicio de la fermentación, y aumentando así el tiempo de contacto sólido/líquido.

El delestaje es otra técnica utilizada con el fin de obtener vinos con más color. Esta técnica consiste en vaciar completamente el tanque de mosto/vino dejando únicamente la pasta. De esta forma el peso del sombrero ejerce una pequeña presión que facilita la liberación de los compuestos responsables del color. Además, la pasta fuera del contacto con el mosto/vino, se calienta, provocando un incremento de la solubilización de los compuestos fenólicos. Tras aproximadamente dos horas el mosto/vino vuelve a ser adicionado a la pasta.

Todas estas técnicas comentadas están dentro del grupo de técnicas que persiguen favorecer la extracción de los compuestos fenólicos, fundamentalmente por degradación de las estructuras celulares del hollejo.

Por otro lado la adición de tanino enológico en vinos tintos es una práctica fundamentalmente utilizada para estabilizar su color e incrementar su cuerpo y estructura (Pardo, 2001). El efecto sobre el color del vino tinto dependerá del tipo de tanino utilizado (condensado o hidrolizable). Así, podrá contribuir a la estabilización del color facilitando las combinaciones antociano-tanino si se trata de tanino condensado, o proteger a los antocianos de la oxidación, si se emplea taninos hidrolizables, ya que éstos son capaces de actuar regulando los fenómenos de oxidoreducción (Vivas, 1997a) y también pueden favorecer la condensación entre antocianos y taninos vía acetaldehído, e incluso, pueden contribuir a aumentar el color del vino gracias al fenómeno de la copigmentación (Lempereur et al., 2002). Estudios realizados por Bautista (2005) han puesto de manifiesto que con la adición de tanino enológico se consiguen valores más altos de índice de polifenoles totales durante el proceso de vinificación, y se aumenta el valor de la intensidad de color.

Además de las técnicas comentadas también se ha comprobado (Bautista, 2005) que el tipo de levadura (Morata et al., 2003 y 2005) utilizada en la elaboración afecta al perfil cromático de los vinos y a la estabilidad de los compuestos coloreados, debido a su diferente capacidad para retener pigmentos en su pared celular y para liberar compuestos que contribuyen a estabilizar el color, tales como manoproteínas, ácido pirúvico y acetaldehído.

Dentro de las técnicas clásicas utilizadas en la elaboración de vinos tintos, los remontados favorecen el contacto de la pasta con el mosto/vino y por tanto la extracción de los compuestos responsables del color, del cuerpo y de parte del aroma del vino, además de evitar las acetificaciones y que las levaduras se queden sin el oxígeno necesario para su multiplicación.

La frecuencia de los remontados, y el tiempo de maceración del mosto/vino con la pasta (durante o después de la fermentación) se establecen en función del color, sabor y aroma que se quiera tener y del tipo de vino que se quiera elaborar, así en vinos de crianza, la maceración debe ser más larga para aumentar el color, la extracción de compuestos fenólicos, polisacáridos, proteínas y formación de pigmentos poliméricos necesarios para estructurar el vino y garantizar la estabilización del color (Auw et al., 1996). Una maceración corta será utilizada para obtener vinos jóvenes, consiguiéndose en pocos días una correcta extracción de compuestos fenólicos y de los aromas afrutados y evitando

así obtener vinos muy tánicos (Gil-Muñoz et al., 1999; Gómez-Plaza et al., 2001; Zamora, 2003).

Así mismo, hay que tener también en cuenta que existen otra serie de factores físicos y químicos (T^a , CO_2 , SO_2 y etanol) que influyen en la extracción de estos componentes.

Por último, destacar dentro de las técnicas empleadas durante la vinificación, el uso de la microoxigenación para mejorar la estabilidad del color de los vinos, así como también para mejorar su palatabilidad, reduciendo la sensación de aspereza y astringencia producida por los taninos. Esta técnica es objeto de estudio en este trabajo y será desarrollada ampliamente en el apartado II.5.

II.4.3.-Envejecimiento

Hay dos etapas bien diferenciadas durante la crianza o envejecimiento de los vinos. Durante la primera, o también llamada crianza oxidativa, el vino envejece en barricas de roble, mientras que la segunda, o crianza reductiva, se lleva a cabo una vez embotellado el vino.

II.4.3.1.-Crianza de vinos en barrica

El envejecimiento de los vinos en barricas de roble es una práctica tradicional que se ha convertido en uno de los procesos fundamentales en la calidad de los vinos, encontrándose actualmente en expansión en muchas zonas vitivinícolas. De manera que en las nuevas tendencias enológicas de los vinos actuales, la palabra roble se está equiparando a calidad, por tanto el uso de barricas de roble se ha considerado como un elemento favorable en la evolución organoléptica y mejora de la calidad de los vinos tintos.

El envejecimiento de un vino en barrica de roble es una práctica legislada en nuestro país tanto por la normativa estatal integrada por la ley 24/2003 de 10 de julio, de la Viña y del Vino, como por la normativa europea desde su integración en la Comunidad Económica Europea siendo competencia de los diferentes Consejos Reguladores de las Denominaciones de Origen y las Asociaciones de los Vinos de Calidad hacer un seguimiento del cumplimiento de la normativa legal. De manera las prácticas de crianza en barricas de roble en los países vitivinícolas del marco económico europeo están muy reguladas, a diferencia de las prácticas que

se siguen en el llamado nuevo mundo, donde la legislación es inexistente y no hay ningún organismo que regule las prácticas enológicas de los productores.

II.4.3.1.1.-La madera de roble

Son pocas las especies de árboles que tienen una madera con las características físicas y químicas adecuadas para la fabricación de barricas. Aunque antiguamente se utilizó madera de castaño, cerezo, acacia, olmo, etc., en la actualidad la madera más empleada en la fabricación de barricas es la de roble, ya que es considerada la madera más noble para la fabricación de las mismas por sus grandes propiedades físico-mecánicas como la resistencia mecánica, facilidad al hendido, baja porosidad, permeabilidad y fisurabilidad (aptitud frente al rajado), además de tener otras propiedades como: suavidad, flexibilidad, estanqueidad y durabilidad natural (aptitud a la resistencia de los ataques de organismos vivos como hongos, insectos, etc).

Composición química de la madera de roble

La composición química de la madera de roble utilizada en tonelería se divide en dos grupos. El primero está formado por tres clases de polímeros: 40-45% de celulosa, 20-35% de hemicelulosa, 15-35% de lignina (Monties, 1987; Fernández-Golfin et al., 1999), 10% de elagitaninos y 5% de componentes de naturaleza química diversa, constituyendo el 90% de la madera seca. Estos compuestos poliméricos constituyen la estructura de la pared celular, aportando a la madera resistencia a la tracción (celulosa), y confiriéndole rigidez e impermeabilidad (lignina). La lignina, como responsable de las propiedades plásticas de la madera y fácilmente termomoldeable, permite el curvado de las duelas por el calor y la liberación de sustancias aromáticas. Este primer grupo de compuestos son insolubles en el vino y no influyen en sus características organolépticas, excepto por su degradación en el proceso de tostado de la madera durante el proceso de fabricación de las barricas.

El segundo grupo está formado por los compuestos extraíbles que constituyen aproximadamente el 10% de la madera seca, entre los que destacan los compuestos fenólicos de bajo peso molecular y los taninos hidrolizables y condensados.

Los principales compuestos fenólicos **de bajo peso molecular** que se encuentran en la madera son los ácidos y aldehídos fenólicos y los fenoles volátiles. De los ácidos fenólicos destacan el ácido gálico y su dímero, el ácido elágico, que son importantes por su participación en la estabilización polifenólica de los vinos durante la crianza, ya que como se ha comentado anteriormente pueden participar como copigmentos (Mazza y Brouillard, 1990), y como protectores de la oxidación de los antocianos (Vivas y Glories, 1996a).

Entre los aldehídos fenólicos, el más destacable organolépticamente es la vainillina. Estos compuestos se encuentran en concentraciones muy bajas en la madera, aumentando tras el proceso de tostado por degradación de la lignina.

Y por último los fenoles volátiles que son compuestos procedentes de la termodegradación de la lignina, de los cuales el eugenol se encuentra en la madera sin tostar y tostada.

Los grupos de taninos que se pueden extraer de la madera se pueden clasificar en: a) **taninos condensados o proantocianidinas**, localizados principalmente en la corteza de la madera de roble, siendo el aporte no significativo teniendo en cuenta la concentración de estos compuestos en el vino; y b) **taninos hidrolizables**, que se dividen en galotaninos y elagitaninos en función de la liberación por hidrólisis ácida de ácido gálico o ácido elágico. La madera de roble es más rica en elagitaninos que en galotaninos, variando la concentración entre 6 y 42 mg/g de madera seca (Masson et al., 1994). Estos compuestos disminuyen notablemente durante el secado natural y el proceso de tostado.

Los **elagitaninos** son especialmente importantes por estar involucrados en los procesos de oxidación de los vinos tintos (Glories, 1987; Pontallier, 1981; Pontallier et al., 1982), ya que el tener varias funciones hidroxilos (OH) en posición orto les convierte en compuestos mucho más oxidables que el resto de compuestos del vino, y capaces de consumir oxígeno disuelto. Así, estudios realizados por Vivas y Glories (1996a) han puesto de manifiesto que soluciones hidroalcohólicas de elagitaninos consumían más oxígeno que soluciones hidroalcohólicas de catequinas. Por tanto, estos compuestos influirán sobre la evolución del color del vino, ya que protegen a otros compuestos de la oxidación, entre ellos principalmente los antocianos (Vivas y Glories, 1996a), permitiendo que se den las reacciones de condensación entre antocianos y taninos vía acetaldehído.

Por otra parte, los elagitaninos refuerzan la estructura del vino participando principalmente en la sensación de astringencia, pero un exceso de estos compuestos puede dar lugar a sensación de "tablón".

La contribución de todas estas sustancias que la madera de roble puede aportar al vino, modificará su perfil aromático y gustativo. Sin embargo, existen diversos factores que influirán considerablemente en la concentración de dichas sustancias en la madera y por tanto afectarán notablemente el perfil sensorial del vino.

Factores que influyen en la composición química de la madera

Los principales factores que influyen en la composición química de la madera son: el origen botánico y geográfico del roble junto al tratamiento silvícola del árbol, el procesado de la madera y la edad de la barrica.

Origen botánico y geográfico del roble

El roble pertenece al género *Quercus* que engloba más de 600 especies, aunque algunos autores no se ponen de acuerdo en el número de especies, citando unos 300 y otros 500. Pero solamente tres de ellas son las especies utilizadas mayoritariamente en la elaboración de barricas (Vivas, 2002): *Quercus sessilis o petraea*, *Quercus robur o pedunculata* y *Quercus alba*. Aunque el género *Quercus* se encuentra ampliamente distribuido, Europa y América del Norte son las principales zonas productoras de estas especies, y Francia y Estados Unidos los países que más las explotan para tonelería.

La especie *Quercus petraea* es junto al *Quercus robur* la especie europea más utilizada en tonelería, y se encuentra repartida por todo el continente europeo, pero principalmente se encuentran en los bosques franceses: Allier, Argonne, Borgoña, Tronçais, Nevers, Vosges, Limousin, etc. La especie *Quercus robur* se cultiva según la técnica de bosque alto, lográndose árboles más delgados y altos, con una mayor densidad de plantación, y obteniéndose una madera de grano más fino y con un menor contenido de polifenoles. Sin embargo, el *Quercus petraea* utiliza la técnica de bosque bajo, árboles más bajos y de mayor diámetro, obteniéndose madera más porosa de grano más grueso y más rico en polifenoles.

La especie de roble que se encuentra en Estados Unidos es la *Quercus alba* y no se hace distinción entre los distintos bosques.

El crecimiento del árbol define el tipo de grano, y éste es diferente según la estación del año. Por tanto, el crecimiento anual del árbol se compone de la madera de primavera de crecimiento regular y porosa, y de la madera de verano de crecimiento irregular y poco porosa, lo que conlleva que existan diferencias según la procedencia del roble. En general, el roble europeo es de crecimiento más uniforme y presenta un tamaño más fino y más homogéneo que el roble americano. Además, las condiciones edafoclimáticas del terreno (Vivas, 1995a; Vivas et al., 2001), también determinan el tipo de grano, pudiendo variar dentro de una misma especie en función del origen geográfico.

El tipo de grano es importante por su influencia sobre las características organolépticas del vino, pues cuanto más fino, más aromático es el roble; pero también más lento es el aporte de aromas y por tanto este tipo de barricas serán apropiadas para largas crianzas. Además, cuanto más grueso es el grano, más tánico es el roble, ya que los taninos se concentran durante el crecimiento de verano.

El tipo de grano no influye significativamente en el aporte de oxígeno al vino, ya que aunque en teoría el grano fino debería producir una mayor oxigenación por su mayor porosidad, este hecho no se observa probablemente debido a que los mayores intercambios de oxígeno entre el vino y la atmósfera tienen lugar a través de los intersticios entre duelas y fondos de la barrica y sólo un 16% del oxígeno entra a través de los poros de la madera (Vivas, 1997b).

La dificultad de abastecimiento de madera de calidad en Francia (debido a la gestión reguladora de la Office Nacional des Forêts) y la mayor demanda de barricas, ha llevado a buscar robles de *Quercus petraea* en países centroeuropeos (Hungría, Rumanía, Rusia, Ucrania, etc.), donde el roble puede tener la misma complejidad organoléptica y puede ser más barato, dando lugar a una mayor oferta en el mercado.

Además, la necesidad de nuevas fuentes de suministro de madera de calidad, así como la mejora de la masa forestal de nuestro país, ha llevado a considerar la utilización del roble español como fuente de madera para la obtención de barricas. Entre las especies utilizadas de roble español se puede destacar *Quercus petraea*, *Quercus robur* e incluso otras especies autóctonas de

la península ibérica, como el *Quercus pyrenaica* y el *Quercus faginea*. Desde hace algunos años se han realizado diferentes trabajos de investigación para determinar las posibilidades desde el punto de vista de estructura de la madera del roble español (Fernández de Simón et al., 1996, 1999 a y b; Cadahía et al., 2001 a y b y 2003). Los resultados obtenidos han mostrado que los robles españoles presentan características intermedias entre el roble americano y los robles franceses, con una calidad enológica adecuada para la crianza de los vinos (Fernández de Simón et al., 2003), y que pueden competir con otros robles.

Como ya se ha comentado, la composición de la madera varía según la especie de roble, encontrándose diferencias importantes en los contenidos de ácido gálico y elágico en vinos envejecidos en barricas obtenidas con robles de distinta especie (Jindra y Gallander, 1987; Laszlavik et al., 1995). Esto se debe a que el *Quercus alba* presenta mayor concentración de taninos gálicos que el *Quercus petraea* y *Quercus robur* en los que predominan los taninos elágicos (Fernández-Golfín y Cadahía, 1999), siendo este último el que mayor contenido de elagitaninos presenta (Moutonet et al., 1992; Mosedale et al., 2001).

Por otra parte es bien conocida la distinta capacidad de cesión de compuestos aromáticos de los robles americanos frente a los europeos, destacando los primeros por un mayor aporte de whiskylactonas y los segundos por los fenoles volátiles. Parte de estas diferencias se debe a los "tilos", proliferaciones membranosas que recubren los vasos internos de los robles americanos haciéndolos impermeables. Estos son ricos en metilactolactona, compuesto que le da al roble americano los aromas tan característicos a vainilla y coco, caracterizándolo como uno de los robles más aromáticos, mientras que el roble europeo tiene concentraciones menores de este compuesto.

Procesado de la madera y fabricación de las barricas

El procesado de la madera hasta la obtención de las barricas influye también de manera importante en la composición química de las mismas.

La diferente morfología interna de los robles europeos y americanos marca algunas de las diferencias importantes entre ambos robles como puede ser la técnica de corte para obtener las duelas, la porosidad, etc. Los vasos internos del roble americano están recubiertos por "tilos" que obturan los vasos y los hace estancos, permitiendo que esta madera pueda cortarse mediante aserrado sin

comprometer la estanqueidad de la barrica (Fernández-Golfín y Cadahía, 1999; Moutounet et al., 1999). Sin embargo, el roble europeo se ha de cortar longitudinalmente por hendido para obtener las duelas con los radios medulares paralelos a la superficie de contacto con el vino. El diferente proceso de corte tiene importantes repercusiones económicas, ya que el aserrado permite un mejor aprovechamiento de la madera, siendo el rendimiento de barricas por m³ del doble con respecto al hendido, lo que justifica un precio menor de la barrica de roble americano, prácticamente la mitad con respecto al roble europeo.

El **proceso de secado** es una etapa indispensable de preparación de la madera antes de fabricar la barrica (Vivas, 1997c). Es un proceso de refinado lento y complejo mediante el cual se pasa de una madera verde y agresiva a una seca y aromática, luego es mucho más que un simple fenómeno de deshidratación (Vivas y Glories, 1993).

El secado puede efectuarse de dos formas, natural y artificial. El secado natural se hace a lo largo de dos o tres años al aire libre (Vivas, 1995b) hasta alcanzar un equilibrio con la humedad ambiental. Con ello se consigue disminuir el contenido de elagitaninos (polifenoles hidrosolubles) por acción de la lluvia (Vivas y Glories, 1996b), por su tendencia a la oxidación (Chatonnet et al., 1994), por procesos de polimerización y precipitación de elagitaninos oligoméricos (Klumpers et al., 1994), y también por actividad enzimática de naturaleza fúngica (Vivas et al., 1997), que además degrada y/o transforma otras sustancias (Vivas et al., 1991).

El secado artificial consiste simplemente en una deshidratación de la madera hasta alcanzar la humedad adecuada para poder domar las duelas. Se realiza en estufa o en secaderos, de manera que se puede acelerar el proceso hasta alcanzar una humedad del 15%. Sin embargo la reducción de humedad en este caso no va acompañada de las transformaciones producidas por los microorganismos, por lo que la madera será más rica en elagitaninos y podrá aportar un carácter resinoso agresivo (Feuillat, 1982; Pontallier et al., 1982; Radoux y Gross, 1994; Vivas y Glories, 1996b). Por tanto, los compuestos aportados por barricas secadas de forma natural o artificial serán diferentes química y sensorialmente (Vivas, 1995b). El coste de la inmovilización de la madera durante los largos periodos del secado natural ha llevado a las tonelerías a desarrollar un sistema mixto de secado (un tiempo más o menos corto de secado natural y posterior lavado y secado artificial), permitiendo acelerar el

proceso, aunque los resultados no son tan buenos como los obtenidos por secado natural.

El **tostado** de la madera es probablemente una de las operaciones que más influye en la composición química final de la misma, ya que el contacto de la madera con el fuego provoca una serie de transformaciones químicas que modificarán las sustancias que la barrica puede aportar al vino durante la crianza. La finalidad de esta etapa es en primer lugar domar las duelas y adaptarlas a la forma característica de la barrica, proceso denominado "tostado de formación" (Radoux y Gross, 1994), y en segundo lugar favorecer la formación de sustancias aromáticas (Chatonnet y Boidron, 1989), por degradación térmica de la cara superficial interna, que será la que esté en contacto con el vino, y con gran incidencia organoléptica en él, proceso denominado "tostado de afinamiento" (Radoux y Gross, 1994). Esta última etapa es la que más influye en la composición polifenólica de la madera de roble, y supone una reducción de la variabilidad natural existente entre las especies y orígenes del roble (Cadahía, 2001). Sin embargo, es una etapa con baja reproducibilidad, observándose una gran variabilidad entre diferentes tonelerías o incluso entre barricas de la misma tonelería y lote.

El tostado de afinamiento, en función de la temperatura y duración, se clasifica en tres tipos: ligero, medio y fuerte, aunque cada tonelería tiene su protocolo de tostado y sus criterios respecto al par tiempo-temperatura (Radoux y Gross, 1994), pudiendo existir tostados intermedios (medio "plus", extrafuerte, etc.).

Edad de la barrica

Otro de los factores que influyen sobre la composición química de la madera es la edad de la barrica o tiempo que lleva usándose la misma. Durante la crianza del vino se producen precipitaciones de sustancias que van dando lugar a una colmatación de los poros, y a un recubrimiento de las paredes de la barrica, lo que limita la penetración de oxígeno y, por tanto, los fenómenos de oxidación polifenólica, reduciéndose drásticamente en las barricas viejas (Ribéreau-Gayon et al., 2003a; Vivas, 1999a). Además, se reduce el aporte de sustancias volátiles y de taninos (Chatonnet et al., 1990; Barbe y Bertrand, 1996), que se hace prácticamente nulo a los cinco años (Vivas, 1999b) al conjugarse el efecto de

agotamiento de la madera y del recubrimiento de la superficie interna de la misma.

II.4.3.1.2.- Fenómenos que ocurren durante el envejecimiento en barrica

Durante la crianza de los vinos en barrica de roble se produce una serie de fenómenos simultáneos que hacen evolucionar al vino.

Según Feuillat (1996) la barrica puede considerarse como una interfase entre un medio líquido (el vino) y un medio gaseoso (la atmósfera exterior). De manera que las propiedades físicas, como la porosidad y permeabilidad, y las sustancias químicas extraídas de la madera de roble determinarán los complejos fenómenos de transferencia que tienen lugar entre ambas fases. Entre los fenómenos implicados en los procesos de crianza representados en la Figura 23 destacan los siguientes:

- **Entrada de aire u oxígeno** a través de los poros de la madera o intersticios de las duelas, así como también a través del tapón. Los mecanismos de oxidación y sus consecuencias, fueron descritos en el apartado II.3.2.2.

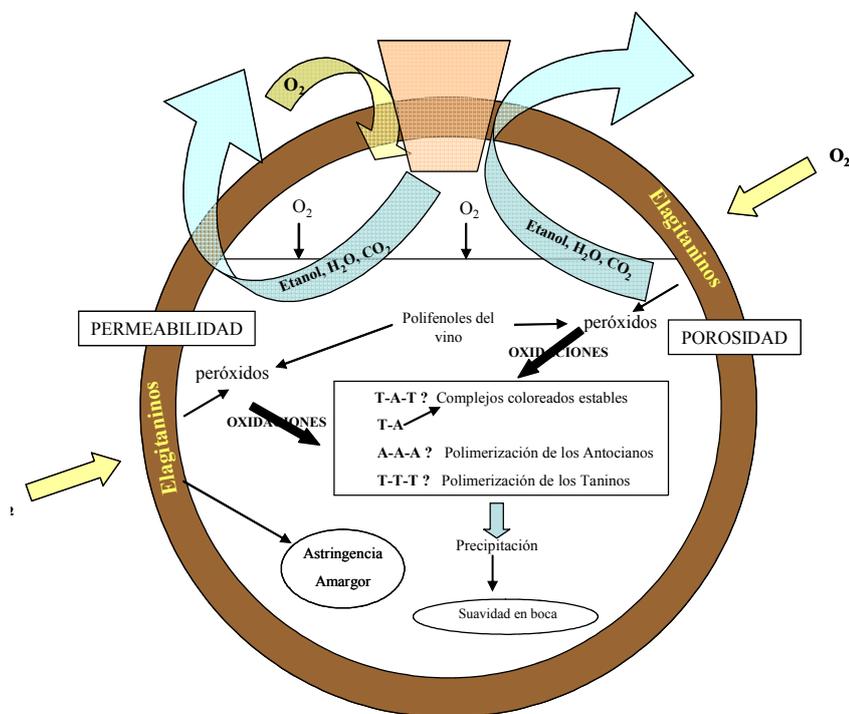


Figura 23. Representación de algunos de los fenómenos implicados en los procesos de crianza en barrica.

- **Pérdidas de vino durante la crianza.** Estas pérdidas pueden darse por dos fenómenos independientes, el primero a través de los trasiegos, perdiéndose vino en las lías; y el segundo por evaporación a través de las paredes. Estas últimas son las más importantes y van a depender de factores como el tipo de madera, edad y tamaño de la bodega, así como también de las condiciones ambientales. Las mayores pérdidas que pueden producirse se deben a las condiciones de bodega, siendo la humedad relativa y la temperatura los factores más importantes, definiéndose como las mejores condiciones para evitar pérdidas excesivas unos valores de humedad relativa entre el 70-80%, y temperaturas constantes del orden de 12° a 15° C.

- **Precipitaciones de diversas sustancias del vino.** Pueden ser debidas a simples decantaciones de sustancias y microorganismos que el vino contiene en suspensión, como restos de tejidos vegetales, levaduras y bacterias; o a la insolubilización de determinadas sustancias contenidas en los vinos, como proteínas coaguladas por los taninos de la madera, polisacáridos insolubilizados por el alcohol, precipitaciones del ácido tartárico, ya sea como tartrato cálcico o como bitartrato potásico (más frecuente), y/o de taninos polimerizados de alto peso molecular, así como también de materia colorante.

II.4.3.1.3.-Efectos de la madera sobre el vino

De forma resumida se puede decir que el uso de barricas presenta, tres efectos en los vinos:

- Posibilitar el intercambio de oxígeno molecular (O₂) entre la atmósfera exterior y el vino de forma lenta y continua, favorece la combinación de los antocianos con los taninos a través del etanal generado, dando lugar a nuevos pigmentos más estables, lo que se traduce en una rápida estabilización del color permitiendo que el vino mejore y conserve sus características por más tiempo.
- Aportar taninos al vino favorece el efecto estructurante, que en determinadas ocasiones puede llegar a endurecer excesivamente el paladar del vino.
- Aportar compuestos volátiles al vino proporciona una mayor complejidad aromática, cediendo notas de vainilla, clavo, coco, etc.

Las consecuencias de estos efectos recaen sobre el color, el bouquet y la sensación bucal de los vinos, dando como resultado un vino con un color estable, una "nariz" más compleja y con mayor carga tánica que le permitirá llevar a cabo de forma adecuada el posterior envejecimiento en botella redondeándose.

II.4.3.2.-Envejecimiento en botella

Esta fase es la última antes del consumo del vino, y a diferencia de la crianza oxidativa en barrica se desarrolla en un medio reductor (ausencia de oxígeno), la botella. Por ello se ha denominado crianza reductora. Las modificaciones químicas producidas en ausencia de oxígeno completarán, especialmente en el caso de los vinos tintos, las características adquiridas durante la crianza en barrica.

Las operaciones de embotellado y taponado son especialmente importantes, ya que pueden afectar a la calidad del vino final. Los vinos antes de ser embotellados deben reunir una serie de condiciones que aseguren su estabilidad microbiológica y fisicoquímica, para que sus cualidades organolépticas no se alteren durante el mayor tiempo posible. Esto condiciona los tratamientos previos al embotellado, de forma que inicialmente los vinos se someterán a diferentes procesos de estabilización con el fin de asegurar la limpidez y estabilidad del vino en el tiempo. Entre estos tratamientos destacan las estabilizaciones tartáricas, proteicas, y de la materia colorante, así como las quiebras metálicas. Posteriormente, e inmediatamente después del embotellado, los vinos se someterán al taponado con el objetivo de conservar las condiciones de estabilidad adquiridas anteriormente. En esta última fase van a ser importantes el tipo de envase y el tapón utilizado. El vidrio es el envase utilizado tradicionalmente, y su éxito se debe, además de a ser un material inerte y puro a su cualidad estética, ya que es posible tenerlo en diferentes formas. Por otro lado, los tapones más utilizados son los de corcho, sin embargo no son los únicos, ya que como consecuencia del elevado precio y los problemas sensoriales que pueden originar, actualmente se ha despertado un gran interés por otros sistemas de cierre como tapones de material sintético que imitan al corcho, tapones metálicos en corona o de rosca, y tapones de plástico.

Finalmente, una vez embotellado, el vino continuará evolucionando durante su conservación, modificándose su color, sabor y aroma

Durante el periodo de botella el vino pasa por tres fases: una fase de maduración, una fase de plenitud y por último una fase de declive (Dubourdieu, 1992). Durante la primera fase el vino aumenta su calidad sensorial, alcanzando su máximo nivel en la fase de plenitud, y perdiendo las características que definieron su calidad en la fase de declive.

Como ya se ha dicho anteriormente un factor importante durante la evolución del vino en botella es la ausencia de oxígeno, ya que la cantidad de oxígeno que puede penetrar en la botella puede considerarse inexistente con unas buenas condiciones de conservación, es decir, con una temperatura baja y constante, un adecuado llenado de la botella, un buen tapón y una conservación horizontal o invertida de las botellas. En estas condiciones se pueden dar fenómenos como la hidrólisis de las proantocianidinas, formando carbocationes que pueden reaccionar con otras moléculas de proantocianidinas, dando lugar a polímeros de mayor peso molecular (polimerización T-T), o con los antocianos bajo la forma carbinol (AOH) (condensación T-A).

II.5.-LA MICROOXIGENACIÓN

II.5.1.-Papel del oxígeno en la calidad del vino

El oxígeno está presente durante gran parte de la elaboración del vino, desde que la baya se rompe hasta la evolución del vino. De esta forma la cantidad de oxígeno que entra en contacto con el vino a lo largo del proceso de elaboración y crianza es importante. Si este aporte se realiza de forma violenta, no controlada y en un momento inadecuado, la calidad del vino se verá afectada negativamente, dando lugar a oxidaciones y alteraciones microbiológicas. Sin embargo el efecto puede ser beneficioso, especialmente en el vino tinto, si el aporte de oxígeno se realiza de forma adecuada y controlada.

II.5.1.1.-Disolución del oxígeno en los vinos

Los mecanismos que regulan el consumo de oxígeno son diferentes según se trate de mostos, vinos en fermentación o vinos finales. Sin embargo, los intercambios en los tres medios se rigen en general por las mismas leyes relativas de los gases (Moutounet y Vidal, 2006), es decir, por la ley del gas ideal: $PV = nRT$, lo que indica que la cantidad de oxígeno disuelto depende principalmente de la presión y de la temperatura. Teniendo en cuenta que en condiciones normales

de presión y temperatura (1 atm y 0°C), un mol de un gas ocupa un volumen de 22,4 litros, y considerando según Lemaire (1995) que en las condiciones de presión y temperatura de las bodegas el oxígeno se comporta como un gas ideal, presentando una masa volumétrica de 1,43 g/L, por lo que en condiciones de saturación, los vinos contendrán unos 6 mL/L es decir unos 8,5 mg/L de oxígeno disuelto (Moutounet y Vidal, 2006).

Las primeras mediciones del oxígeno disuelto en un vino fueron realizadas por Ribéreau-Gayon (1933), con un método químico basado en la oxidación del hidrosulfito de sodio en bisulfito. Posteriormente, y gracias a los trabajos de Clark (1960), se utilizaron sondas polarográficas que junto al desarrollo del principio de la pila galvánica de Hersh son capaces de medir niveles de hasta $\mu\text{L/L}$ o ppb de oxígeno disuelto. Más recientemente ha aparecido una nueva generación de instrumentos que utilizan la luminiscencia como principio de medida. La medida de oxígeno en el vino debe realizarse directamente en el tanque o en la bodega, a diferencia de otras determinaciones analíticas, por lo que serán necesarios aparatos portátiles.

II.5.1.2.-Aporte de oxígeno en los diferentes procesos enológicos

Durante las distintas etapas o procesos de elaboración del vino, la cantidad de oxígeno disuelto se modifica continuamente, ya que procesos como los remontados, trasiegos, filtración, centrifugación, embotellado, etc., favorecen el enriquecimiento en oxígeno, pero de forma muy variable. Estos procesos se pueden clasificar en tratamientos de alto nivel de enriquecimiento (trasiegos, centrifugación, refrigeración, estabilización tartárica, embotellado) y tratamientos de bajo nivel de enriquecimiento (bombeo, filtración, electrodiálisis, intercambiador de calor).

Los **remontados** son procesos enológicos que se llevan a cabo durante la fermentación alcohólica y que pueden realizarse con o sin aireación, lo que influirá en la cantidad de oxígeno disuelto en el vino. Si se hacen con aireación, se introduce el oxígeno del aire durante la extracción y posterior bombeo del mosto-vino a la parte superior del depósito. No es posible evaluar la cantidad de oxígeno disuelta durante este proceso, sin embargo algunos autores como Ribéreau-Gayon et al. (2003b) han puesto de manifiesto que es suficiente para asegurar el crecimiento y supervivencia de las levaduras. Por otra parte, Lemaire (1995) indica que el oxígeno aportado es consumido rápidamente y por tanto el

remontado con aireación durante la fermentación no tiene una gran influencia sobre el nivel de oxígeno disuelto en el mosto/vino.

En los **remontados sin aireación**, el mosto/vino es propulsado por una bomba a la parte superior del depósito rociando el sombrero. El mosto/vino que está en sobresaturación de dióxido de carbono crea una capa de CO₂ que impide la disolución del oxígeno. Según Lemaire (1995), si el contenido de CO₂ es superior a 200 mg/L no se produce disolución de oxígeno, por lo que un remontado de este tipo no implica un aporte de oxígeno significativo (Lemaire, 1995; Ribéreau-Gayon et al., 2003b)

Los **trasiegos** aumentan el nivel de oxígeno en el vino y al igual que los remontados este aumento va a depender de que los trasiegos se lleven a cabo, con o sin aireación. Además, como ya se ha comentado, la temperatura es un factor determinante en la cantidad de oxígeno disuelto. Castellari et al. (2004) sostienen que trasiegos tanto con como sin aireación a una temperatura de 15°-20°C aumentan el nivel de oxígeno en valores medios de 370-375 ppb, pero cuando la temperatura del vino es inferior a 10°C, aún sin aireación, el oxígeno disuelto aumentaba tres veces con un valor medio de 1290 ppb. Estos autores en ambos casos no encontraron un efecto significativo por el tipo de bomba usada. Estos datos están también de acuerdo con los obtenidos por otros autores (Vidal et al., 2001). Lemaire (1995) también encontró una relación de la disolución de oxígeno con la temperatura además de la dependencia con la concentración de CO₂ disuelto comentada.

Por otra parte, como ya se ha comentado durante la crianza en barrica se produce un aporte lento de oxígeno. Por ello, va a existir diferencias significativas en el nivel de oxígeno disuelto entre los vinos almacenados en barricas y en depósitos. Castellari et al. (2004) encontraron valores de oxígeno disuelto en una barrica de volumen pequeño (<250 L) de 49 ppb, mientras que la cantidad de oxígeno disuelto en un tanque de acero inoxidable fue de 24 ppb, corroborando que el envejecimiento del vino en barrica se rige por una moderada oxigenación. Estos valores son aparentemente muy bajos en comparación con los valores encontrados por Vivas y Glories (1996c, 1997), pero están de acuerdo con los encontrados por Moutounet et al. (1995) y Moutounet y Mazauric (2001).

Castellari et al. (2004) pusieron también de manifiesto que la agitación periódica del vino durante su crianza en barrica ("batonnage") produce un pequeño aumento de oxígeno disuelto (< 50 ppb). Por el contrario, la mezcla de

vinos de diferentes barricas al final de la crianza para la tipificación, causa un aumento significativo de oxígeno con valores entorno a los 1750 ppb.

Según Moutounet y Vidal (2006), la **filtración** puede implicar el aumento de oxígeno disuelto de 100 a 2200 ppb. Sin embargo, Castellari et al. (2004) no lo consideran una operación crítica, ya que según sus trabajos el aumento medio en la concentración de oxígeno durante las filtraciones es inferior de 300 ppb. Por el contrario, estos autores encontraron un aumento significativo del oxígeno disuelto en el vino, del orden de 1200 ppb al usar centrifugas para limpiar el vino. Esto puede evitarse con la creación de un ambiente inerte en el equipo de centrifugación utilizando nitrógeno, lo que permite reducir el aporte de oxígeno a unos 143 ppb (Vidal et al., 2003).

La **estabilización tartárica** es la operación enológica que provoca un aumento más importante de la cantidad de oxígeno disuelto en el vino. Así, Castellari et al. (2004) encontraron un aumento medio de oxígeno disuelto de 1265 ppb después de la refrigeración a -5°C; aunque si la estabilización tartárica se realizaba con sistemas de aceleración continua, las concentraciones de oxígeno en el vino llegaban a 4000 ppb. Estos valores están comprendidos entre los obtenidos por Moutounet y Vidal (2006), quienes señalan que la estabilización tartárica provoca un aumento de oxígeno disuelto entre 600 y 5700 ppb. Castellari et al. (2004) encontraron que una forma de reducir esta incorporación de oxígeno era el uso de intercambiadores iónicos, lo que reducía el valor de oxígeno disuelto en vino a 150 ppb, o el uso de electrodiálisis, con la que se lograba una concentración de oxígeno hasta valores medios a 285 ppb.

Otro punto crítico es el **embotellado** (Allen, 1994; Berta et al., 1999; Ferrarini y D'Andrea, 2001; Castellari et al., 2004; Vidal et al., 2004). Algunos estudios señalan que durante el embotellado del vino en botellas de cristal, la concentración media de oxígeno disuelto en el vino es de 830 ppb (Castellari et al., 2004). Sin embargo debe tenerse en cuenta que la cantidad de oxígeno que puede aportarse durante el embotellado es función de la tecnología usada (llenadoras de gravedad, de gravedad acoplada con nitrógeno, de contrapresión o de baja presión), siendo el embotellado por contrapresión el que más aumenta la cantidad de oxígeno disuelto en el vino.

Por otro lado, el uso de envases alternativos (brick, bag in box, etc.) puede reducir la cantidad de oxígeno disuelto, presentando valores inferiores a 100 ppb

de oxígeno disuelto frente a valores de unos 1000 ppb en las botellas de vidrio (Castellari et al., 2004).

Otro de los factores que va a determinar el contenido de oxígeno en el vino embotellado es el tipo de cierre (tapón de rosca, corcho natural, sintético, etc). Vidal y Moutounet (2006), en un estudio reciente, en el que estudiaron diferentes lotes de vino embotellado, vieron que la relación entre el oxígeno en el espacio de cabeza en la botella y el oxígeno disuelto en el vino variaba entre 0,38 y 3,58 mg de oxígeno en el momento del embotellado. Esta diferencia se debía al tapón empleado, al espacio de cabeza y la técnica de inertización usada en el embotellado. Estos autores también observaron cómo el descenso del oxígeno presente en el espacio de cabeza de la botella y en el vino era muy importante durante los dos primeros meses tras el embotellado.

Silva et al. (2003) indicaron que los tapones sintéticos son menos permeables al oxígeno que los tapones de corcho, ya que el volumen de gas que penetra a través de un tapón sintético en 24 horas está en torno a la mitad del volumen de gas que pasa a través del tapón de corcho en el mismo tiempo si el tapón no tiene diafragma y entorno a la quinta parte si lo tiene.

II.5.1.3.-Efectos del oxígeno sobre el vino

El oxígeno disuelto en los mostos y vinos durante los diferentes tratamientos tecnológicos es indispensable en la evolución del vino, ya que una vez disuelto el oxígeno reacciona con los componentes del vino a través de los mecanismos de oxidación-reducción (Vivas y Glories, 1995). Este fenómeno modifica la composición del vino, provocando cambios en sus características organolépticas y finalmente modificará la calidad de los vinos. Si su dosis es adecuada conducirá a vinos de buena calidad y si es excesiva o deficitaria redundará en mermas de calidad.

II.5.1.3.1.-Efectos positivos

Uno de los efectos positivos del oxígeno es la eliminación de aromas reductivos, especialmente los derivados azufrados, que generalmente aportan olores desagradables, aunque ciertos compuestos participan positivamente en el aroma varietal de ciertas variedades. Estos compuestos se producen en los vinos durante la fermentación alcohólica por acción de las levaduras. El sulfuro de

hidrógeno (H_2S) es uno de los compuestos azufrados más importantes en los defectos de reducción, con un olor particular a huevos podridos (susceptible de desvalorizar el aroma del vino, incluso a baja concentración). El H_2S y los compuestos azufrados de mayor volatilidad se pueden eliminar por aireación del vino o por microoxigenación, debido a que se forman peróxidos que oxidarán compuestos con grupos tiol como el disulfuro, etanotiol, metanotiol, disminuyendo o eliminando así los compuestos responsables del mal olor en el vino. Sin embargo, en algunos vinos podría "debilitar" sus características varietales al eliminarse compuestos azufrados responsables de este carácter varietal (Waterhouse y Laurie, 2006).

Además, el oxígeno interviene en diversas reacciones de condensación y polimerización que ocurren en el vino, ya comentadas en el apartado II.3.2.2, y que influyen favorablemente en las características sensoriales del mismo. Por ello, el aporte de oxígeno adecuado favorece las reacciones de condensación antociano-tanino que son beneficiosas para la estabilidad del color de los vinos; y en presencia de etanal, favorece las reacciones de polimerización de los taninos, que además de modificar el color, influyen en las características gustativas, como la astringencia y el amargor, mejorando la palatabilidad del vino.

II.5.1.3.2.-Efectos negativos

Los antocianos libres y otros compuestos fenólicos son muy sensibles a la oxidación, transformándose irreversiblemente en compuestos incoloros o amarillos, con la consiguiente pérdida de color.

Además, el oxígeno puede favorecer el desarrollo de bacterias acéticas que oxidan el etanol dando ácido acético y que elevan por tanto la acidez volátil. Las bacterias acéticas están presentes en el vino en todas las etapas de la vinificación, por lo que si las condiciones de temperatura, de pH y de oxígeno son favorables actuarán incluso aunque la concentración de SO_2 libre sea la adecuada para proteger al vino del metabolismo acético.

Así mismo, un aumento del oxígeno disuelto presente en el vino puede favorecer el crecimiento de levaduras del género *Brettanomyces* (Du Toit et al., 2005), que son levaduras de contaminación responsables de la aparición en el vino de 4-etil-fenol y 4-etil-guayacol, compuestos que aportan aromas a establo, cuero, sudor de caballo, etc., que no son deseables en el vino. Estas levaduras

pueden desarrollarse al final de la fermentación alcohólica durante la fase de latencia para crecer en ausencia de azufre y presencia de azúcares residuales. Estas levaduras son capaces de consumir oxígeno, de modo que pueden anular el efecto positivo del oxígeno aportado.

Estos efectos negativos del oxígeno se deben principalmente a un aporte excesivo de oxígeno. Por tanto, para lograr los efectos positivos del oxígeno y reducir los negativos es necesaria una oxigenación lenta que permita el consumo de oxígeno a medida que se adiciona (microoxigenación), a diferencia de una oxigenación violenta y puntual (macrooxigenación).

II.5.1.4.-Mecanismos de oxidación de los compuestos fenólicos

La reacción directa entre los polifenoles y el oxígeno no es químicamente favorable, ya que el oxígeno molecular (O_2) es una especie paramagnética que en su configuración electrónica tiene dos electrones desapareados que le confieren un estado triplete de mínima energía. El oxígeno molecular en estado normal puede ser descrito como un radical doble, condición que hace que el oxígeno no pueda reaccionar con los compuestos orgánicos (entre ellos los compuestos fenólicos) de forma directa, ya que sería un proceso sin cambio de electrones, existiendo por tanto una "barrera cinética" que impide el comienzo de la oxidación. Por ello, el oxígeno sólo puede reaccionar con moléculas que tengan electrones desapareados, es decir, con radicales libres, siendo de esta forma activado o excitado, para luego participar en las reacciones oxidativas acopladas a los compuestos fenólicos (Cheynier y Fulcrand, 2003).

El oxígeno molecular puede ser excitado, al estado singlete, aumentando su reactividad, por la luz en presencia de pigmentos fotosensibles como la clorofila, vitamina B₂ o riboflavina, el caroteno o sus derivados (Singleton, 1987), o por acomplejamiento con iones metálicos, como el hierro en estado ferroso (Ribéreau-Gayon, 1933; Cacho et al., 1995; Oszmianski et al., 1996; Makris y Rossiter, 2000).

La limitación del oxígeno molecular en estado triplete puede ser también superada por la adición de un electrón por parte de iones metálicos de transición, a través de la reducción de dichos iones, dando lugar a un radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$), especie que estará en equilibrio con su forma protonada, el radical hidropéroxilo (HO_2^{\cdot}), encontrándose principalmente en esta forma al pH del vino

(Figura 24 (3)). La transferencia de un segundo electrón produce el anión peróxido (O_2^{2-}), el cual también está en equilibrio con su forma protonada el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (Figura 24 (4)) (Danilewicz, 2003).

Por tanto, en la oxidación de los polifenoles intervienen tres sistemas (Figura 24), el sistema oxido-reductor de los compuestos fenólicos, el oxido-reductor del oxígeno y el sistema férrico/ferroso como catalizador de las reacciones de oxidación mediadas por el oxígeno molecular.

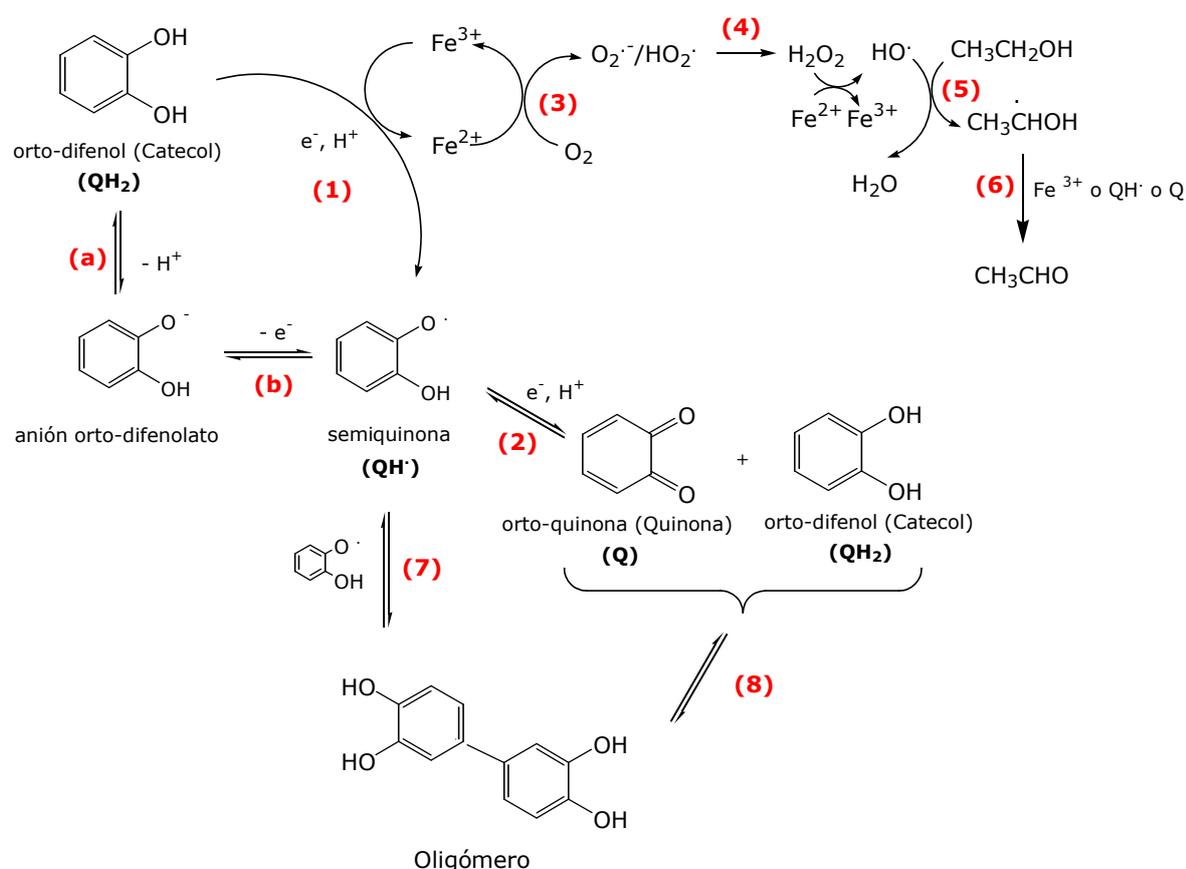


Figura 24. Mecanismo global de oxidación de los polifenoles del vino en presencia de oxígeno.

De entre todos los compuestos fenólicos presentes en el vino los derivados de catecol (ácido cafeico, (+)-catequina, (-)-epicatequina, (+)-epigallocatequina, ácido gálico, proantocianidinas, taninos hidrolizables y quercitina) son los que más rápidamente se oxidan. Esto se debe a la posición orto de los grupos hidroxilos (OH) que refuerza la densidad electrónica del anillo por el efecto mesomérico de los grupos hidroxilos donadores de electrones. De esta manera se aumenta la acidez de los grupos hidroxilos, facilitando la pérdida de un protón (H^+), resultando un anión orto-difenolato fácilmente oxidable (Figura 24 (a)), y esta

forma puede perder fácilmente un electrón, dando una semiquinona muy reactiva (Figura 24 (b)). Por consiguiente, de forma general, los catecoles (orto-difenoles) actuarán como reductores primarios, siendo oxidados secuencialmente a semiquinona por transferencia de un electrón y a quinonas por transferencia de dos electrones (Figura 24 (1) y (2)), reacción catalizada por el Fe (III). A su vez el oxígeno es reducido a radicales hidroperoxilo ($\text{HO}_2\cdot$) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) (Figura 24 (3) y (4), respectivamente) por acción del Fe (II). Posteriormente, el ión ferroso (Fe (II)) reduce el peróxido de hidrógeno produciendo radicales hidroxilos ($\text{OH}\cdot$) y regenerando nuevamente el ión férrico (Fe (III)) (Boulton, 2003; Danilewicz, 2003), el cual permitirá continuar el ciclo.

El radical hidroxilo es altamente reactivo y un poderoso oxidante que va a oxidar el etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) a acetaldehído (CH_3CHO) (Figura 24 (5)). De los dos posibles radicales, se forma preferentemente el α -hidroxietil ($\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$), radical fuertemente reductor, que es oxidado rápidamente por los iones férricos, semiquinonas, o quinonas a acetaldehído (Figura 24 (6)).

Por otro lado las semiquinonas de los polifenoles son inestables y pueden perderse por dos tipos de reacciones: por un lado por dimerización (Fulcrand et al., 2006) entre dos semiquinonas que reaccionan para dar un oligómero (ortodifenol) nuevamente oxidable (Figura 24 (7)); y por otro por dismutación (Fulcrand et al., 2006), reacción más común cuando la semiquinona parte de catecoles. Como resultado de esta dismutación se obtiene la correspondiente orto-quinona y la generación del catecol de partida (Figura 24 (2)) (Dangles et al., 2000). La orto-quinona producida puede reaccionar con el catecol de partida dando lugar a un nuevo ortodifenol, molécula que puede participar nuevamente en el ciclo (Figura 24 (8)). Por tanto a partir de compuestos monoméricos, se pueden formar dímeros, trímeros y así sucesivamente, hasta llegar a formas poliméricas condensadas. Los compuestos oxidados, nuevos orto-difenoles, se regeneran en compuestos cada vez más reductores, consumiéndose todo el oxígeno disuelto en estos sistemas que protegerán así a otros muchos compuestos de la oxidación (p.e. los antocianos libres). Sin embargo, cuanto más voluminosos sean los compuestos oxidados, más débil es la probabilidad de que dos moléculas estén en posición de combinarse y la reacción de generación se hará más lenta (Lemaire, 1995).

De forma similar el ácido tartárico puede ser oxidado en presencia de trazas de hierro y oxígeno dando como resultado ácido glioxílico (HCO-COOH). El ácido

tartárico al estar en una concentración elevada en el vino competirá con los catecoles por el Fe (III). Además, la formación de ácido glioxílico puede participar en la condensación de flavanol-flavanol, dando lugar a la formación de compuestos tanto incoloros como amarillos. Fulcrand et al. (1997) identificaron en soluciones modelo un dímero de catequina, como resultado de la reacción entre la (+)-catequina y el ácido glioxílico, a través de un mecanismo similar al de la condensación vía acetaldehído vista en el apartado II.3.2.2. Es-Safi et al. (2003) detectaron dímeros coloreados en soluciones modelo que contenían (+)-catequina, malvidín-3-glucósido y ácido glioxílico.

Otros compuestos fácilmente oxidables son los antocianos en su forma libre, ya que al pH del vino el catión flavilio está en equilibrio con la forma incolora hemiacetal (Cheminat y Brouillard, 1986) y en esta última forma el antociano es fácilmente oxidable. Sin embargo en su forma coloreada, el catión flavilio está estabilizado y por tanto estos compuestos son menos oxidables. Así, pigmentos en los cuales el sistema flavilio esté estabilizado, como en los derivados pirúvicos de los antocianos y la vitisina B (Fulcrand et al., 1998; Romero y Bakker, 1999), son más estables y con menor tendencia a la oxidación.

II.5.1.5.-Papel del anhídrido sulfuroso en el mecanismo de oxidación

El anhídrido sulfuroso o dióxido de azufre (SO₂) es el aditivo más utilizado en vinificación y puede presentarse en diferentes formas químicas en función del pH del vino. Al pH del vino existe principalmente como ión bisulfito (HSO₃⁻) (Huss et al., 1982; Boulton et al., 1996), forma responsable de la actividad antioxidante cuando se encuentra en estado libre. Este ión bisulfito puede combinarse establemente con el acetaldehído (Burroughs y Sparks, 1973) y de forma menos estable con otros compuestos (azúcares, ácidos y antocianos), dando lugar al anhídrido sulfuroso combinado (Blouin, 1966; Burroughs y Sparks, 1973), el cuál carece de actividad antioxidante. Por ello, la presencia de anhídrido sulfuroso libre en exceso en el vino, necesario para garantizar una actividad antimicrobiana, puede combinarse con el acetaldehído generado durante una oxigenación moderada y frenar la evolución del vino, evitando que el acetaldehído participe en las reacciones de combinación y polimerización de los antocianos y taninos, reacciones que estabilizan el color y disminuyen la astringencia.

Sin embargo, la principal función antioxidante del anhídrido sulfuroso será la reacción con el peróxido de hidrógeno, limitando la oxidación del etanol y por

tanto la formación de acetaldehído, así como la oxidación de otros compuestos del vino (Boulton et al., 1996). Windenradt y Singleton (1974) observaron en soluciones modelo que cantidades elevadas de anhídrido sulfuroso del orden de 177 mg/L no eran suficientes para evitar la formación de acetaldehído. Sin embargo, al ser un sistema modelo faltaban todas las reacciones acopladas dependientes de la presencia de otros compuestos como fenoles presentes en el vino.

II.5.2.-Técnica de Microoxigenación

Esta técnica tiene su origen en Madiran, una región al suroeste de Francia, al sur de la prestigiosa zona de vinos de Burdeos. La variedad predominante en esta región es la Tannat, de la que se obtienen vinos extremadamente tánicos con hasta 7 g/L de tanino (Yêrle, 2006), y en los que se observa una desecación al final del envejecimiento. Esto fue lo que llevó a Patrick Ducournau y a la familia Laplace a buscar una técnica que permitiera conservar la untuosidad y el carácter afrutado de los vinos, independientemente de que se mantuvieran en depósito o en bodega. Los primeros ensayos de aportes de oxígeno por microoxigenación comenzaron en 1991, y mostraron que los vinos que perdían color y se volvían secantes, con la microoxigenación evolucionaban mejor conservando el color y la fruta, destacando sobre todo la presencia de taninos más redondos (Lemaire, 1995). Así nació la microoxigenación, concebida como una herramienta adicional de gestión y control de uno de los parámetros más importantes en la elaboración y crianza de los vinos, el oxígeno.

II.5.2.1.-Fundamento y equipo de microoxigenación

El fundamento de la técnica de microoxigenación surge de los intercambios gaseosos que ocurren en las bodegas durante la crianza del vino. Por ello, inicialmente se estudió la presencia de oxígeno disuelto en el vino durante su envejecimiento en bodegas de roble. Como ya se ha comentado en el apartado II.5.1.2 los trabajos realizados por Lemaire (1995) y Castellari et al. (2004) han puesto de manifiesto que la cantidad de oxígeno disuelto en una bodega oscila entre 30 y 50 ppb. Por tanto, con la microoxigenación se pretendía realizar este aporte de oxígeno de forma controlada a los vinos que se mantenían en tanques de acero inoxidable, con el fin de reproducir lo que ocurre en la bodega y conseguir similares mejoras sensoriales. Sin embargo, hoy en día la

microoxigenación se aplica en distintas etapas del proceso de vinificación y con distintos objetivos como se comentará más adelante.

En definitiva, la microoxigenación se fundamenta en aportar al vino pequeñas y controladas cantidades de oxígeno de forma continuada, a través de un microdifusor poroso que facilita la disolución del oxígeno en el vino (Moutounet et al., 1995), teniendo en cuenta que la velocidad de aporte de oxígeno al vino debe ser inferior a la velocidad de consumo de oxígeno del mismo, de forma que no se produzca una acumulación de oxígeno disuelto, y por tanto la aparición de efectos negativos.

El equipo de microoxigenación cuenta con una serie de cámaras a diferentes presiones y un difusor de oxígeno de cerámica. El volumen de oxígeno es dosificado por llenado de una cámara de volumen conocido (cámara de dosificación) a una presión fija. Este volumen de oxígeno es descomprimido en un circuito de transferencia a más baja presión (cámara de descompresión) que lo conduce al tanque, en el cual hay un difusor que genera microburbujas que se disuelven en el vino. El llenado de la cámara de dosificación y su descompresión es realizado por la apertura y cierre de 2 electroválvulas (Elv 1 y 2) regidas automáticamente por un programador. El volumen dosificado se produce por diferencia de presión entre las dos cámaras, existiendo una comunicación entre el manómetro y la cámara de descompresión para mantener constante la presión entre ambas (Figura 25).

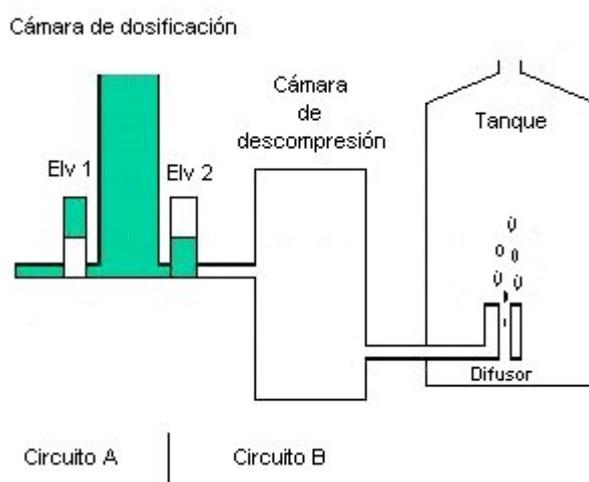


Figura 25. Esquema del microoxigenador (Lemaire, 1995)

II.5.2.2.-Objetivos y fases de la microoxigenación

Los principales objetivos de la técnica de microoxigenación en vinos tintos son (Roig y Yêrle, 2003; Moutounet, 2003):

- Mejorar y estabilizar la intensidad y color de los vinos, debido a que se favorece las reacciones de condensación entre los antocianos y otros compuestos flavonoideos, bien de forma directa o mediada por el acetaldehído, o por la combinación de pigmentos con el acetaldehído.
- Potenciar las notas frutales y favorecer la integración de los aromas de la madera, al mismo tiempo que se reduce la intensidad de los aromas herbáceos o vegetales del vino.
- Evitar la aparición o eliminar aromas reductivos, especialmente los derivados azufrados.
- Mejorar la palatabilidad del vino, reduciendo la sensación de aspereza y sequedad producida por los taninos, los cuales reaccionan modificando su estructura y dando lugar a una menor astringencia, ganando el vino complejidad.

Durante la microoxigenación se pueden observar dos fases distintas en la evolución del vino (Figura 26). La primera fase, llamada fase de estructuración, se caracteriza por un aumento de la agresividad y la intensidad tánica de los taninos en el paladar, al mismo tiempo que disminuyen los aromas fermentativos y varietales y la complejidad del vino. De manera que en esta fase se refuerza la estructura tánica y se estabiliza la materia colorante, obteniéndose vinos más voluminosos y equilibrados. El final de esta fase viene determinado por la inversión de estas tendencias organolépticas.

Una vez terminada la fase de estructuración comienza la etapa de armonización, etapa en la que el vino se va haciendo cada vez más complejo, sus taninos se van redondeando y el vino comienza a ser más suave y accesible.

Los objetivos de esta fase son los mismos que se buscan cuando el vino se envejece en bodega: expresar al máximo las cualidades cromáticas, aromáticas y gustativas, desarrollando la complejidad aromática, mejorando la calidad tánica, estabilizando el color y eliminando olores a reducido y caracteres herbáceos. Los cambios que se producen en esta fase son irreversibles, contrariamente a lo que

sucede durante la fase de estructuración. Las dosis de oxígeno usadas en esta etapa deben ser más bajas, evitando el riesgo de acumulación de oxígeno disuelto. Esta fase es la más delicada de conducir, pues el vino es más sensible y se corre el riesgo de desecación y sobre-evolución, que serán mayores cuanto menor sea la estructura del vino. Por tanto, ambas fases están correlacionadas, es decir, cuanto mayor sea la fase de estructuración más necesaria es la fase de armonización y más tiempo requiere.

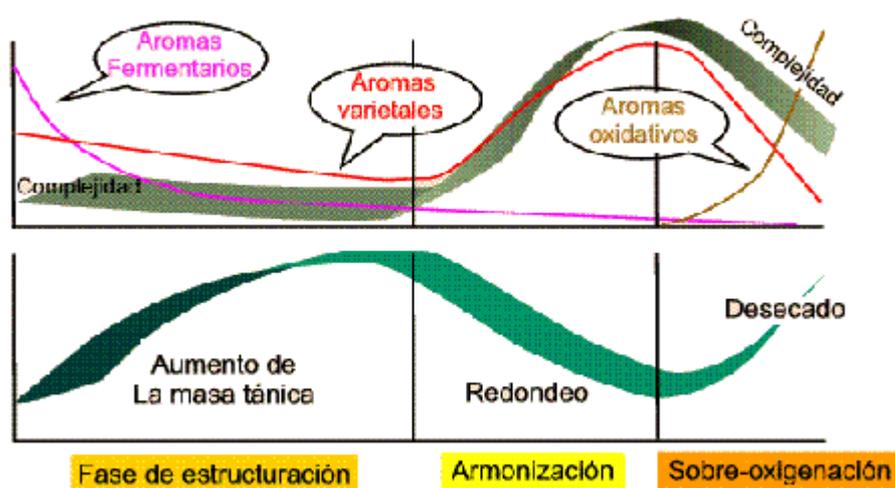


Figura 26. Esquema de las diferentes fases de evolución de un vino microoxigenado (Lemaire, 1995; Roig y Yêrle, 2003)

De las dos fases la más interesante e importante, es la fase estructurante, ya que refuerza la estructura y estabiliza el color de los vinos.

II.5.2.3.-Principales momentos de aplicación de la microoxigenación

El tratamiento de microoxigenación puede llevarse a cabo en cualquier etapa del proceso de elaboración-envejecimiento: durante la fermentación alcohólica, tras la fermentación alcohólica y antes de la fermentación maloláctica, tras la fermentación maloláctica, y durante el envejecimiento en bodega. Este tratamiento se realizará en cada fase con distintos fines y objetivos.

II.5.2.3.1.-Aplicación durante la fermentación alcohólica

Dentro de los procesos de elaboración de los vinos, la fermentación alcohólica es uno de los que requiere la presencia de oxígeno, ya que durante la multiplicación de las levaduras el oxígeno juega un papel importante sobre la formación de esteroides y ácidos grasos insaturados de la membrana celular de la levadura. Estos compuestos son los responsables de la resistencia al alcohol de las levaduras al final de la fermentación alcohólica, por lo que la síntesis de estos compuestos asegura un buen final de fermentación, ya que actúan como factor de supervivencia de las levaduras.

Por tanto, el objetivo principal que se persigue con el aporte de oxígeno durante esta etapa es favorecer el crecimiento de las levaduras para evitar fermentaciones largas y lentas, asegurándose el completo agotamiento de los azúcares, y evitando las reacciones secundarias indeseables que pueden producir sustancias organolépticamente indeseables.

La dosis de trabajo habitual durante esta etapa se sitúa entorno a los 6 mL de oxígeno total por litro de vino, siendo el momento óptimo de aplicación durante la fase de crecimiento exponencial, que se corresponde con una bajada aproximada de la densidad del 20%. En este caso la microoxigenación se suele realizar durante 24 o 48 horas como máximo (Anocibar, 2005). Esta cantidad es aportada en el caso de los vinos tintos durante los remontados, pero en el caso de los vinos blancos y rosados, donde esta práctica no se realiza, la microoxigenación es muy útil para el aporte del oxígeno necesario. Este aporte de oxígeno, unido a la adición de nitrógeno asimilable durante la fase de multiplicación de las levaduras, provoca un efecto más rápido y con menos riesgo de parada de fermentación (Sablayrolles et al., 1996).

II.5.2.3.2.-Aplicación después de la fermentación alcohólica y antes de la fermentación maloláctica en vinos tintos

El principal objetivo de la adición de oxígeno en este momento es la estructuración y estabilización del color. Para ello interesa la formación de acetaldehído, ya que este compuesto participa en las reacciones de condensación tanino-antociano que darán lugar a nuevos pigmentos que aumentan la intensidad colorante y la presencia de tonos violáceos en el vino, así como la polimerización cruzada de los taninos, o lo que es lo mismo, el paso de los taninos verdes a

taninos duros, más suaves y menos astringentes que los primeros, y que se redondearán durante el envejecimiento en barrica o en botella.

Los resultados obtenidos por diversos autores (Parish et al., 2000; Bosso et al., 2000; Castellari et al., 2000; Cabanillas et al., 2001; Pour-Nikfardjam y Dykes, 2003), así como los obtenidos en los estudios iniciales realizados por este grupo (Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2002b y 2003a; González-Sanjosé et al., 2005; Sánchez-Iglesias et al., 2005) han puesto de manifiesto que los efectos más significativos y favorables de la aplicación de la microoxigenación se obtuvieron cuando se aplica al finalizar la fermentación alcohólica y antes de la fermentación maloláctica, no observándose efectos significativos cuando la microoxigenación se realizó en otras etapas. Esto es debido a que es en este momento cuando el vino tiene la mayor cantidad de antocianos y taninos, y por tanto se producen con mayor facilidad las reacciones de condensación y polimerización entre estos compuestos.

Sin embargo es importante tener en cuenta que no todos los vinos son aptos para microoxigenar. Deben ser vinos con una concentración de partida en taninos y antocianos y un equilibrio entre ellos adecuada para obtener un buen rendimiento de la reacción. De esta forma, si la concentración molar de antocianos es mucho mayor que la de taninos, como ocurre en vinos tintos poco macerados, la reacción que predomina es la de oxidación de los antocianos, lo que da lugar a una pérdida de color y una baja polimerización tanino-antociano. En cambio, si el vino contiene una concentración molar de taninos mayor que la de antocianos, la reacción que predominará será la de polimerización de los taninos, dando lugar a un aumento del color amarillo a lo largo de la crianza y una disminución de la astringencia por pérdida de materia tánica. Y por último si el vino contiene una concentración equilibrada de antocianos y de taninos, todas las reacciones serán igualmente probables y por lo tanto la microoxigenación favorecerá los procesos de polimerización tanino-antociano, estabilizando el color y disminuyendo la astringencia. Esta fase de estabilización es importante para una buena evolución del vino tinto en barrica, pues además de estabilizar su color, da al vino una mayor resistencia a la oxidación gracias a la mayor estabilidad de sus polifenoles.

A la hora de fijar la dosis de oxígeno a aplicar en esta etapa no existe una "receta mágica". Sin embargo se debe tener en cuenta dos factores: la concentración de antocianos y taninos del vino y "el grado de madurez" de los

taninos. Las dosis aplicadas, tanto antes de la fermentación maloláctica como durante la crianza, serán mayores cuanto mayor sea la concentración de los compuestos fenólicos presentes en el vino y cuanto mayor sea la presencia de taninos verdes en el mismo. En esta etapa la cantidad de oxígeno que se aplica varía entre 10 y 60 mL/L/mes y el tiempo de aplicación varía entre 2 y 3 semanas.

En general no es conveniente seguir aplicando oxígeno durante el periodo de fermentación maloláctica, ya que el exceso de acetaldehído producido es totalmente metabolizado por las bacterias lácticas y puede favorecer la aparición de ácido acético. Por ello, si durante la aplicación del tratamiento de microoxigenación el vino comenzara la fermentación maloláctica es conveniente suprimir la microoxigenación y continuar microoxigenando después. El uso de lisozima ayuda a retrasar la fermentación maloláctica, permitiendo microoxigenar sin riesgo y obtener vinos con un color más estable y mejor equilibrados en boca (Gerland, 2005).

Por otro lado, la microoxigenación realizada en esta etapa favorece o puede favorecer la crianza oxidativa de los vinos tintos en madera, ya que se estructura el vino antes de su envejecimiento en barrica.

II.5.2.3.3.-Aplicación durante la maduración o almacenamiento

La aplicación de la microoxigenación durante este momento se refiere a la fase de maduración o almacenamiento de los vinos desde el final de la fermentación maloláctica hasta el embotellado. El aporte de oxígeno por microoxigenación en esta etapa sólo es aplicable a los vinos mantenidos en depósitos, y no aquellos criados en barricas, ya que la barrica no cumple las características técnicas necesarias para microoxigenar de forma continua.

Durante este periodo la cantidad de oxígeno aportada debe ser inferior a la usada entre el final de la fermentación alcohólica y antes del inicio de la fermentación maloláctica, ya que en este caso el pH del vino aumenta tras la fermentación maloláctica provocando el desplazamiento del equilibrio de disociación de los antocianos libres hacia la forma hidratada incolora más fácilmente oxidable que la forma catión flavilio. Por tanto las dosis empleadas en este punto estarán entre 0,5 y 10 mL/L/mes dependiendo del tipo de vino, de la

duración del tratamiento (entre 1 y 6 meses) y del objetivo que se pretenda conseguir.

También puede ocurrir que durante la crianza en barrica sean necesarios aportes adicionales de oxígeno, porque no fueran cantidades suficientes las aportadas a través de la madera. En este caso en lugar de aportar oxígeno con un microoxigenador, se usa un sistema "cliqueur" que realiza un aporte puntual de oxígeno, adicionando dosis de entre 1 y 2 mL/L, cantidades similares a las introducidas durante un trasiego.

II.5.2.4.-Factores a tener en cuenta a la hora de microoxigenar

Todos aquellos factores que afecten a la cantidad de oxígeno disuelto en el vino deben ser tenidos en cuenta a la hora de aplicar el tratamiento de microoxigenación.

La **superficie de contacto gas/líquido** (m^2/m^3) determina la cantidad de oxígeno disuelto, así, cuanto mayor sea la superficie de contacto entre el aire atmosférico y el vino, mayor será la cantidad de oxígeno disuelto en él (Moutounet y Vidal, 2006). Por tanto, es primordial conseguir la mayor superficie de contacto entre el oxígeno y el vino, asegurando la total difusión de éste. Esto depende del tipo de difusor utilizado, de las dimensiones del tanque y de la posición del difusor en el tanque. La mayor superficie de contacto se consigue con un difusor que permita la formación de burbujas lo más pequeñas posibles. También es importante que la altura mínima del tanque sea de 2 metros y que el difusor esté colocado aproximadamente entre unos 10 o 20 centímetros del fondo del tanque para que las micro-burbujas de oxígeno tengan el espacio suficiente (altura) para disolverse completamente en el vino, así como para que la presión impida el aumento de tamaño.

Recuerdese que uno de los factores que más va a influir en la disolución del oxígeno es la **temperatura**, de manera que cuanto más baja es la temperatura mayor es la cantidad de oxígeno disuelto. Por otra parte, hay que tener en cuenta que la temperatura afecta al consumo de oxígeno, de forma que a bajas temperaturas, se reduce la velocidad de las reacciones oxidativas de los compuestos fenólicos, reduciendo el consumo de oxígeno. Por ello hay que mantener una temperatura adecuada, que será la que mantenga en equilibrio la solubilidad y el consumo de oxígeno. Se han indicado como temperaturas óptimas

de trabajo las oscilantes entre 15 y 18°C (para las dosis máximas de oxígeno recomendadas en un vino tinto) (Figura 27).

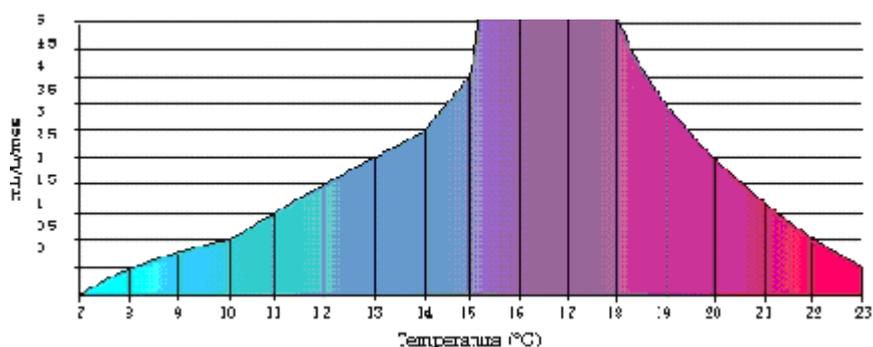


Figura 27. Dosis máximas aconsejadas sobre vino limpio terminado (Lemaire, 1995; Roig y Yêrle, 2003).

La turbidez (presencia de sustancias coloidales en el medio) es otro factor que influye notablemente en la cantidad de oxígeno disuelto en el vino, ya que las lías consumen oxígeno (Fornairon et al., 1999). Por ello, para evitar el consumo incontrolado de oxígeno por parte de las lías, que impediría conseguir el efecto estructurante deseado en el vino, es fundamental que la microoxigenación se lleve a cabo sobre vinos con valores de turbidez inferiores a 100 NTU (Figura 28).

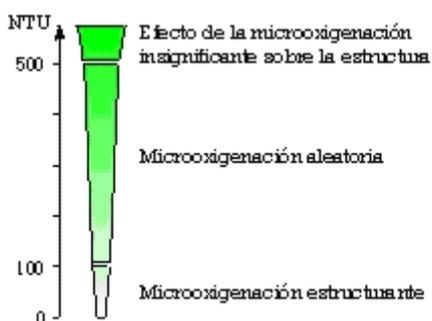


Figura 28. Influencia de la turbidez en el tratamiento de microoxigenación (Lemaire, 1995; Roig y Yêrle, 2003)

Por otro lado, la presencia de coloides en el medio dificulta la difusión homogénea del oxígeno por el tanque, siendo ésta otra razón para recomendar trabajar con vinos limpios, lo que además asegura o reduce los riesgos de desarrollo de microorganismos indeseables como bacterias acéticas y *Brettanomyces*.

Es inevitable que el aporte de oxígeno, por muy controlado que sea, no produzca cierto aumento de la acidez volátil. Sin embargo, esto se puede minimizar ajustando adecuadamente la dosis aportada al consumo en las reacciones deseadas. Si se detecta un aumento significativo de este parámetro se debería finalizar el tratamiento de microoxigenación, o al menos detenerlo temporalmente hasta comprobar los niveles de oxígeno disuelto, y las posibles alteraciones.

También, se considera importante el control de la cantidad de SO₂ durante la microoxigenación, ya que si bien el SO₂ no afecta a la disolución de oxígeno pues no reacciona directamente con él, Lemaire (1995) constató un ligero descenso de SO₂ total durante el aporte lento y adecuado de oxígeno. Por tanto, si existe una acumulación de oxígeno disuelto, el SO₂ actuará como un antioxidante, reaccionando rápidamente con el peróxido de hidrógeno resultante de la oxidación de los compuestos fenólicos, precipitando parte del SO₂ como sulfatos y descendiendo la cantidad de SO₂ libre en el vino (Lemaire, 1995). Por otro lado, si existe una elevada concentración de SO₂ puede reaccionar con el peróxido de hidrógeno, el etanal y los antocianos, limitando las reacciones de oxidación y de condensación tanino-antociano (Lemaire, 1995), y como consecuencia de ello limitaría el efecto estructurante de la microoxigenación. Por todo ello, es importante controlar los valores de SO₂.

II.5.2.5.-Otras aplicaciones de interés de la microoxigenación

En los apartados anteriores se ha comentado la importancia de la microoxigenación en la estabilidad del color, mejora de la palatabilidad y del aroma de los vinos tintos de calidad. Sin embargo se sabe que el oxígeno interviene en todos los procesos de elaboración y evolución de los vinos y por ello han surgido otras aplicaciones de interés de la microoxigenación. Entre ellas las que se presentan más interesantes son la microoxigenación aplicada a la crianza sobre lías y la microoxigenación junto con la adición de virutas o trozos de madera.

II.5.2.5.1.-Aporte de oxígeno durante la crianza sobre lías

En este tipo de crianza las lías consumen oxígeno (Fornairon et al., 1999), protegiendo al vino de la oxidación tanto a nivel de color como de aromas, pero además van a generar un ambiente reductor que favorecerá la formación de compuestos indeseables, especialmente azufrados. Por tanto, la microoxigenación será una buena aliada para contrarrestar este efecto "reductor", y así combinar los efectos beneficiosos de ambos procesos (microoxigenación y crianza sobre lías) tanto en vinos blancos como en vinos tintos. Sin embargo, en los vinos tintos la fuerte capacidad de las lías para adsorber materia colorante, hace que esta aplicación se reserve a crianzas de vinos muy estructurados y muy estables.

II.5.2.5.2.-Microoxigenación con adición de virutas o trozos de madera

La crianza del vino en bodega de roble se utiliza tradicionalmente en España desde hace años, pero supone unos costes elevados. Esto hace que se apueste por una tecnología más avanzada, que reduzca costes sin perder la calidad de los vinos. Entre estas prácticas está la adición de trozos de madera de diversos tamaños, tostados y procedencias, que combinada con la microoxigenación permitiría aportar los compuestos de la madera y simultáneamente realizar la lenta oxidación que se produce en la crianza en bodega de los vinos. De esta forma, el uso conjunto de la microoxigenación y la adición de tabloncillos, pequeñas astillas (chips) o incluso virutas permite cubrir dos aspectos: por un lado se logra estabilizar el color y suavizar la astringencia, y por otro se logra aportar al vino aromas y componentes de la madera (compuestos volátiles, taninos y sacáridos) que complementan sensorialmente al vino y le aportan complejidad. La combinación de ambas prácticas consigue emular en mayor grado el proceso de envejecimiento en bodegas de roble, implicando además un abaratamiento notable del proceso, debido al ahorro de bodegas, de tiempo y mano de obra al no ser necesario realizar trasiegos, evitándose también las mermas por evaporación.

La coexistencia en el mercado de vinos criados en bodega y de vinos tratados con trozos de madera es una realidad. Así la Comunidad Europea en el Reglamento (CE) N° 2165/2005 de 20 de Diciembre de 2005 autoriza la utilización de trozos de madera de roble en la elaboración de vinos, y en el Reglamento (CE) N° 1507/2006 se definen las normas para la utilización de trozos de madera en la elaboración de vinos y las condiciones de etiquetado de los mismos.

II.5.2.5.3.-Otras aplicaciones de la microoxigenación

Entre las nuevas aplicaciones que se le puede dar a la microoxigenación están:

- Eliminación de olores herbáceos y reducidos de vinos blancos
- Ayuda a la estabilidad proteica de los vinos blancos
- Aporte de oxígeno en vinos que se encuentran en barricas viejas que han perdido parte de su capacidad para microoxigenar (mediante el uso de *cliqueurs*).
- En combinación con taninos para aumentar la estructura en boca y la redondez en vinos tintos.

Por último, una alternativa interesante y de bajo coste es la combinación de la microoxigenación, la crianza sobre lías y el uso de chips, ya que el uso combinado de chips y lías permite suavizar los aportes de la madera (Zamora, 2002), favoreciendo la integración de los aromas de la madera con los aromas varietales y fermentativos, evitando los vinos "maderizados".

III. MATERIALES Y MÉTODOS

III.1.-ELABORACIÓN DE LOS VINOS Y TRATAMIENTO DE MICROOXIGENACIÓN

III.1.1.-Elaboración de los vinos y muestras analizadas

Se elaboraron vinos a partir de uvas de *Vitis vinifera* de las variedades Mencía (D.O. Bierzo), Tinta del País (D.O. Ribera del Duero), Tinta de Toro (D.O. Toro), Tempranillo (D.O. Rueda) y Tinto Fino (D.O. Cigales), durante tres vendimias consecutivas, 2002, 2003 y 2004.

Los vinos fueron elaborados en la Estación Enológica de Rueda (Valladolid), perteneciente al Instituto Tecnológico Agrario de Castilla y León. Se elaboraron siguiendo el proceso de vinificación tradicional en tinto (Figura 29).

Primero se hizo un seguimiento de la maduración de la baya con el fin de determinar su momento óptimo de vendimia. La recogida de la uva se realizó manualmente y su transporte a la bodega se efectuó en cajas de 20 Kg, elaborándose unos 5000 Kg de cada variedad, excepto de la variedad Tinta de Toro de la que se elaboraron unos 8000 Kg. A su llegada a bodega los racimos de uvas se despallaron para separar las bayas del raspón, se estrujaron, y los raspones se desecharon para evitar la presencia en el vino de taninos muy astringentes y otros compuestos con sabores herbáceos. La baya al pasar a través de la estrujadora se rompió ligeramente liberando parte del mosto.

Los hollejos, pepitas y pulpa se maceraron con el mosto en depósitos de acero inoxidable donde se llevó a cabo la fermentación alcohólica. La masa de vendimia fue adicionada de una pequeña cantidad de anhídrido sulfuroso (5g/hL de SO₂). La fermentación se realizó de forma espontánea por las levaduras de cada variedad que están esencialmente adheridas al hollejo. Se realizaron dos remontados diarios con el fin de romper el sombrero formado en la parte alta del depósito, favoreciendo así el contacto de la pasta con el mosto. El control de la fermentación se realizó mediante el seguimiento de la densidad, índice de polifenoles totales (IPT) y temperatura para que ésta no superase los 25°C.

El descube se llevó a cabo cuando se alcanzó el valor máximo de índice de polifenoles (IPT), con el fin de obtener la concentración de polifenoles más alta y la mayor estructura posible para obtener un vino con una composición fenólica adecuada para la crianza en bodega, garantizando así la estabilización del color.

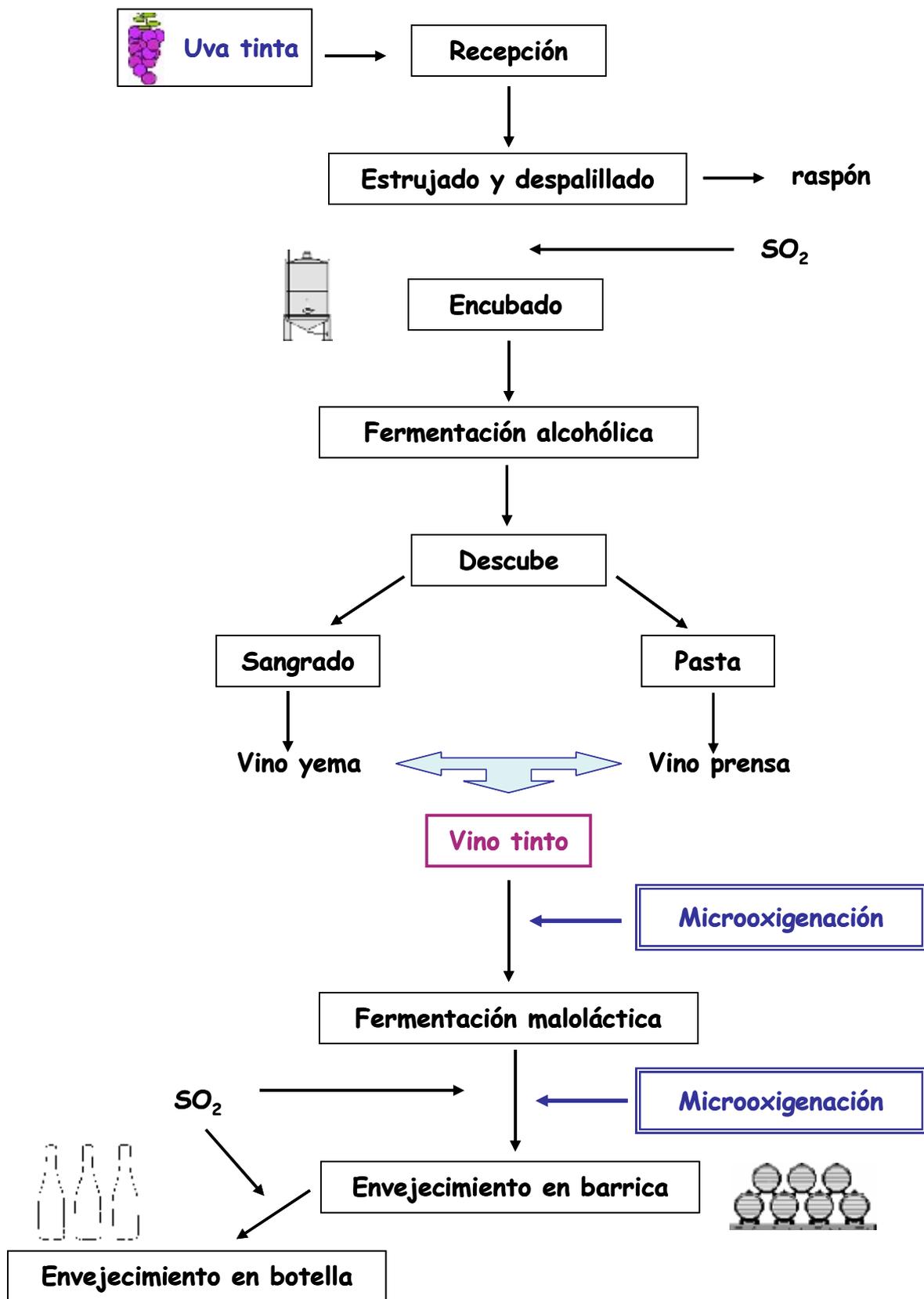


Figura 29. Proceso de elaboración tradicional en tinto

Una vez terminada la fermentación alcohólica, cuando se alcanzó entre 1 y 2 g/L de azúcares reductores, el vino fue trasegado dividiéndose en dos partes: una parte del vino se mantuvo en depósito sin ser microoxigenado y constituyendo lo que se ha llamado vino testigo (T) y la otra parte del vino fue introducido en tanques de 2000 L y 3 metros de altura para su microoxigenación (las dosis y tiempos aplicados se recogen en el apartado III.1.2), constituyendo el vino microoxigenado (MO).

Una vez finalizado el proceso de microoxigenación, tanto el vino testigo como el microoxigenado llevaron a cabo la fermentación maloláctica. Esta fermentación, al igual que la alcohólica, se llevó a cabo de forma espontánea. Una vez finalizada esta segunda fermentación, los vinos testigos permanecieron en depósito a temperatura de $\pm 15^{\circ}\text{C}$ hasta su entrada en barrica. Los vinos microoxigenados que lo necesitaban fueron nuevamente microoxigenados y los que no permanecieron en depósito a igual temperatura que los testigos hasta su entrada en barrica. La necesidad de una nueva microoxigenación se determinó por cata, evaluando si los vinos habían alcanzado el nivel de estructuración deseado (Tabla 1).

Los vinos de la vendimia del 2004 solamente fueron analizados durante las primeras etapas de la elaboración, es decir, antes de iniciar el tratamiento de microoxigenación, después de finalizar el tratamiento y al finalizar la fermentación maloláctica.

Todos los vinos fueron envejecidos en barricas de roble americano (*Quercus alba*) nuevas con un grado de tostado medio alto. Además, los vinos elaborados con la variedad Tinta de Toro se envejecieron en barricas de roble francés, centroeuropeo y español.

Los vinos fueron analizados antes de microoxigenación, al finalizar el tratamiento de microoxigenación y la fermentación maloláctica, a la entrada en barrica y, desde ese momento, periódicamente con una frecuencia de 2-3 meses durante el primer año de crianza, y cada seis meses tras su embotellado. Además, se analizaron los vinos tras dos años de permanencia en barrica.

III.1.2.-Tratamiento de Microoxigenación

Se optó por aplicar este tratamiento, en principio, entre la fermentación alcohólica y la maloláctica con el objetivo de estabilizar el color, disminuir la

astringencia de los vinos, reducir la presencia de aromas herbáceos y de reducción. Cuando esto no se consiguió en esta fase, se aplicó un tratamiento adicional post-maloláctica con dosis de oxígeno más bajas que las empleadas en la etapa post-alcohólica tal y como se indica en la Tabla 1.

Para la aplicación de la microoxigenación se usó un microoxigenador modular VisiO₂ de 5 cabezales, provisto de difusores (Figura 30) que se suspenden en los depósitos por mangueras de transferencia (Ø 4mm), permitiendo la formación de burbujas muy finas.

Los difusores usados estaban constituidos por una cerámica de tipo microporoso (membrana), comparable a los utilizados en microfiltración tangencial, protegida por un cuerpo de acero inoxidable.



Figura 30. Microoxigenador modular VisiO₂ y difusor de cerámica porosa.

La cantidad de oxígeno adicionada se fijó en función de las características del vino inicial. De esta forma mediante cata se evaluaron la presencia de olores herbáceos y a reducido, y la concentración tánica y su tipo (taninos verdes, duros, o secos), además se consideraron los valores analíticos de polifenoles totales, antocianos totales, catequinas y proantocianidinas. La temperatura se mantuvo a $15\pm 1^{\circ}\text{C}$ durante el tratamiento. Las dosis de oxígeno aplicadas a cada vino varietal se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Cantidad total de oxígeno [(mL/L)/días] añadida en los diferentes vinos

Variedad	Vendimia 2002			Vendimia 2003			Vendimia 2004		
	Antes FML	Después FML	Total	Antes FML	Después FML	Total	Antes FML	Después FML	Total
Mencia	28,0 / 18	4,2/14	32,2 / 32	30,5 / 23		30,5 / 23	43,3 / 19		43,3 / 19
Tinta del País	30,0 / 20	3,3/10	33,3 / 30	30,5 / 23	1,4/21	31,9 / 44	43,3 / 19		43,3 / 19
Tinta de Toro	23,4 / 20	2,7/8	26,1 / 28	26,7 / 20	2,1/31	28,8 / 51	42,0 / 19		42,0 / 19
Tempranillo	30,0 / 20	3,3/10	33,3 / 30	30,0 / 20	2,1/31	32,1 / 51	42,0 / 19		42,0 / 19
Tinto Fino				30,5 / 23	1,7/25	32,2 / 48	43,3 / 19		43,3 / 19

III.2.-ENVEJECIMIENTO DE LOS VINOS EN BARRICAS DE ROBLE Y BOTELLA

La crianza en barrica y la conservación en botella de los vinos se llevaron a cabo en la bodega de crianza de la Estación Enológica de Castilla y León (Figura 31).



Figura 31. Bodega de crianza de la Estación Enológica.

Las barricas de roble americano, francés y centroeuropeo empleadas para el envejecimiento de los vinos fueron adquiridas a la misma tonelería, mientras que las barricas de roble español fueron cedidas por las Dras. Cadahía y Fernández de Simón del CIFOR-INIA, y fueron fabricadas por una tonelería distinta. Las

características de los robles usados para la fabricación de las barricas fueron los siguientes:

Roble Americano

Especie: *Quercus alba*
Origen: EE UU (Kentucky, Missouri, Minnesota)
Grano: Medio
Forma de corte: Aserrado
Método de secado: Natural al aire libre
Tipo de tostado: Medio +

Roble Francés

Especie: *Quercus petraea*
Origen: Francia (Lorraine-Vosges)
Grano: Fino
Forma de corte: Hendido
Método de secado: Natural al aire libre
Tipo de tostado: Medio +

Roble Centroeuropeo

Especie: *Quercus petraea*
Origen: Polonia
Grano: Fino-medio
Forma de corte: Hendido
Método de secado: Natural al aire libre
Tipo de tostado: Medio +

Roble Español

Especie: *Quercus petraea*
Origen: Galicia (vendimia 2002) y Navarra (vendimia 2003)
Grano: Fino
Forma de corte: Hendido
Método de secado: Natural al aire libre
Tipo de tostado: Medio

El diseño experimental relativo a la crianza de los vinos estuvo condicionado esencialmente por las limitaciones económicas (financiación limitada) y por la logística de la bodega de crianza (espacio disponible, operatividad, etc.).

Por ello se optó por el siguiente modelo. Cada vino varietal microoxigenado o no, se envejeció en tres barricas, de forma que una de ellas (barrica pulmón) se usó para rellenar las otras dos, es decir, para cubrir mermas, así como para reponer el vino de las tomas de muestra, las cuales se hicieron siempre de las otras dos barricas. Las barricas pulmón, a su vez, se reponían con los respectivos vinos mantenidos en "bag in box".

Se optó por mezclar el vino de dos barricas, en lugar de analizar el vino de cada barrica por separado, por aproximación en la medida de lo posible a la situación real de las bodegas, en las que los vinos son mezclas de muchas barricas.

Por otra parte, y de forma excepcional respecto a los otros vinos varietales, los vinos testigos y microoxigenados de la variedad Tinta de Toro se envejecieron en barricas de diferentes orígenes geográficos: roble americano, francés, centroeuropeo y español, para estudiar la evolución de un mismo vino tinto en diferentes robles. El número de barricas de roble español disponible, limitó en algunos casos las experiencias, por ello sólo los vinos testigos de Tinta de Toro de la vendimia del 2002 fueron envejecidos en este tipo de roble.

La evolución de estos vinos se estudió con muestreos de periodicidad similar a la descrita para los otros vinos varietales.

III.3.-DETERMINACIONES ANALÍTICAS

El estudio de la influencia del tratamiento de microoxigenación se centró en los parámetros enológicos clásicos, la composición fenólica, la composición pormenorizada de antocianos y en los parámetros de evaluación del color de los vinos tintos elaborados.

III.3.1-Parámetros enológicos clásicos

Los parámetros determinados y los métodos analíticos empleados fueron los siguientes:

pH: método CEE (Reglamento nº 2676/90)

Acidez total:	método CEE (Reglamento nº 2676/90)
Anhídrido sulfuroso libre y total:	método iodométrico automatizado
Azúcar:	método enzimático (Novakit)
Grado alcohólico:	método CEE (Reglamento nº 2676/90)
Acidez volátil:	método enzimático (Chema-Italia)
Ácido málico:	método enzimático (Boehringer-Mannheim)
Ácido tartárico:	método colorimétrico
Potasio:	método CEE (Reglamento nº 2676/90)
Índice de polifenoles totales (IPT):	D.O. 280 nm en cubeta de 1 cm (vino diluido 1/100)

Dichos análisis fueron realizados por el laboratorio acreditado (Norma UNE-EN ISO/IEC 17025) de la Estación Enológica de Castilla y León.

III.3.2.-Composición fenólica

Se analizaron los grupos o familias fenólicas clásicas: polifenoles totales, antocianos totales, catequinas, proantocianidinas y antocianos poliméricos. Estas determinaciones se realizaron por duplicado empleando un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-1700 (China).

Los reactivos empleados son de la casa Panreac (Madrid) a no ser que se indique lo contrario.

III.3.2.1.-Polifenoles totales

Se siguió el método de Singleton y Rossi (1965) que se basa en la oxidación en medio básico de los grupos hidroxilos de los compuestos fenólicos por el reactivo de Folin-Ciocalteu (mezcla de los ácidos fosfowolfrámico y fosfomolibdico). Dicho reactivo se reduce, dando lugar a una mezcla de óxido de wolframio y óxido de molibdeno, que presenta una coloración azul característica con un máximo de absorción entre 725 y 760 nm.

Este complejo azul permite cuantificar los polifenoles totales, midiendo la absorbancia a 750 nm, ya que la intensidad de la coloración azul medida a esta longitud de onda es directamente proporcional al contenido fenólico.

• **Reactivos**

- Patrón de ácido gálico (Sigma–Aldrich; St. Louis, MO, USA)
- Reactivo de Folin-Ciocalteu.
- Solución de carbonato sódico anhidro, Na₂CO₃, 75 g/L.

• **Procedimiento**

En un matraz aforado de 25 mL se añaden sucesivamente 0,5 mL de vino diluido 1/10, 0,5 mL de reactivo de Folin-Ciocalteu y 10 mL de una solución de carbonato sódico anhidro de 75 g/L, enrasando finalmente con agua destilada. Al cabo de 1 hora se mide la absorbancia a 750 nm frente a un blanco preparado al mismo tiempo y de la misma forma, pero sustituyendo el vino por agua destilada.

• **Cuantificación**

La medida de absorbancia a 750 nm se interpola en una recta de calibrado para obtener la concentración de polifenoles totales expresada en mg/L de ácido gálico. Para obtener la recta se prepara una disolución de 500 mg/L de ácido gálico, a partir de la cual se obtienen disoluciones comprendidas entre 25 y 500 mg/L, a las que se les aplica el método anteriormente descrito, ajustando los resultados a una recta:

$$\text{Polifenoles totales (PT)} = (480,8 * \text{Abs}_{750 \text{ nm}}) - 0,0186$$

$$\text{Coeficiente de correlación: } r = 0,9995$$

III.3.2.2.-Antocianos totales

Se siguió el método descrito por Paronetto (1977), basado en la propiedad que tienen los antocianos de desplazar el equilibrio hacia la forma flavilio e intensificar su color según el pH del medio. La diferencia de absorbancia a 525 nm al desplazar el pH desde 3,5 a un pH inferior a 1, se toma como medida de la concentración de antocianos totales.

• **Reactivos**

- Patrón de malvidin-3-glucósido (Extrasynthèse; Lyon, Francia).
- Solución de ácido clorhídrico (HCl), 1N.
- Solución de fosfato disódico ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), 0,2 M.
- Solución de ácido cítrico, 0,1 M.
- Solución tampón fosfato-citrato pH 3,5.

• **Procedimiento**

En dos tubos de ensayo, se disponen respectivamente:

Tubo A (muestra): 1 mL de vino y 10 mL de HCl 1N.

Tubo B (blanco): 1 mL de vino y 10 mL de la solución tampón fosfato-citrato pH 3,5.

Se agitan y se mide inmediatamente la absorbancia a 525 nm de la muestra frente al blanco.

• **Cuantificación**

La medida de absorbancia a 525 nm se interpola en una recta de calibrado para obtener la concentración de antocianos expresada en mg/L de malvidin-3-glucósido. Para obtener la curva de calibrado, se prepara una solución de 500 mg/L del patrón de malvidin-3-glucósido y se realizan disoluciones comprendidas entre 25 y 300 mg/L, a las que se les aplica el método anteriormente descrito, ajustando los resultados a una recta.

$$\text{Antocianos totales (ANT)} = (374,5 * \text{Abs}_{525 \text{ nm}}) + 0,0029$$

$$\text{Coeficiente de correlación: } r = 0,9997$$

III.3.2.3.-Antocianos poliméricos

Este tipo de compuestos fueron determinados por el método descrito por Mazza et al. (1999) y se basa en la propiedad que tiene el anhídrido sulfuroso de

decolorar los antocianos uniéndose al catión flavilium. De manera, que la medida de la absorbancia a 520nm ($A_{520nm}^{SO_2}$) es debida a los pigmentos poliméricos, ya que los antocianos son decolorados y los pigmentos poliméricos permanecen intactos (Parley, 2001).

• **Reactivos**

- Solución de Acetaldehído 10%.
- Solución de Anhídrido sulfuroso (SO_2) al 5%.

• **Procedimiento**

Se ajusta el pH del vino a 3,6 y a continuación se filtra a través de un filtro Millipore Millex PVDF de 0,45 μ m. En un tubo de ensayo se colocan 2 mL del vino preparado al que se le añade 20 μ L de acetaldehído al 10%. La muestra se deja reposar 45 minutos a temperatura ambiente antes de medir la absorbancia a 520 nm (A^{acet}). Simultáneamente en otro tubo de ensayo se colocan otros 2 mL de vino preparado al que se le añade 260 μ L de SO_2 al 5%, y a continuación se mide la absorbancia a 520 nm (A^{SO_2}). Las cubetas usadas para las medidas fueron de 1 mm de espesor.

• **Cuantificación**

El porcentaje de antocianos poliméricos fue calculado como:

$$\% \text{ Antocianos poliméricos} = [A^{SO_2} / A^{acet}] * 100$$

III.3.2.4.-Catequinas

Se utilizó el método propuesto por Swain y Hillis (1959) que se fundamenta en la capacidad de condensación de las catequinas con compuestos carbonílicos en medio ácido. El reactivo empleado es la vainillina, aldehído relativamente estable a altas concentraciones de ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. El catión carbonio de la vainillina ataca a las posiciones electrofílicas C6 y C8 del anillo B de la catequina, dando lugar a una estructura cromófora de color rosa, con un máximo de absorción a 500 nm.

• **Reactivos**

- Patrón de (+)-catequina (Sigma-Aldrich; St. Louis, MO, USA).
- Solución de ácido clorhídrico (HCl), 70%.
- Solución de vainillina al 1 % en ácido clorhídrico al 70 %.

• **Procedimiento**

En dos tubos de ensayo, se disponen respectivamente:

Tubo A (muestra): 1 mL de vino, 2 mL de reactivo de vainillina y se lleva a 10 mL con HCl al 70 %.

Tubo B (blanco): 1 mL de vino y se lleva a 10 mL con HCl al 70 %.

Transcurridos 25 minutos, se mide la absorbancia a 500 nm de la muestra frente al blanco.

• **Cuantificación**

La medida de absorbancia a 500 nm se interpola en una recta de calibrado para obtener la concentración de catequinas expresada en mg/L de (+)-catequina. Para obtener la curva de calibrado, se prepara una solución patrón de 300 mg/L de (+)-catequina a partir de la cual se realizan disoluciones comprendidas entre 25 y 150 mg/L, a las que se les aplica el método anteriormente descrito, ajustando los resultados a una recta:

$$\text{Catequinas (CAT)} = (180,2 * \text{Abs}_{500 \text{ nm}}) - 0,0084$$

$$\text{Coeficiente de correlación: } r = 0,9996$$

III.3.2.5.-Proantocianidinas

Se siguió el procedimiento descrito por Ribéreau-Gayon y Stonestreet (1966), basado en la transformación de las proantocianidinas en antocianidinas por calentamiento en medio ácido.

• **Reactivos**

- Patrón de cloruro de cianidina (Extrasynthèse; Lyon, Francia).
- Reactivo clorhídrico: 0,15 g de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) se disuelven en una mezcla compuesta por 500 mL de n-butanol y 500 mL de ácido clorhídrico concentrado.

• **Procedimiento**

En un matraz redondo de 100 mL se introduce 1 mL de vino y 20 mL de reactivo clorhídrico. Se acopla un refrigerante de aire al matraz y se calienta en baño maría (90 °C) durante una hora. Transcurrido este tiempo, se enfría y el líquido se transfiere a un matraz de 25 mL, enrasándose con el reactivo clorhídrico. Se mide la absorbancia a 550 nm frente a un blanco preparado al mismo tiempo y de igual forma pero sin calentamiento.

• **Cuantificación**

La medida de absorbancia a 550 nm se interpola en una recta de calibrado para obtener la concentración de proantocianidinas expresada en mg/L de cloruro de cianidina. Para obtener la curva de calibrado, se prepara una solución patrón de 500 mg/L de cloruro de cianidina y se realizan disoluciones comprendidas entre 25 y 300 mg/L, a las que se les aplica el método anteriormente descrito pero sin calentamiento, ajustando los resultados a una recta:

$$\text{Proantocianidinas (PRO)} = (526,3 * \text{Abs}_{550 \text{ nm}}) - 0,0099$$

$$\text{Coeficiente de correlación: } r = 0,9996$$

III.3.3.-Análisis pormenorizado de compuestos antociánicos por cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC-DAD Y HPLC/MS)

III.3.3.1.-HPLC-DAD

El análisis pormenorizado de compuestos antociánicos se realizó empleando un sistema de cromatografía líquida de alta resolución Agilent Technologies LC Serie 1100, equipado con un inyector automático y un detector de fotodiodos

alineados (DAD), acoplados al programa HPCHEM de adquisición y tratamiento de datos.

El vino filtrado a través de un filtro de 0,45 μm se inyecta directamente en el equipo. La separación se llevó a cabo con una columna de fase inversa Spherisorb C₁₈ [150 mm x 4,6 mm (diámetro interno); tamaño de partícula: 5 μm] a temperatura ambiente y protegida con una pre-columna del mismo material que la columna. El método, puesto a punto se basó en el descrito por Pérez-Magariño y González-Sanjosé (2004b), optimizando las condiciones cromatográficas. Se aplicó un gradiente compuesto por agua/ácido fórmico (90:10, v/v) (eluyente A) y agua/metanol/ácido fórmico, (40:50:10) (eluyente B) con un flujo de 0,7 mL/min, según el siguiente programa: de 30 a 75 % B, de 0 a 23 min; de 75 a 100 % B, de los 23 a 28 min; seguido del lavado con metanol del minuto 28 al 35 y recuperación de las condiciones iniciales. La detección de los compuestos antociánicos se realizó a través de un barrido entre 260 y 600 nm, y los antocianos fueron cuantificados usando un patrón externo (malvidin-3-glucósido). El área de pico a 530 nm fue convertido en mg/L equivalente de malvidin-3-glucósido usando la curva preparada con diferentes concentraciones de malvidin-3-glucósido. Para obtener la curva de calibrado, se prepara una solución patrón de 500 mg/L de malvidín-3-glucósido y se realizan disoluciones comprendidas entre 0,5 y 500 mg/L, ajustando los resultados a una recta.

$$\text{Malvidin-3-glucósido} = 2,54 \times 10^{-7} * \text{Área}_{530\text{nm}}$$

$$\text{Coeficiente de correlación: } r = 0,9999$$

III.3.3.2.-HPLC/MS

Así mismo, se empleó también un sistema de cromatografía líquida Agilent Technologies LC Serie 1100 equipado con un detector de fotodiodos alineados (DAD) y un espectrómetro de masas cuadrupolar con el fin de identificar claramente los distintos compuestos antociánicos. La separación cromatográfica y las condiciones del DAD fueron las anteriormente descritas. Los parámetros del detector de masas utilizados fueron los establecidos por Revilla et al. (1999), permitiendo identificar 24 compuestos (Tabla 2).

La identificación de los compuestos se realizó en base a la masa del ión molecular y a la información bibliográfica de otros trabajos (Revilla et al., 1999;

Atanasova et al., 2002; Vivar-Quintana et al., 2002; Alcalde-Eon et al., 2004; Monagas, 2004; Cano-López et al., 2006), ya que además no se dispone de patrones comerciales de la mayor parte de los compuestos antociánicos.

Tabla 2. Datos usados para la identificación de los antocianos.

	Antociano	tr (min)	λ_{máx}	* [M]⁺ (m/z)
1	Peonidin-3-glucósido-(epi)catequina	5,8	532	751
2	Malvidin-3-glucósido-(epi)catequina	6,6	532	781 (331)
3	Delfinidin-3-glucósido	7,9	524	465 (303)
4	Delfinidin-3-glucósido piruvato	8,2	506	533 (465, 371)
5	Cianidin-3-glucósido	9,3	520	449 (287)
6	Petunidin-3-glucósido	10,2	526	479 (317)
7	Petunidin-3-glucósido piruvato	11,2	507	547 (479, 385)
8	Peonidin-3-glucósido	12,2	518	463 (301)
9	Malvidin-3-glucósido	12,5	532	493 (331)
10	Malvidin-3-glucósido piruvato (Vitisina A)	15,7	518	561 (493, 331)
11	Vitisina B	18,2	516	517 (355)
12	Delfinidin-3-(6-acetil)-glucósido	19,1	528	507 (465, 303)
13	Malvidin-3-glucósido-etil-(epi)catequina	23,2	536	809
14	Cianidin-3-(6-acetil)-glucósido	24,0	528	491 (449, 287)
15	Malvidin-3-glucósido-etil-(epi)catequina	24,9	536	809
16	Petunidin-3-(6-acetil)-glucósido	25,9	530	521 (479, 317)
17	Peonidin-3-(6-acetil)-glucósido	28,8	522	505 (463, 301)
18	Malvidin-3-(6-acetil)-glucósido	29,0	532	535 (331)
19	Delfinidin-3-(6-p-cumaril)-glucósido	30,2	536	611 (303)
20	Malvidin-3-(6-cafeil)-glucósido	31,0	534	655 (493, 331)
21	Cianidin-3-(6-p-cumaril)-glucósido	32,0	528	595 (287)
22	Petunidin-3-(6-p-cumaril)-glucósido	32,4	534	625 (317)
23	Malvidin-3-(6-p-cumaril)-glucósido	33,4	534	639 (331)
24	Malvidin-3-glucósido-vinilfenol	36,6	508	609

* Datos de acuerdo a Revilla et al. (1999), Atanasova et al. (2002), Vivar-Quintana et al. (2002), Alcalde-Eon et al. (2004), Monagas (2004).

En general, los perfiles antociánicos encontrados fueron muy similares en las cinco variedades de uvas estudiadas en ambas vendimias. Además, tampoco se encontraron diferencias cualitativas importantes entre los vinos testigos y sus correspondientes vinos microoxigenados. Como ejemplo, en la Figura 32, se recoge el cromatograma obtenido al final de la fermentación maloláctica del vino de la variedad Mencía elaborado en la vendimia del 2002. Los compuestos a los que corresponden los números sobre los picos aparecen recogidos en la Tabla 2.

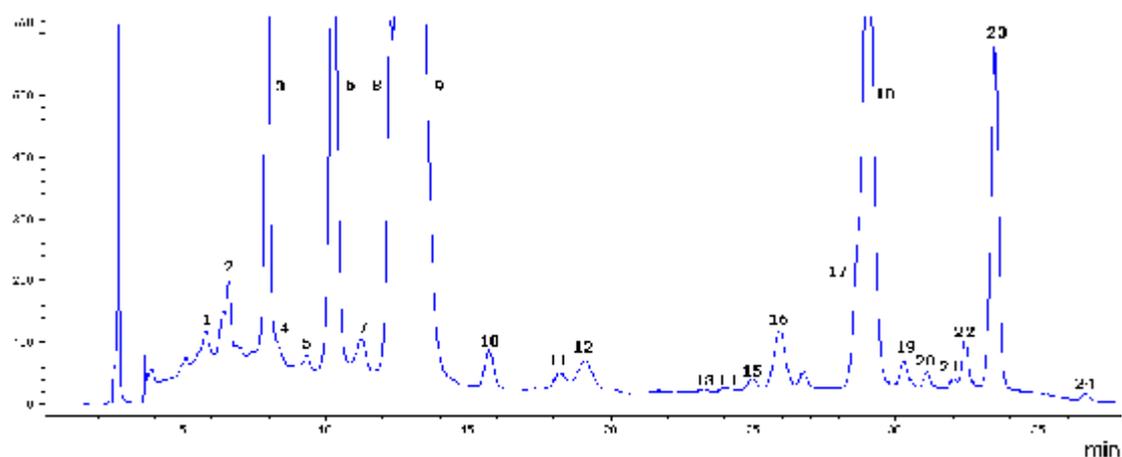


Figura 32. Cromatograma típico de la fracción antocianica del vino microoxigenado elaborado con la variedad Mencia en la vendimia del 2002.

III.3.4.-Color

Los métodos analíticos usados para determinar el color de los vinos se fundamentan en el diferente comportamiento de los vinos frente a las longitudes de onda que componen el espectro visible. La determinación del color de los vinos se llevó a cabo empleando los parámetros de Glories (1984) y el método CIE (1986).

III.3.4.1.-Índices colorimétricos

Los análisis colorimétricos de control y evaluación de los vinos tintos en bodega se han realizado tradicionalmente usando los parámetros clásicos de Sudraud (1958) y Glories (1984). Ambos métodos se basan en los máximos de absorbancias de los vinos a lo largo del espectro visible y permiten el cálculo de diversos índices colorimétricos: intensidad colorante (IC) (Glories), que se obtiene a partir de mediciones de absorbancias a las longitudes de onda, 420, 520 y 620 nm, y resulta de la suma de las mismas. El índice de Sudraud define la tonalidad (T_o) como la relación entre las absorbancias a 420/520 nm. Además, se calcularon los porcentajes de rojo, porcentaje de amarillo y porcentaje de azul (Tabla 3). Todos estos parámetros resultan fáciles de calcular e interpretar y son los más frecuentemente empleados en bodega (Negueruela et al., 1995b; Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2002c; Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2003b).

Las medidas espectrofotométricas se realizaron con el espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-170 (China), y con los vinos previamente centrifugados y en cubetas de cuarzo de 1 mm de paso óptico, por lo que el valor de intensidad colorante se multiplicó por 10.

Tabla 3. Fórmulas para el cálculo de los índices colorimétricos según Sudraud (1958) y Glories (1984)

Índice	Fórmula
Intensidad Colorante (IC)	$IC = (Abs_{420} + Abs_{520} + Abs_{620})$
% Amarillo	$\% Am = (Abs_{420}/IC) \times 100$
% Rojo	$\% Rj = (Abs_{520}/ IC) \times 100$
% Azul	$\% Az =(Abs_{620}/IC) \times 100$
Tonalidad (To)	$To = Abs_{420}/ Abs_{520}$

Estos métodos son aún utilizados por recomendación de la O.I.V. Sin embargo, son índices de color que no ofrecen una clara expresión de lo que es el color como sensación. Por ello, se utilizó al mismo tiempo otro método analítico, el método CIE (1986), método oficial para determinar el color, y que utiliza todo el espectro visible.

III.3.4.2.-Método CIE

El método CIE (1986), actualmente recomendado para determinar el color de muestras transparentes como el vino, requiere la medida del espectro de transmitancia cada 5-10 nm entre 380 y 780 nm. Para la evaluación de estas medidas la CIE recomienda el uso del observador estándar 10° (1964) y el iluminante D65 (1967). A partir de los valores de transmitancia se calculan los valores triestímulos CIE (X, Y, Z) usando distintas ecuaciones matemáticas. Posteriormente, los valores triestímulos CIE se emplean para la representación de las coordenadas colorimétricas rectangulares de acuerdo al espacio CIELab (1976): L*, a* y b*.

La coordenada a^* está relacionada con el color rojo si $a^* > 0$, y con el color verde si $a^* < 0$. De igual forma, la coordenada b^* está relacionada con el color amarillo si $b^* > 0$, y con el color azul si $b^* < 0$. L^* es la luminosidad (proporción de luz reflejada) de un objeto coloreado juzgado en función de la luminosidad de los controles $L^* = 100$, blanco y $L^* = 0$, negro (Figura 33).

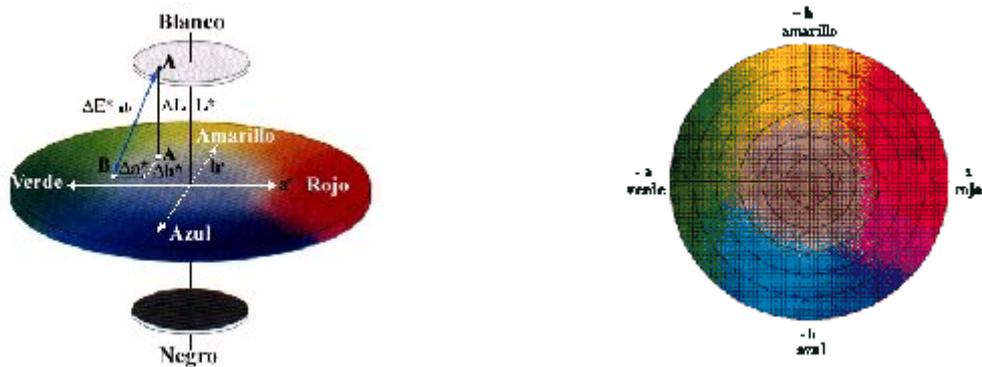


Figura 33. Coordenadas cromáticas L^* , a^* y b^* y diferencias de color (ΔE^*) del espacio CIELab.

Las coordenadas CIELab permiten una definición mucho más precisa del color que la establecida por los parámetros de Glories, y más cercana a la percepción real del observador. Actualmente resulta el método más preciso de medición del color y el más útil para caracterizar y diferenciar vinos (Gonnet, 1998, Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2001; Ribéreau-Gayon et al., 2003a; Zamora, 2003). Además de obtenerse una medida más objetiva del color del vino, otra de las ventajas del sistema CIELab radica en la posibilidad de calcular, a partir de los parámetros L^* , a^* , b^* , la llamada Diferencia de Color CIELab (ΔE^*), que cuantifica numéricamente la diferencia de percepción de color para el ojo humano, entre dos muestras de vino. Por tanto, si se consideran las coordenadas rectangulares L^* , a^* , b^* , la diferencia de color entre dos muestras viene dada por la fórmula (Negueruela et al., 1995a):

$$\Delta E^*_{a,b} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

Esta diferencia se mide en unidades CIELab. Teóricamente el ojo humano es capaz de diferenciar dos colores cuando $\Delta E^* > 1$. Sin embargo, cuando un catador observa un vino a través de una copa, aun en condiciones normalizadas, la

capacidad de discriminar dos colores disminuye (Negueruela et al., 1995a; Gonnet, 1998). Así, un estudio con observadores entrenados reveló que la mínima diferencia de color discernible entre dos muestras de vino tinto percibidas a través de un catavino normalizado fue entorno a 3 unidades CIELab, la tolerancia aceptable por el ojo humano (Martínez et al., 2001).

En este trabajo se empleó el método descrito por Pérez-Caballero et al. (2003) que es una simplificación del método CIE (1986) descrito anteriormente. Este método se ha propuesto como método de referencia de la OIV (Negueruela et al., 2001), ya que el método de referencia actual (OIV, 1990) no tiene en cuenta las nuevas condiciones recomendadas por la CIE (1986) y también reconocidas por la OIV en los últimos años (OIV, 1994). Para utilizar este método, es necesario un programa para Windows® que permite hacer los cálculos a partir de las absorbancias medidas en las longitudes de onda 420, 540, 570 y 630 nm en cualquier espesor de cubeta, aunque los cálculos están referidos a 2 mm de espesor de cubeta para vinos tintos y rosados y a 10 mm de espesor de cubeta para vinos blancos y brandis. Este programa se identifica con las siglas MSCV® (método simplificado para el color de vinos) (Ayala et al., 2001) y está accesible en la página web <http://www.unizar.es/negueruela/MSCVes.zip>. Las medidas se realizaron con el espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-1700.

Además, a partir de las coordenadas rectangulares es posible calcular otros parámetros, C^* y h^* , que junto con L^* , constituyen las denominadas coordenadas cilíndricas del espacio CIELCh:

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

$$h^* = \arctg (b^*/a^*)$$

Las coordenadas cilíndricas C^* y h^* están cualitativamente relacionadas con los atributos psicosensores del color:

- C^* (croma) es la cromaticidad de un objeto coloreado en función del blanco.
- h^* (tonalidad) es el atributo de apariencia por el cual un color se identifica de acuerdo a su semejanza con el rojo, amarillo, verde, o azul, o a una combinación de dos de estos colores.

III.4.-ANÁLISIS SENSORIAL

La evaluación organoléptica de los vinos tras el tratamiento de microoxigenación y a lo largo del proceso de crianza en barrica y evolución en botella se consideró un aspecto importante como complemento y apoyo al estudio físico-químico realizado de forma paralela de los vinos en la consecución de los objetivos establecidos.

El análisis sensorial fue realizado por un panel de cata cualificado en el que participaron 10 expertos, entre los que se encontraban jueces especializados pertenecientes a comités de cata de los Consejos Reguladores de Castilla y León, enólogos de diferentes bodegas de la región y personal de la Estación Enológica de Rueda. En cada sesión de cata, al menos 7 de los 10 catadores realizaron las evaluaciones de las muestras.

Durante varias sesiones, los jueces trabajaron para unificar criterios de terminología y de uso de escalas, estableciéndose para el desarrollo de las pruebas descriptivas el uso de escalas estructuradas confeccionadas especialmente para este caso (Figura 34). Así mismo, fueron entrenados en sesiones especiales en la detección de cuatro tipos diferentes de taninos. Estas sesiones fueron dirigidas inicialmente por Iñaki Kamio (asesor vitivinícola de AZ3 oeno S.L) y Maurice Chassin del Instituto de Degustación de Tours (Francia).

De todos los parámetros evaluados en el análisis sensorial únicamente estaban relacionados con este estudio los correspondientes a las características cromáticas y a la sensación bucal. Por lo que al comentar los resultados obtenidos de este análisis sólo se hará referencia a estos parámetros.

Por otra parte, se señala que sólo se consideraron los resultados correspondientes a los momentos más interesantes para la calidad del vino comercial: entrada en barrica (listo para comercializarse como joven) y el de doce meses de barrica (destinado para vino de crianza o reserva).

III. 5.-ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para responder a los objetivos planteados se procedió a la correspondiente evaluación matemática y análisis estadístico de los resultados obtenidos, tanto de los análisis físico-químicos como del sensorial, de los vinos en los diferentes momentos de la elaboración y crianza indicados. Para ello se aplicó el análisis de

varianza (ANOVA) para determinar la existencia o no del efecto del tratamiento de microoxigenación y del efecto origen geográfico del roble, en su caso. La existencia de diferencias estadísticamente significativas se determinó mediante el test de Fisher denominado LSD (Least Significant Difference) para un nivel de significación $\alpha=0,05$.

VISUAL	0	1	2	3	4	5	6
Intensidad Color							
Azul-violetas							
Rojos (granates)							
Teja							
OLFATIVO							
	0	1	2	3	4	5	6
Intensidad olfativa.							
Herbáceo (verde)							
Vegetal (col)							
Fruta							
Madera							
Sulfhídrico							
Etanal							
Sucio (moho)							
Oxidado							
Reducido							
EN BOCA							
	0	1	2	3	4	5	6
Grasa							
Acidez							
Astringencia							
Taninos verdes							
Taninos duros							
Taninos redondos							
Taninos secos							
Equilibrio							
Observaciones:							
Valoración Global: Rodee con un círculo su valoración							
0=Muy Malo; 1= Malo; 2= Regular; 3 = Correcto;							
4= Bueno; 5= Muy Bueno; 6= Excelente							

Figura 34. Ficha de cata elaborada para la evaluación de las muestras de vino objeto de estudio.

Con el objetivo de obtener información resumida y sintetizada del gran conjunto de variables estudiadas y comprender mejor el efecto del tratamiento de microoxigenación y la influencia del origen del roble usado en el envejecimiento sobre los vinos tintos, se usaron técnicas estadísticas multivariantes. Las dos técnicas usadas en este trabajo fueron el análisis factorial y el análisis discriminante.

El objetivo del análisis factorial es explicar el número de variables medidas mediante un número más reducido de factores hipotéticos que ayude a la interpretación de los datos. Este análisis se llevó a cabo eligiendo el método de componentes principales (CP ó PC en inglés) el cual determina nuevas variables, los factores o componentes principales, que son combinaciones lineales de las variables iniciales, que están correlacionadas, en otras que serán combinaciones lineales de las iniciales (factores o componentes principales), y que a diferencia de las iniciales, no estarán correlacionadas entre sí. Para asegurar este hecho, los factores finales fueron obtenidos usando la rotación Varimax, que minimiza los errores y busca la combinación de factores ortogonales entre sí, que explique la máxima variabilidad de los datos.

Sin ningún tipo de restricción el análisis proporciona tantos factores como variables iniciales. Por ello, habitualmente se establece algún criterio de selección de factores para así obtener un número reducido de nuevas variables. De las diversas opciones habituales en los trabajos experimentales, en este trabajo se optó por aplicar como criterio de selección de factores "tomar los factores con un valor propio o "eigenvalue" mayor que uno", ya que un valor propio menor que uno indica que la cantidad de información recogida por este factor es poco significativa.

Para evitar asignar un mayor peso a las variables con un mayor valor absoluto es necesario eliminar el efecto de las unidades de medida y obligar a que todas las variables participen por igual en la definición de las componentes. Esto se consigue igualando las varianzas de todas las variables, es decir, estandarizando los datos. Por otra parte, y por razones similares, es conveniente eliminar o no introducir en el análisis variables dependientes, transformaciones matemáticas directas de otras ya consideradas.

El objetivo del análisis discriminante lineal es encontrar las funciones discriminantes, combinación lineal de las variables iniciales, con mayor poder

discriminatorio entre los grupos establecidos, y proporciona tantas funciones como grupos menos uno.

En este estudio se aplicó para determinar las variables que permitían diferenciar los vinos que habían sido microoxigenados de aquellos que no lo habían sido, y para clasificar o diferenciar los vinos en función del origen del roble en que habían sido envejecidos.

El análisis discriminante se realizó por pasos eligiendo el estadístico F como criterio de selección de las variables. En este modo operativo, en cada paso se selecciona la variable con mayor poder discriminatorio de los grupos. La selección de variables se para cuando ya no existen variables con un poder discriminatorio superior al límite impuesto, valor de F elegido. En este caso se trabajó con un valor de F de 4.

Todos los análisis estadísticos se llevaron a cabo usando el paquete estadístico Statgraphics Plus 4.0 (1999 Manugistics, Inc, USA).

IV. RESULTADOS

Atendiendo a los objetivos planteados los resultados obtenidos se presentarán en tres grandes bloques:

Una primera parte en la que se presentan los resultados relativos a los parámetros enológicos clásicos, la composición fenólica y los parámetros del color hasta el final de la fermentación maloláctica de los vinos varietales jóvenes en las tres vendimias. Una segunda parte compuesta por el estudio de los mismos parámetros durante su evolución en barrica y botella, y por último una tercera que abarca el estudio del efecto de la microoxigenación sobre un vino elaborado con la variedad Tinta de Toro y su evolución durante 24 meses de envejecimiento en barrica de distinta procedencia geográfica (roble americano, francés, centroeuropeo y español), y su posterior evolución en botella. Estas dos últimas partes únicamente se estudiaron en los vinos elaborados en la vendimia de 2002 y 2003.

Por último, el estudio finalizará con la exposición de los resultados relativos al análisis multivariante de los vinos y al análisis sensorial de los mismos.

IV.1.-EFECTO DE LA MICROOXIGENACIÓN SOBRE LOS PARÁMETROS ENOLÓGICOS CLÁSICOS, COMPOSICIÓN FENÓLICA Y COLOR DE LOS VINOS JÓVENES

Este capítulo recoge los resultados extraídos del estudio de la influencia del tratamiento de microoxigenación sobre los parámetros enológicos clásicos, la composición fenólica y el color de los vinos elaborados con distintas variedades de Castilla y León durante tres vendimias consecutivas estudiadas (2002, 2003 y 2004). Se presentan los resultados de los vinos elaborados con cada una de las cinco variedades hasta finalizar la fermentación maloláctica, es decir, los que se podrían considerar vinos jóvenes aunque no hayan pasado por la etapa de estabilización y clarificación.

Así se mostrarán los datos de los vinos iniciales (T0, tras finalizar la fermentación alcohólica), y los resultados obtenidos tras finalizar el tratamiento de microoxigenación (Fin MO) y tras la fermentación maloláctica de los vinos (Fin FML).

En la vendimia de 2002 se estudió el efecto de la microoxigenación en los vinos de las variedades Mencía, Tinta del País, Tempranillo y Tinta de Toro. En las vendimias de 2003 y 2004 se introdujo otra variedad en el estudio, la Tinto Fino.

El tratamiento de microoxigenación global aplicado en las vendimias 2002 y 2003 fue muy similar en cuanto a la cantidad de oxígeno suministrada (Tabla 1), sin embargo los tiempos de tratamiento fueron bastante distintos. En los vinos de ambas vendimias fue necesario aplicar la microoxigenación después de la fermentación maloláctica, ya que en algunos casos la fermentación maloláctica comenzó de forma espontánea, tuviéndose que suspender la microoxigenación antes de tiempo, y por tanto no se pudo completar la fase de estructuración en los vinos con el tratamiento de microoxigenación post-fermentación alcohólica.

Es importante señalar que la aplicación de la microoxigenación tras la fermentación maloláctica debe ser mucho más controlada que antes, por tanto las dosis son muchos menores y los tiempos de aplicación pueden prolongarse como ocurrió en la vendimia del 2003. Todo ello depende de la respuesta del vino, condicionada por su composición.

Los vinos de la vendimia del 2004 recibieron un tratamiento de microoxigenación más intenso, con dosis mayores y tiempos menores que los de las vendimias anteriores. Se optó por estas condiciones porque tras la experiencia de los años anteriores se quería conseguir la estabilización y estructuración final deseada antes de la fermentación maloláctica.

IV.1.1.-PARÁMETROS ENOLÓGICOS CLÁSICOS DEL VINO

El estudio de los parámetros enológicos clásicos del vino está constituido principalmente por los parámetros: pH, acidez total (A.Total), sulfuroso libre (SO₂L), sulfuroso total (SO₂T), azúcares reductores, grado alcohólico (Grado alc), acidez volátil (AV), ácido málico, ácido tartárico y potasio.

Los datos obtenidos para los parámetros clásicos del vino hasta el final de la fermentación maloláctica de las tres vendimias estudiadas se muestran en las Tablas 4, 5 y 6, respectivamente, no encontrándose en general diferencias significativas entre el vino testigo y microoxigenado de las distintas variedades estudiadas en las tres vendimias. Los valores mostrados en color rojo corresponden a los puntos en los que se encontró diferencias significativas entre estos vinos.

La evolución de dichos parámetros fue la esperada en todos los vinos. Así el pH de los vinos testigos y microoxigenados aumentó después de la fermentación

maloláctica acompañado del consiguiente descenso de la acidez total, no encontrándose diferencias significativas entre el vino testigo y microoxigenado en la mayoría de los casos. Estos resultados están de acuerdo con lo observado por Castellari et al. (1998), Amati et al. (2000), Cabanillas et al. (2001) e Iniesta y Ramírez (2005). Por tanto, el pH y la acidez total del vino no se vieron afectados significativamente por el aporte de oxígeno.

Sin embargo, se encontraron diferencias en estos dos parámetros entre el vino testigo y microoxigenado de la variedad Tinta del País en la vendimia de 2003 al final de la fermentación maloláctica, presentando el vino testigo el mayor valor de pH y el microoxigenado el mayor valor de acidez total, comportamiento similar a lo encontrado por Cano-López et al. (2006). Este aumento de la acidez total no es atribuible a una mayor acidez volátil, ya que se observó el efecto contrario.

En general, tampoco hay diferencias significativas en cuanto al nivel de SO₂ libre y total en los vinos, como también han puesto de manifiesto otros autores (Amati et al., 2000; Castellari et al., 2000; Cabanillas et al., 2001; Pino et al., 2004). Sin embargo, se encontraron algunas diferencias después del tratamiento de microoxigenación en ambos parámetros en alguno de los vinos elaborados a lo largo de las tres vendimias, diferencias que en algunos casos se mantienen incluso hasta el final de la fermentación maloláctica, presentando los vinos microoxigenados niveles significativamente inferiores de SO₂ libre y total al vino testigo. Por tanto, se detectó cierta influencia del aporte de oxígeno sobre el contenido de SO₂, el cual puede estar relacionado con la presencia de oxígeno disuelto en el vino, aunque en la mayoría de los casos las diferencias desaparecieron al final de la fermentación maloláctica.

La acidez volátil como también era de esperar aumentó después de la fermentación maloláctica en todos los vinos, aunque en la mayoría de los casos no se encontraron diferencias significativas entre los vinos testigo y microoxigenado por efecto de la microoxigenación, resultados que concuerdan con los encontrados en anteriores trabajos (Cabanillas et al., 2001; Pino et al., 2004; Iniesta y Ramírez, 2005; Cano-López et al., 2006). En aquellos casos en los que se encontraron diferencias significativas al final de la fermentación maloláctica, principalmente en los vinos de la vendimia de 2003 y 2004, el mayor valor de acidez volátil lo presentaron los vinos testigos. Por tanto se considera que el aporte de oxígeno no alteró negativamente la calidad del vino.

Tabla 4. Parámetros enológicos clásicos de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las distintas variedades elaboradas en la vendimia de 2002. Todos los datos están expresados como la media de dos réplicas ± la incertidumbre del método. Valores marcados en rojo indican diferencias estadísticamente significativas entre el vino testigo y el vino microoxigenado.

VENDIMIA 2002		pH	A. Total	SO2 L	SO2 T	Azúcar	Grado alc	A.V.	Málico	Tartárico	Potasio	
Mencia	TO	3,70 ± 0,04	5,9 ± 0,2	35 ± 4	71 ± 7	1,3 ± 0,20	13,9 ± 0,14	0,20 ± 0,06	1,2 ± 0,1	1,6 ± 0,4	1590 ± 70	
	Fin MO	T	3,53 ± 0,04	5,8 ± 0,2	31 ± 4	73 ± 7	1,2 ± 0,20	13,8 ± 0,14	0,25 ± 0,06	1,0 ± 0,1	1,9 ± 0,4	1580 ± 70
		MO	3,52 ± 0,04	5,8 ± 0,2	31 ± 4	67 ± 7	1,2 ± 0,20	13,9 ± 0,14	0,25 ± 0,06	1,3 ± 0,2	1,7 ± 0,4	1580 ± 70
	Fin FML	T	3,57 ± 0,04	5,0 ± 0,2	29 ± 4	68 ± 7	1,3 ± 0,20	13,7 ± 0,14	0,28 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,7 ± 0,4	1525 ± 70
		MO	3,58 ± 0,04	4,9 ± 0,1	29 ± 4	64 ± 7	1,2 ± 0,20	13,8 ± 0,14	0,30 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,7 ± 0,4	1425 ± 70
	Tinta del País	TO	3,80 ± 0,04	6,1 ± 0,2	31 ± 4	68 ± 7	1,2 ± 0,20	13,4 ± 0,14	0,24 ± 0,06	4,1 ± 0,5	1,5 ± 0,4	1690 ± 70
Fin MO		T	3,70 ± 0,04	5,8 ± 0,2	31 ± 4	67 ± 7	1,3 ± 0,20	13,0 ± 0,14	0,25 ± 0,06	4,0 ± 0,5	1,9 ± 0,4	1610 ± 70
		MO	3,75 ± 0,04	5,3 ± 0,2	27 ± 4	58 ± 7	1,3 ± 0,20	13,1 ± 0,14	0,27 ± 0,06	2,8 ± 0,3	2,0 ± 0,4	1705 ± 70
Fin FML		T	3,86 ± 0,04	4,2 ± 0,1	32 ± 4	66 ± 7	1,2 ± 0,20	13,1 ± 0,14	0,31 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,9 ± 0,4	1650 ± 70
		MO	3,94 ± 0,04	4,3 ± 0,1	21 ± 4	56 ± 7	1,2 ± 0,20	13,0 ± 0,14	0,31 ± 0,06	0,1 ± 0,01	2,1 ± 0,4	1690 ± 70
Tinta de Toro		TO	3,63 ± 0,04	6,6 ± 0,2	30 ± 4	80 ± 7	1,5 ± 0,20	13,7 ± 0,14	0,26 ± 0,06	3,6 ± 0,4	1,9 ± 0,4	1540 ± 70
	Fin MO	T	3,57 ± 0,04	6,4 ± 0,2	30 ± 4	71 ± 7	1,2 ± 0,20	13,6 ± 0,14	0,30 ± 0,06	3,7 ± 0,4	1,9 ± 0,4	1500 ± 70
		MO	3,53 ± 0,04	6,4 ± 0,2	30 ± 4	68 ± 7	1,2 ± 0,20	13,6 ± 0,14	0,27 ± 0,06	3,5 ± 0,4	2,0 ± 0,4	1565 ± 70
	Fin FML	T	3,72 ± 0,04	4,8 ± 0,1	29 ± 4	69 ± 7	1,2 ± 0,20	13,4 ± 0,14	0,41 ± 0,06	0,1 ± 0,01	2,1 ± 0,4	1545 ± 70
		MO	3,71 ± 0,04	4,8 ± 0,1	29 ± 4	65 ± 7	1,2 ± 0,20	13,7 ± 0,14	0,33 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,8 ± 0,4	1460 ± 70
	Tempranillo	TO	3,67 ± 0,04	6,3 ± 0,2	27 ± 4	63 ± 7	1,2 ± 0,20	14,0 ± 0,14	0,27 ± 0,06	3,7 ± 0,4	1,6 ± 0,4	1460 ± 70
Fin MO		T	3,59 ± 0,04	6,2 ± 0,2	32 ± 4	65 ± 7	1,2 ± 0,20	13,6 ± 0,14	0,27 ± 0,06	3,6 ± 0,4	1,8 ± 0,4	1540 ± 70
		MO	3,59 ± 0,04	6,1 ± 0,2	26 ± 4	53 ± 7	1,2 ± 0,20	13,7 ± 0,14	0,28 ± 0,06	3,5 ± 0,4	1,8 ± 0,4	1555 ± 70
Fin FML		T	3,73 ± 0,04	4,2 ± 0,1	28 ± 4	57 ± 7	1,2 ± 0,20	13,9 ± 0,14	0,40 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,7 ± 0,4	1480 ± 70
		MO	3,78 ± 0,04	4,3 ± 0,1	28 ± 4	53 ± 7	1,2 ± 0,20	13,8 ± 0,14	0,39 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,8 ± 0,4	1505 ± 70

Tabla 5. Parámetros enológicos clásicos de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las distintas variedades elaboradas en la vendimia de 2003. Todos los datos están expresados como la media de dos réplicas \pm la incertidumbre del método. Valores marcados en rojo indican diferencias estadísticamente significativas entre el vino testigo y el vino microoxigenado.

VENDIMIA 2003		pH	A. Total	SO2 L	SO2 T	Ázúcar	Grado alc	A. V.	Málico	Tartárico	Potasio
Mencia	T0	3,50 \pm 0,04	6,3 \pm 0,2	32 \pm 4	81 \pm 7	1,5 \pm 0,20	15,6 \pm 0,14	0,43 \pm 0,06	2,1 \pm 0,3	1,7 \pm 0,4	1425 \pm 70
	Fin MO	3,52 \pm 0,04	6,1 \pm 0,2	37 \pm 4	102 \pm 7	1,5 \pm 0,20	15,6 \pm 0,14	0,40 \pm 0,06	1,8 \pm 0,2	1,3 \pm 0,4	1445 \pm 70
	MO	3,53 \pm 0,04	6,1 \pm 0,2	29 \pm 4	83 \pm 7	1,4 \pm 0,20	15,5 \pm 0,14	0,38 \pm 0,06	1,8 \pm 0,2	1,3 \pm 0,4	1485 \pm 70
	T	3,59 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	24 \pm 4	70 \pm 7	1,5 \pm 0,20	15,4 \pm 0,14	0,49 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	1270 \pm 70
	MO	3,67 \pm 0,04	4,7 \pm 0,1	21 \pm 4	64 \pm 7	1,5 \pm 0,20	15,1 \pm 0,14	0,66 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	1375 \pm 70
	T0	3,48 \pm 0,04	6,1 \pm 0,2	36 \pm 4	85 \pm 7	1,5 \pm 0,20	14,2 \pm 0,14	0,37 \pm 0,06	2,7 \pm 0,4	1,6 \pm 0,4	1245 \pm 70
Tinta del País	T	3,55 \pm 0,04	5,9 \pm 0,2	36 \pm 4	98 \pm 7	1,4 \pm 0,20	14,7 \pm 0,14	0,39 \pm 0,06	2,7 \pm 0,2	1,7 \pm 0,4	1415 \pm 70
	Fin MO	3,50 \pm 0,04	6,0 \pm 0,2	30 \pm 4	80 \pm 7	1,4 \pm 0,20	14,6 \pm 0,14	0,37 \pm 0,06	2,6 \pm 0,2	1,7 \pm 0,4	1370 \pm 70
	MO	3,75 \pm 0,04	4,5 \pm 0,1	27 \pm 4	72 \pm 7	1,4 \pm 0,20	14,1 \pm 0,14	0,68 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,7 \pm 0,4	1405 \pm 70
	T	3,61 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	28 \pm 4	80 \pm 7	1,5 \pm 0,20	14,0 \pm 0,14	0,46 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,8 \pm 0,4	1415 \pm 70
	MO	3,60 \pm 0,04	6,3 \pm 0,2	41 \pm 4	81 \pm 7	1,2 \pm 0,20	14,8 \pm 0,14	0,36 \pm 0,06	2,2 \pm 0,3	1,8 \pm 0,4	1460 \pm 70
	T0	3,66 \pm 0,04	5,9 \pm 0,2	46 \pm 4	108 \pm 7	1,6 \pm 0,20	14,6 \pm 0,14	0,29 \pm 0,06	2,0 \pm 0,2	1,5 \pm 0,4	1620 \pm 70
Tinta de Toro	T	3,67 \pm 0,04	5,9 \pm 0,2	37 \pm 4	96 \pm 7	1,5 \pm 0,20	14,8 \pm 0,14	0,29 \pm 0,06	1,8 \pm 0,2	1,5 \pm 0,4	1685 \pm 70
	Fin MO	3,63 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	39 \pm 4	84 \pm 7	1,5 \pm 0,20	14,6 \pm 0,14	0,43 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,3 \pm 0,4	1395 \pm 70
	MO	3,63 \pm 0,04	5,0 \pm 0,2	40 \pm 4	93 \pm 7	1,5 \pm 0,20	14,9 \pm 0,14	0,40 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,3 \pm 0,4	1415 \pm 70
	T	3,37 \pm 0,04	6,4 \pm 0,2	32 \pm 4	75 \pm 7	1,5 \pm 0,20	12,8 \pm 0,14	0,22 \pm 0,06	2,4 \pm 0,4	2,0 \pm 0,4	1230 \pm 70
	MO	3,43 \pm 0,04	5,9 \pm 0,2	40 \pm 4	91 \pm 7	1,4 \pm 0,20	13,0 \pm 0,14	0,25 \pm 0,06	1,8 \pm 0,2	2,0 \pm 0,4	1380 \pm 70
	T0	3,41 \pm 0,04	5,9 \pm 0,2	35 \pm 4	80 \pm 7	1,4 \pm 0,20	13,0 \pm 0,14	0,27 \pm 0,06	1,5 \pm 0,2	2,1 \pm 0,4	1400 \pm 70
Tempranillo	T	3,48 \pm 0,04	5,1 \pm 0,2	40 \pm 4	97 \pm 7	1,4 \pm 0,20	13,0 \pm 0,14	0,32 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	2,0 \pm 0,4	1380 \pm 70
	Fin MO	3,45 \pm 0,04	5,3 \pm 0,2	35 \pm 4	73 \pm 7	1,4 \pm 0,20	13,0 \pm 0,14	0,35 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	2,2 \pm 0,4	1350 \pm 70
	MO	3,45 \pm 0,04	6,6 \pm 0,2	37 \pm 4	81 \pm 7	1,5 \pm 0,20	14,4 \pm 0,14	0,30 \pm 0,06	2,7 \pm 0,3	2,1 \pm 0,4	1410 \pm 70
	T	3,52 \pm 0,04	6,4 \pm 0,2	44 \pm 4	103 \pm 7	1,5 \pm 0,20	14,6 \pm 0,14	0,30 \pm 0,06	2,3 \pm 0,3	1,8 \pm 0,4	1500 \pm 70
	MO	3,44 \pm 0,04	6,4 \pm 0,2	44 \pm 4	87 \pm 7	1,4 \pm 0,20	14,7 \pm 0,14	0,30 \pm 0,06	2,3 \pm 0,3	1,8 \pm 0,4	1515 \pm 70
	T0	3,59 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	42 \pm 4	103 \pm 7	1,5 \pm 0,20	14,0 \pm 0,14	0,39 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,7 \pm 0,4	1470 \pm 70
Tinto Fino	T	3,55 \pm 0,04	5,0 \pm 0,2	42 \pm 4	94 \pm 7	1,5 \pm 0,20	13,9 \pm 0,14	0,41 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,8 \pm 0,4	1425 \pm 70
	Fin MO	3,52 \pm 0,04	6,4 \pm 0,2	44 \pm 4	103 \pm 7	1,5 \pm 0,20	14,6 \pm 0,14	0,30 \pm 0,06	2,3 \pm 0,3	1,8 \pm 0,4	1500 \pm 70
	MO	3,44 \pm 0,04	6,4 \pm 0,2	44 \pm 4	87 \pm 7	1,4 \pm 0,20	14,7 \pm 0,14	0,30 \pm 0,06	2,3 \pm 0,3	1,8 \pm 0,4	1515 \pm 70
	T	3,59 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	42 \pm 4	103 \pm 7	1,5 \pm 0,20	14,0 \pm 0,14	0,39 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,7 \pm 0,4	1470 \pm 70
	MO	3,55 \pm 0,04	5,0 \pm 0,2	42 \pm 4	94 \pm 7	1,5 \pm 0,20	13,9 \pm 0,14	0,41 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,8 \pm 0,4	1425 \pm 70
	T0	3,45 \pm 0,04	6,6 \pm 0,2	37 \pm 4	81 \pm 7	1,5 \pm 0,20	14,4 \pm 0,14	0,30 \pm 0,06	2,7 \pm 0,3	2,1 \pm 0,4	1410 \pm 70

Tabla 6. Parámetros enológicos clásicos de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las distintas variedades elaboradas en la vendimia de 2004. Todos los datos están expresados como la media de dos réplicas ± la incertidumbre del método. Valores marcados en rojo indican diferencias estadísticamente significativas entre el vino testigo y el vino microoxigenado.

VENDIMIA 2004		pH	A. Total	SO2 L	SO2 T	Ázúcar	Grado alc	A. V.	Málico	Tartárico	Potasio
Mencia	T0	3,55 ± 0,04	6,5 ± 0,2	8 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	13,4 ± 0,14	0,35 ± 0,06	2,7 ± 0,3	1,6 ± 0,4	1710 ± 70
	Fin MO	3,40 ± 0,04	6,4 ± 0,2	6 ± 4	20 ± 7	1,2 ± 0,20	13,5 ± 0,14	0,36 ± 0,06	2,7 ± 0,3	1,7 ± 0,4	1700 ± 70
	MO	3,44 ± 0,04	6,4 ± 0,2	4 ± 4	16 ± 7	1,2 ± 0,20	13,3 ± 0,14	0,34 ± 0,06	2,9 ± 0,3	1,7 ± 0,4	1640 ± 70
	T	3,59 ± 0,04	4,5 ± 0,1	30 ± 4	45 ± 7	1,2 ± 0,20	13,7 ± 0,14	0,46 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,7 ± 0,4	1280 ± 70
	MO	3,59 ± 0,04	4,8 ± 0,1	22 ± 4	29 ± 7	1,2 ± 0,20	13,5 ± 0,14	0,55 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,3 ± 0,4	1300 ± 70
	T0	3,88 ± 0,04	6,3 ± 0,2	23 ± 4	59 ± 7	1,2 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,38 ± 0,06	4,5 ± 0,5	1,2 ± 0,4	2610 ± 70
Tinta del País	T	3,89 ± 0,04	6,1 ± 0,2	4 ± 4	45 ± 7	1,2 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,33 ± 0,06	4,4 ± 0,5	1,3 ± 0,4	2470 ± 70
	MO	3,91 ± 0,04	6,0 ± 0,2	2 ± 4	16 ± 7	1,2 ± 0,20	14,2 ± 0,14	0,32 ± 0,06	3,9 ± 0,5	1,2 ± 0,4	2325 ± 70
	T	3,94 ± 0,04	4,5 ± 0,1	26 ± 4	40 ± 7	1,3 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,60 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,3 ± 0,4	2470 ± 70
	MO	3,89 ± 0,04	4,6 ± 0,1	26 ± 4	16 ± 7	1,3 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,59 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	2365 ± 70
	T0	3,44 ± 0,04	6,8 ± 0,2	19 ± 4	60 ± 7	1,5 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,44 ± 0,06	2,9 ± 0,3	1,6 ± 0,4	1580 ± 70
	Fin MO	3,47 ± 0,04	6,6 ± 0,2	10 ± 4	30 ± 7	1,2 ± 0,20	14,5 ± 0,14	0,40 ± 0,06	2,9 ± 0,3	1,5 ± 0,4	1480 ± 70
Tinta de Toro	MO	3,49 ± 0,04	6,8 ± 0,2	7 ± 4	15 ± 7	1,2 ± 0,20	14,8 ± 0,14	0,36 ± 0,06	2,6 ± 0,3	1,5 ± 0,4	1430 ± 70
	T	3,60 ± 0,04	4,9 ± 0,1	26 ± 4	62 ± 7	1,3 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,65 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1045 ± 70
	MO	3,57 ± 0,04	5,0 ± 0,2	37 ± 4	34 ± 7	1,2 ± 0,20	14,7 ± 0,14	0,54 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,5 ± 0,4	1190 ± 70
	T0	3,39 ± 0,04	6,8 ± 0,2	19 ± 4	26 ± 7	1,2 ± 0,20	12,4 ± 0,14	0,20 ± 0,06	3,1 ± 0,4	2,5 ± 0,4	1525 ± 70
	Fin MO	3,42 ± 0,04	6,8 ± 0,2	8 ± 4	26 ± 7	1,2 ± 0,20	12,6 ± 0,14	0,19 ± 0,06	3,0 ± 0,4	2,5 ± 0,4	1360 ± 70
	MO	3,46 ± 0,04	6,7 ± 0,2	6 ± 4	15 ± 7	1,2 ± 0,20	12,7 ± 0,14	0,14 ± 0,06	2,7 ± 0,3	2,5 ± 0,4	1300 ± 70
Tempranillo	T	3,46 ± 0,04	4,9 ± 0,1	27 ± 4	26 ± 7	1,6 ± 0,20	12,4 ± 0,14	0,36 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,4 ± 0,4	1295 ± 70
	MO	3,42 ± 0,04	5,1 ± 0,2	23 ± 4	15 ± 7	1,3 ± 0,20	12,5 ± 0,14	0,24 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,4 ± 0,4	1275 ± 70
	T0	3,53 ± 0,04	7,0 ± 0,2	16 ± 4	32 ± 7	1,3 ± 0,20	14,2 ± 0,14	0,34 ± 0,06	3,1 ± 0,4	1,3 ± 0,4	1755 ± 70
	Fin MO	3,44 ± 0,04	6,5 ± 0,2	47 ± 4	36 ± 7	1,2 ± 0,20	14,5 ± 0,14	0,47 ± 0,06	3,0 ± 0,4	1,3 ± 0,4	1690 ± 70
	MO	3,45 ± 0,04	6,4 ± 0,2	44 ± 4	23 ± 7	1,2 ± 0,20	14,3 ± 0,14	0,34 ± 0,06	3,3 ± 0,5	1,7 ± 0,4	1620 ± 70
	T	3,63 ± 0,04	4,8 ± 0,1	42 ± 4	36 ± 7	1,2 ± 0,20	14,5 ± 0,14	0,57 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,8 ± 0,4	1295 ± 70
MO	3,58 ± 0,04	4,7 ± 0,1	40 ± 4	30 ± 7	1,2 ± 0,20	14,7 ± 0,14	0,44 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,7 ± 0,4	1255 ± 70	

Por último, el resto de parámetros: azúcares reductores, grado alcohólico, potasio, ácido málico y tartárico, no se vieron afectados por el aporte de pequeñas cantidades de oxígeno, encontrándose diferencias aisladas en alguno de ellos.

En resumen, el análisis físico-químico efectuado periódicamente sobre el vino sometido a microoxigenación durante la elaboración mostró que la microoxigenación no influyó en los principales componentes de calidad. Lo que indica que si la microoxigenación se lleva a cabo de forma controlada y adaptando las dosis y tiempos a las demandas de los vinos los parámetros enológicos clásicos de los vinos no se ven alterados.

IV.1.2.-COMPOSICIÓN FENÓLICA GLOBAL

Las Figuras 35, 36, 37 y 38 muestran los resultados relativos a los efectos de la microoxigenación sobre la composición fenólica global, polifenoles totales, catequinas, proantocianidinas y antocianos totales de los vinos testigos y microoxigenados hasta el final de la fermentación maloláctica en las tres vendimias estudiadas. En general, los resultados obtenidos mostraron cambios en la composición fenólica de los vinos por efecto del tratamiento de microoxigenación. Estos cambios se van a discutir a continuación de forma individualizada por familias fenólicas.

IV.1.2.1.-Polifenoles Totales y Antocianos Totales

Las Figuras 35 y 36 muestran los resultados de la concentración de polifenoles totales y antocianos totales de los cuatro vinos varietales estudiados en la vendimia de 2002 y los cinco vinos de las vendimias de 2003 y 2004.

Los resultados obtenidos tras la evaluación del índice de polifenoles totales (IPT), índice comúnmente empleado por las bodegas utilizando la medida de la Absorbancia a 280 nm, puso de manifiesto que no existen diferencias estadísticamente significativas entre los vinos testigos y los vinos microoxigenados (Figura 35). Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores (Cabanillas et al., 2001; Castel et al., 2001; Pino et al., 2004, Cano-López et al., 2005; Iniesta y Ramírez, 2005), que aplicaron el tratamiento de microoxigenación en los primeros meses de la elaboración del vino.

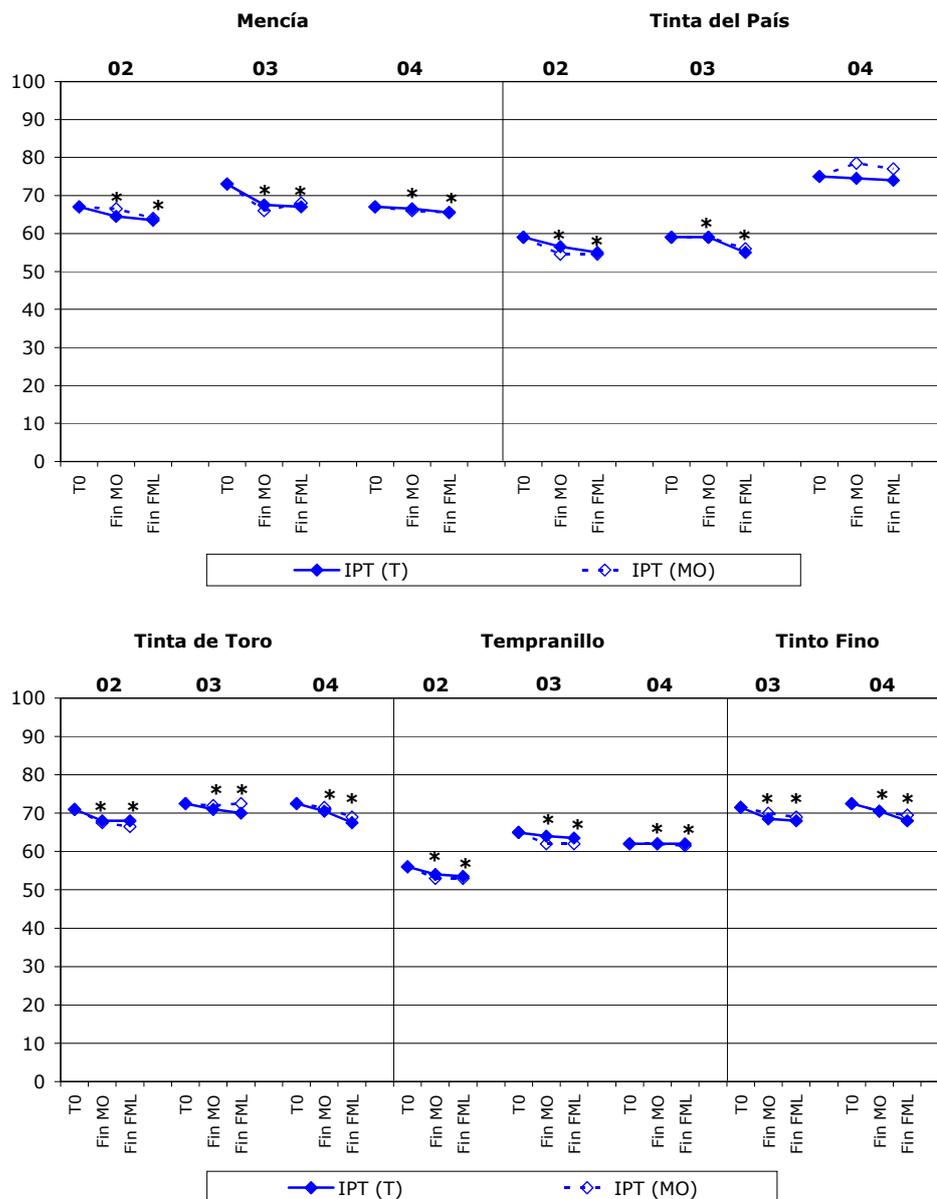


Figura 35. Índice de polifenoles totales (IPT) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de cada variedad y añada. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Así mismo, los resultados obtenidos tras la determinación de la concentración de polifenoles totales por el método de Folin-Ciocalteu, tampoco mostraron la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los vinos testigos y los vinos microoxigenados al finalizar el tratamiento de microoxigenación, ni tras la fermentación maloláctica en ninguna de las variedades estudiadas y en ninguna de las vendimias (Figura 36). Resultados similares fueron encontrados por Castellari et al. (1998) y Amati et al. (2000), tras aplicar la microoxigenación antes de la fermentación alcohólica

(microoxigenación prefermentativa) y estos resultados se mantuvieron también tras el almacenamiento de estos vinos durante seis meses en botella. Estos resultados también fueron encontrados por Bosso et al. (2000), aunque en este estudio la microoxigenación se aplicó después de la fermentación maloláctica. Estos resultados indican que el aporte controlado de oxígeno no da lugar a una oxidación de los compuestos fenólicos, y por tanto a una pérdida de los mismos.

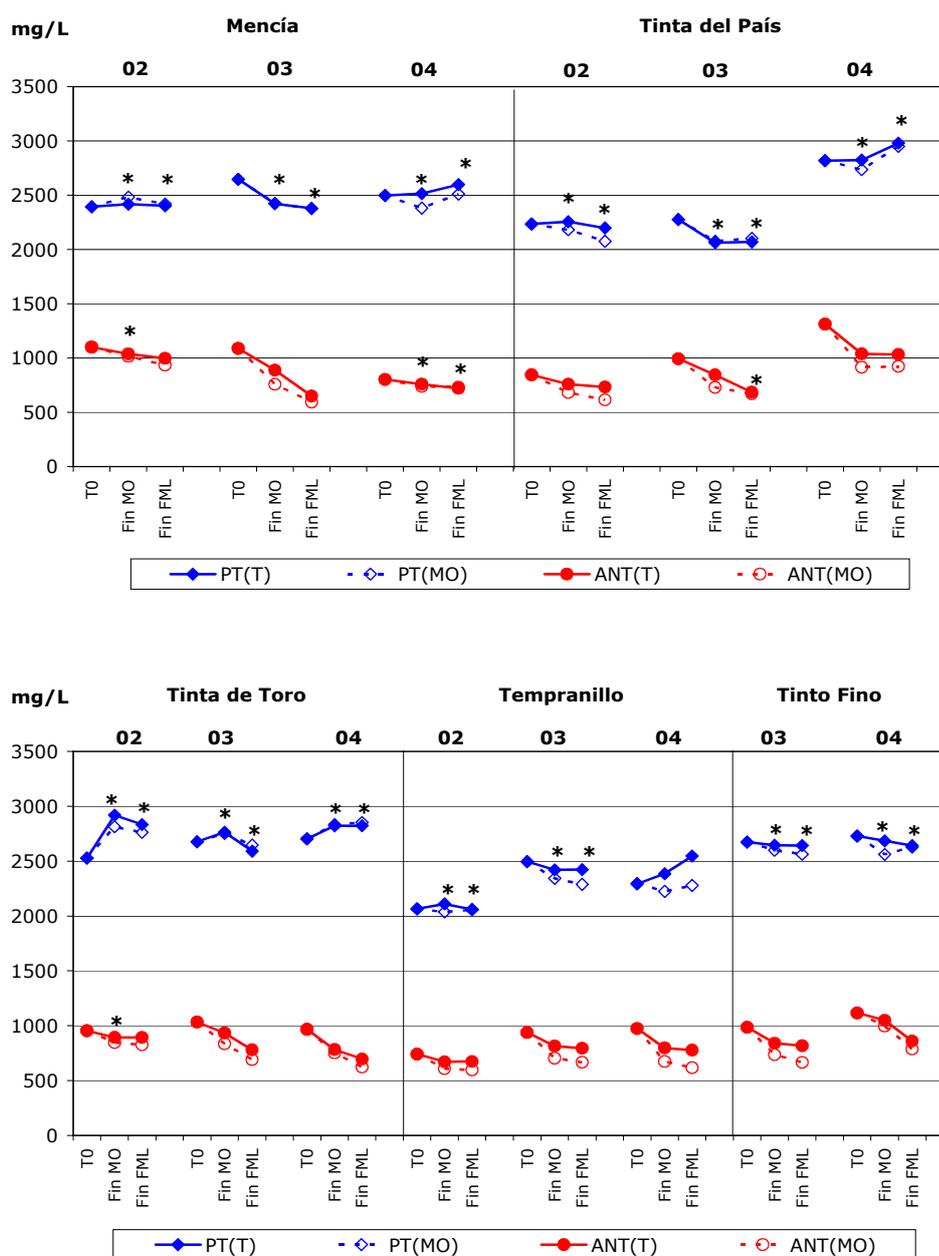


Figura 36. Contenido de polifenoles totales (PT) y antocianos totales (ANT) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de cada variedad y añada. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Por contra, la adición de oxígeno sí modificó de forma notable el contenido de antocianos totales, presentando los vinos microoxigenados tras el tratamiento de microoxigenación un contenido de antocianos totales inferior a sus respectivos testigos en todas las variedades estudiadas y en las tres vendimias, siendo estas diferencias estadísticamente significativas en la mayoría de los vinos (Figura 36). Además estas diferencias se mantuvieron tras la fermentación maloláctica. Sólo los vinos elaborados con la variedad Mencía y Tinta de Toro de la vendimia de 2002 no presentaron diferencias estadísticas entre el vino testigo y microoxigenado al final del tratamiento de microoxigenación, aunque, sí presentaron diferencias al final de la fermentación maloláctica. Al finalizar la fermentación maloláctica únicamente los vinos varietales Tinta del País elaborados en la vendimia de 2003 no presentaron diferencias estadísticamente significativas en el contenido de antocianos totales. Castellari et al. (1998) también observaron una pérdida de antocianos totales por efecto de la microoxigenación.

En general, en cada vendimia el efecto del tratamiento de microoxigenación sobre los vinos de las distintas variedades estudiadas fue el mismo (Figura 35 y 36). Sin embargo el comportamiento de los vinos fue diferente de una a otra vendimia. Así, en la vendimia de 2002 la concentración de polifenoles totales al final de la fermentación maloláctica fue similar a la concentración de partida (excepto en los vinos de Tinta de Toro que es más alta). En cambio en la vendimia de 2003 se observó un ligero descenso de la concentración de dichos compuestos, mientras que en la vendimia de 2004 se observó el efecto contrario (excepto en los vinos de Tinto Fino). Sin embargo, el IPT mostró un ligero descenso en todas las variedades y vendimias que se corresponde con lo esperado como consecuencia de la pérdida de estos compuestos al ser arrastrados en la precipitación de bitartrato potásico durante la fermentación maloláctica.

Además, el descenso de antocianos totales observado durante este periodo es habitual, y puede ser debido a que los antocianos libres intervienen en reacciones, bien de condensación y polimerización, como de cicloadición, dando lugar a nuevos pigmentos más estables (Bakker y Timberlake, 1997; Revilla et al., 1999; Mateus y Freitas 2001; Atanasova et al., 2002; Mateus et al., 2002; Vivar-Quintana et al., 2002; Wang et al., 2003). Además hay que tener en cuenta que el oxígeno acelera las reacciones de combinación o condensación de los antocianos y flavanoles libres a través de puentes etilo, ya que favorece la formación de acetaldehído (Bosso et al., 2000). La disminución de antocianos

totales también puede ser debida a una degradación oxidativa producida por la adición de oxígeno, si la cantidad de oxígeno añadida fuera excesiva. Sin embargo, los resultados de color (principalmente de tonalidad) que se verán más adelante, no indican que se haya producido una oxidación significativa.

IV.1.2.2.-Antocianos poliméricos

Los niveles de antocianos poliméricos fueron más altos en los vinos microoxigenados (Figura 37). Las diferencias encontradas entre los vinos testigo y microoxigenado en cada una de las variedades elaboradas fueron estadísticamente significativas en las dos vendimias en las que estos compuestos fueron estudiados (2003 y 2004). En los vinos del 2002 no se pudo analizar estos pigmentos porque en ese momento no estaba puesto a punto el método para determinarlos.

Estos resultados muestran claramente la influencia del tratamiento de microoxigenación en las reacciones de polimerización de los antocianos, mostrando una formación más importante en los vinos microoxigenados.

Amati et al. (2000) también encontraron un contenido mayor de antocianos poliméricos en los vinos microoxigenados. Además, los resultados obtenidos también coinciden con lo propuesto por Castellari et al. (1998 y 2000), Atanasova et al. (2002) y Cano-López et al. (2006), que indicaron que la oxigenación influye significativamente en la formación de pigmentos poliméricos rojos que estabilizan el color como además se ha expuesto en otros trabajos (Singleton, 1987; Bakker et al., 1993; Francia-Aricha et al., 1997). Estos resultados muestran por lo tanto que la microoxigenación favorece la polimerización oxidativa, y por lo tanto la estabilización del color de los vinos.

IV.1.2.3.-Catequinas y Proantocianidinas

La Figura 38 muestra los contenidos de catequinas y proantocianidinas de todos los vinos estudiados, donde se observa que existen variaciones de ambos grupos de compuestos a lo largo del tiempo, y de forma diferente en función de la variedad y la añada, no pudiéndose por tanto establecer una tendencia clara. Esto puede deberse a las condiciones del medio y a la gran reactividad que tienen

estos compuestos, con una alta tendencia a intervenir en reacciones de oxidación, condensación, polimerización, etc. (Ribéreau-Gayon, 2003a; Izcara, 2004).

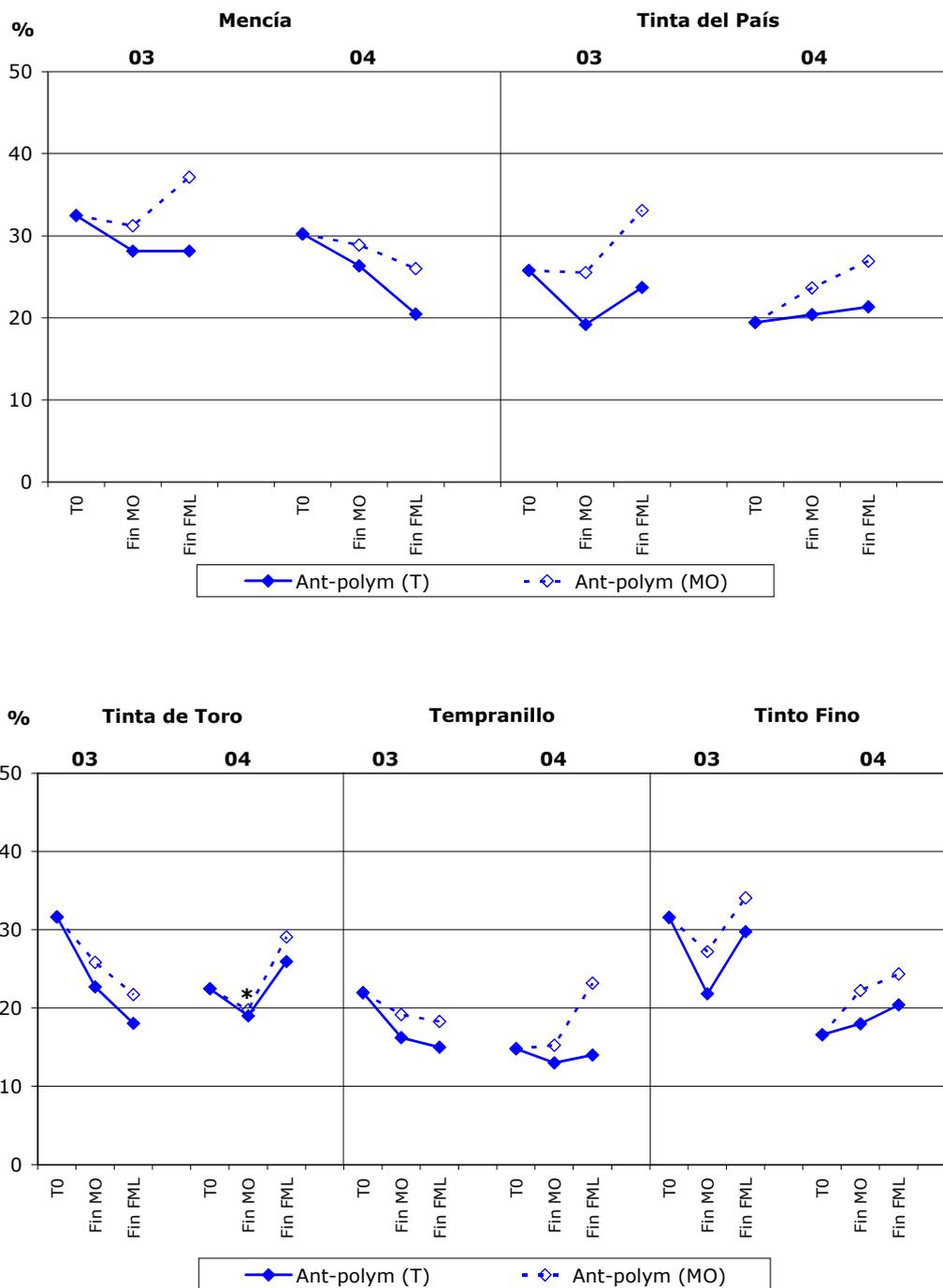


Figura 37. Porcentaje de antocianos poliméricos (Ant-polym) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de cada variedad y añada. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Sin embargo, en algunos casos se observó que cuando las catequinas disminuyeron, las proantocianidinas aumentaron, y viceversa, lo que pone de manifiesto la relación entre ambos grupos, de manera que la polimerización de catequinas puede dar lugar a la formación de proantocianidinas.

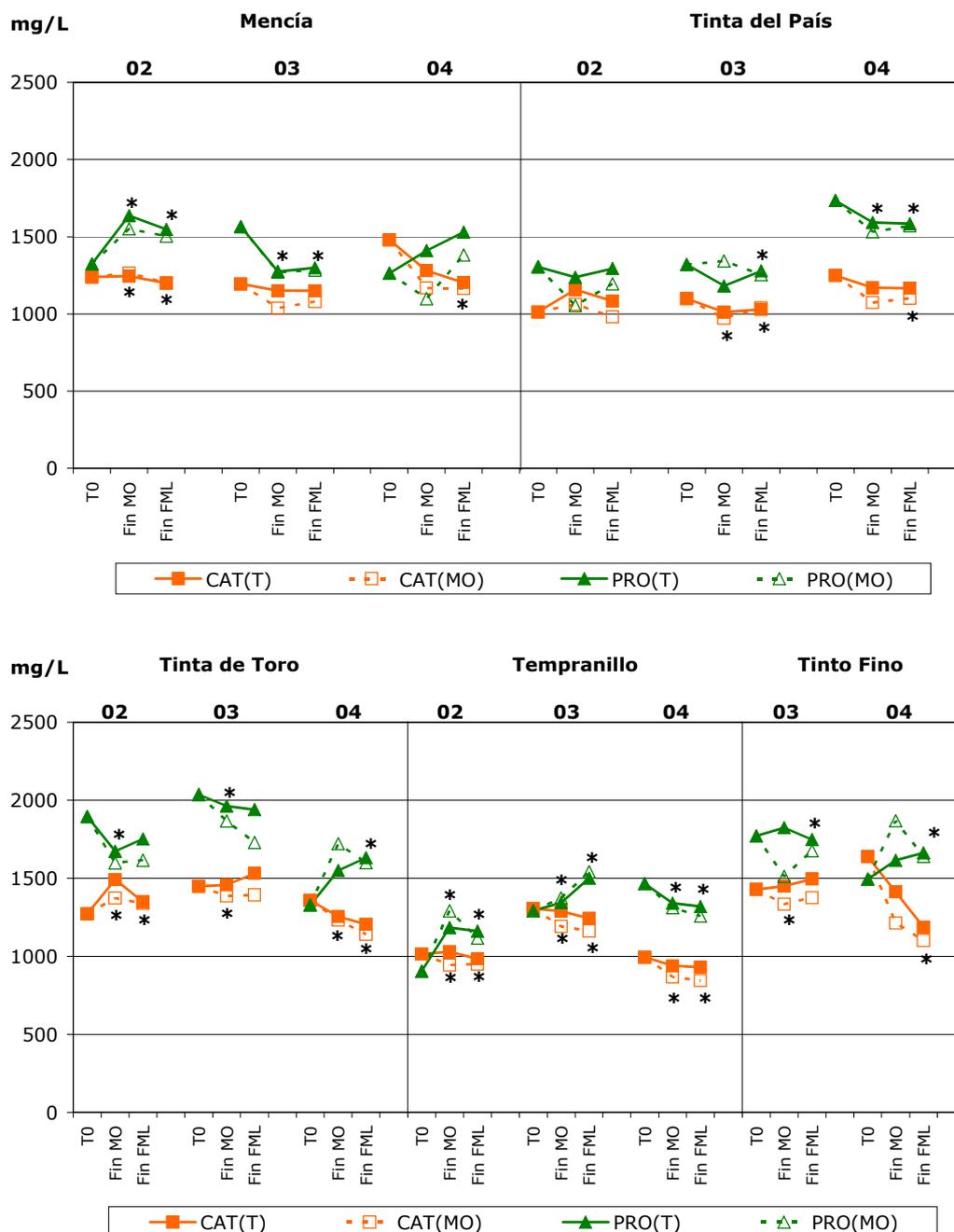


Figura 38. Contenido de catequinas (CAT) y proantocianidinas (PRO) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de cada variedad y añada. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

En general, la adición de oxígeno no modificó de forma importante el contenido de estos compuestos en los vinos tras el tratamiento de microoxigenación, encontrándose únicamente diferencias en el contenido de catequinas en los vinos de Tinta del País 2002 y 2004, Mencía 2003 y 2004 y Tinto Fino 2004 y de proantocianidinas en los vinos de Tinta del País 2002 y 2003, Mencía 2004 y Tinto Fino 2003 y 2004. En estos casos, los vinos microoxigenados presentaron contenidos inferiores de catequinas y proantocianidinas que sus respectivos testigos, lo que hace pensar que el oxígeno interviene en las reacciones en las que participan estos compuestos. Estos resultados coinciden con los obtenidos por otros autores (Amati et al., 2000; Ferrarini et al., 2001; Celayeta y Suberviola, 2003; Pino et al., 2004), y en estudios previos de este grupo (Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2003a).

Sin embargo, las diferencias anteriormente observadas entre los vinos testigo y microoxigenado al finalizar el tratamiento de microoxigenación sólo se mantuvieron al finalizar la fermentación maloláctica en los vinos de Mencía 2003 y Tinta del País 2002 para el caso de las catequinas, y en los vinos Mencía 2004 y Tinta del País 2002 para las proantocianidinas. No obstante en otros casos se encontraron diferencias estadísticamente significativas al final de la fermentación maloláctica no observadas tras el tratamiento de microoxigenación. Este fue el caso del contenido de catequinas de los vinos elaborados con las variedades Tinta de Toro y Tinto Fino de la vendimia de 2003, y del contenido de proantocianidinas de los vinos Tinta de Toro de 2002 y 2003.

Por tanto, estos resultados pueden indicar que tras el tratamiento de microoxigenación, algunos vinos presentaban oxígeno disuelto que continuó actuando sobre ciertos compuestos del vino, especialmente las catequinas que son más reactivas. Sin embargo, existen vinos que no presentaron diferencias estadísticas entre el vino testigo y microoxigenado durante el periodo estudiado en cuanto al contenido de catequinas y proantocianidinas se refiere, en función de la variedad y la añada, destacando los vinos de la variedad Tempranillo que no presentaron diferencias en ningún momento y en ninguna de las tres vendimias. Todo ello indica una posible influencia varietal, así como que no es fácil generalizar el efecto de la microoxigenación sobre la estructuración de los vinos. Los resultados parecen indicar que muchos otros factores, además de la propia composición fenólica, influyen sobre la respuesta del vino a la microoxigenación.

IV.1.3.-COMPOSICIÓN ANTOCIÁNICA PORMENORIZADA

Con el fin de facilitar la discusión de los resultados, los compuestos antociánicos se han agrupado según su agente acilante, representándose los antocianos monoglucósidos no acilados (Ant-Gls), los antocianos acetilados (Ant-Ac), y los antocianos cinámicos (Ant-Cin). También se han evaluado de forma conjunta e individual los derivados antociánicos resultado de la reacción de cicloadición de los antocianos con el ácido pirúvico (Ant-Py), los condensados antociano-catequina, antociano-etil-catequina y antociano-vinilfenol.

IV.1.3.1.-Antocianos glucósidos, acéticos y cinámicos

Este conjunto de antocianos se conocen con el nombre de antocianos monoméricos o libres, y constituyen la fracción mayoritaria de antocianos en el vino joven.

Los vinos testigos y microoxigenados de todas las variedades estudiadas presentaron una evolución muy similar de los antocianos monoglucósidos, acéticos y cinámicos a lo largo de su elaboración en las tres vendimias estudiadas (Figuras 39 y 40), observándose una disminución progresiva a lo largo del tiempo, de forma similar a la que experimentaron los antocianos totales (apartado IV.1.2.1). Esta pérdida de antocianos fue ligeramente superior en los vinos microoxigenados, siendo más importante al finalizar el tratamiento de microoxigenación. Así los vinos microoxigenados presentaron niveles de antocianos monoglucósidos, acéticos y cinámicos significativamente más bajos que sus respectivos vinos testigos. Por tanto el aporte controlado de oxígeno trajo consigo cambios en el contenido de este tipo de antocianos, probablemente debido a que favorece determinadas reacciones como ya se comentó en el apartado IV.1.2.1.

Estos resultados son similares a los encontrados por Cano-López et al. (2006). Además, otros autores (Amati et al. (2000) y Bosso et al. (2000)), también encontraron contenidos de antocianos monoméricos evaluados por medidas espectrofotométricas y no por HPLC inferiores en vinos microoxigenados en distintas etapas de su elaboración.

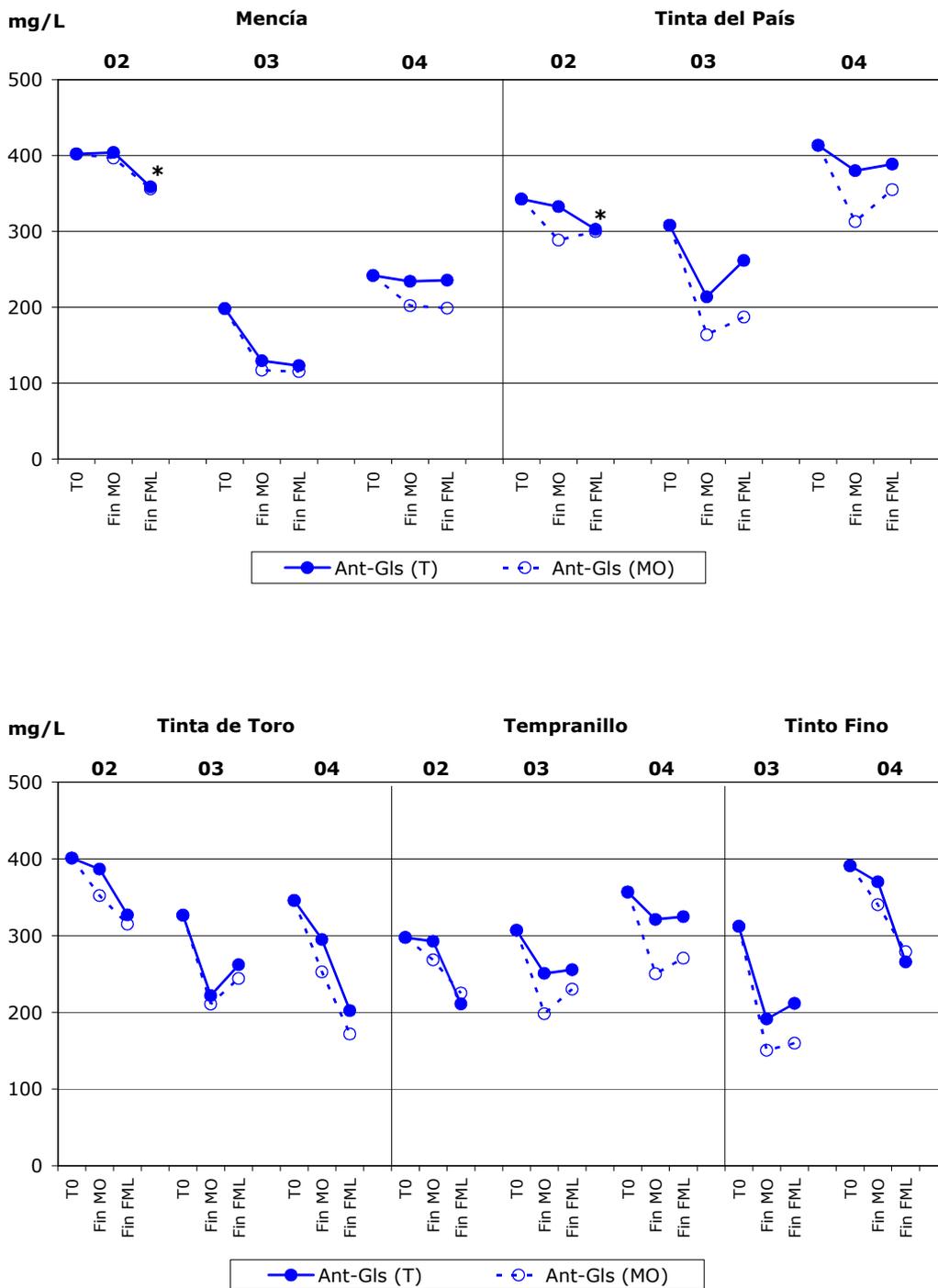


Figura 39. Contenido de antocianos glucósidos (Ant-Gls) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de cada variedad y añada. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Las diferencias en el contenido de estos compuestos entre los vinos testigo y microoxigenados se mantuvieron prácticamente en todos ellos tras la

fermentación maloláctica. Sin embargo, se observó que estas diferencias fueron más acusadas en los vinos de la vendimia del 2003 y 2004 que en la del 2002, coincidiendo con el hecho de que presentarán mayores niveles de nuevos pigmentos como se comentará con posterioridad.

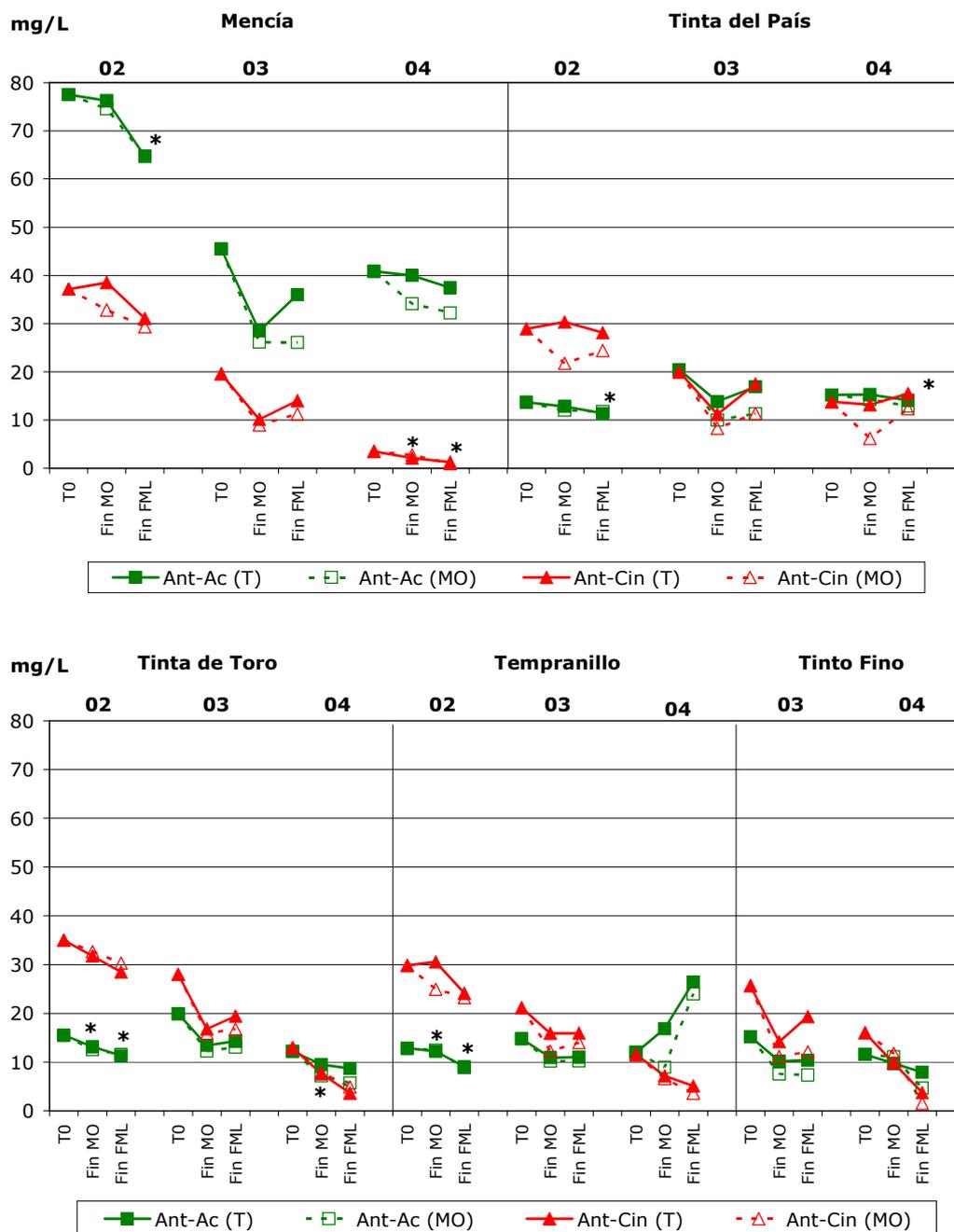


Figura 40. Contenido de antocianos acetilados (Ant-Ac) y antocianos cinámicos (Ant-Cin) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de cada variedad y añada. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.1.3.2.-Derivados pirúvicos de los antocianos

Los aductos antociano-ácido pirúvico son la familia más significativa del grupo de compuestos conocido como piranoantocianos. Estos derivados han sido identificados por numerosos autores en vinos envejecidos en bodega y durante su crianza en botella (Sarni-Manchado et al., 1996; Bakker y Timberlake, 1997; Francia-Aricha et al., 1997; Es-Safi et al., 1999; Revilla et al., 1999; Romero y Bakker, 1999; Mateus et al., 2001; Mateus et al., 2002), así como en vinos microoxigenados (Atanasova et al., 2002; Cano-López et al., 2006; Llaudy et al., 2006; Pérez-Magariño et al., 2007).

La Figura 41 recoge los resultados de los derivados pirúvicos de los antocianos de los vinos testigo y microoxigenado estudiados, que engloban las concentraciones encontradas de petunidin-3-glucósido piruvato y malvidin-3-glucósido piruvato.

En general, tanto tras el tratamiento de microoxigenación como al finalizar la fermentación maloláctica, los vinos microoxigenados de cada una de las variedades presentaron un contenido de compuestos pirúvicos estadísticamente superior al de sus respectivos testigos. Por lo tanto, la microoxigenación sí influyó de forma significativa en el contenido de estos derivados, aumentando su concentración o manteniéndolos en niveles más altos. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Atanasova et al. (2002) y Cano-López et al. (2006), quienes también encontraron contenidos superiores de estos derivados en los vinos microoxigenados, aunque con distintas dosis y tiempos que los realizados en este estudio. Por ejemplo, Atanasova et al. (2002) encontraron estas diferencias después de siete meses de microoxigenación tras la fermentación maloláctica en tanque de acero inoxidable a un flujo de 5 mL/L/mes, pero no las observaron tras un mes de tratamiento. Es decir, al final del tratamiento de microoxigenación los vinos habrían recibido una dosis total de oxígeno de 35 mL/L, dosis similares a las empleadas en este trabajo en las vendimias del 2002 y 2003 pero más bajas que las adicionadas en el 2004 por lo que los resultados encontrados por estos autores coinciden con los de este trabajo.

Las diferencias encontradas en el contenido de estos derivados antociánicos entre los distintos vinos varietales y las diferentes añadas, pueden ser debidas a los diversos factores de los que depende la formación de los aductos antociano-ácido pirúvico. Entre estos factores se puede destacar la composición antociánica, el pH, la concentración de ácido pirúvico, la temperatura de conservación de los

vinos y por último la presencia o ausencia de etanal (Monagas, 2004). Una de las principales diferencias en el contenido de estos compuestos entre variedades e incluso entre añadas es la concentración de antocianos precursores, ya que a mayor concentración de antocianos, mayor será la formación de los aductos correspondientes (Romero y Bakker, 2000)

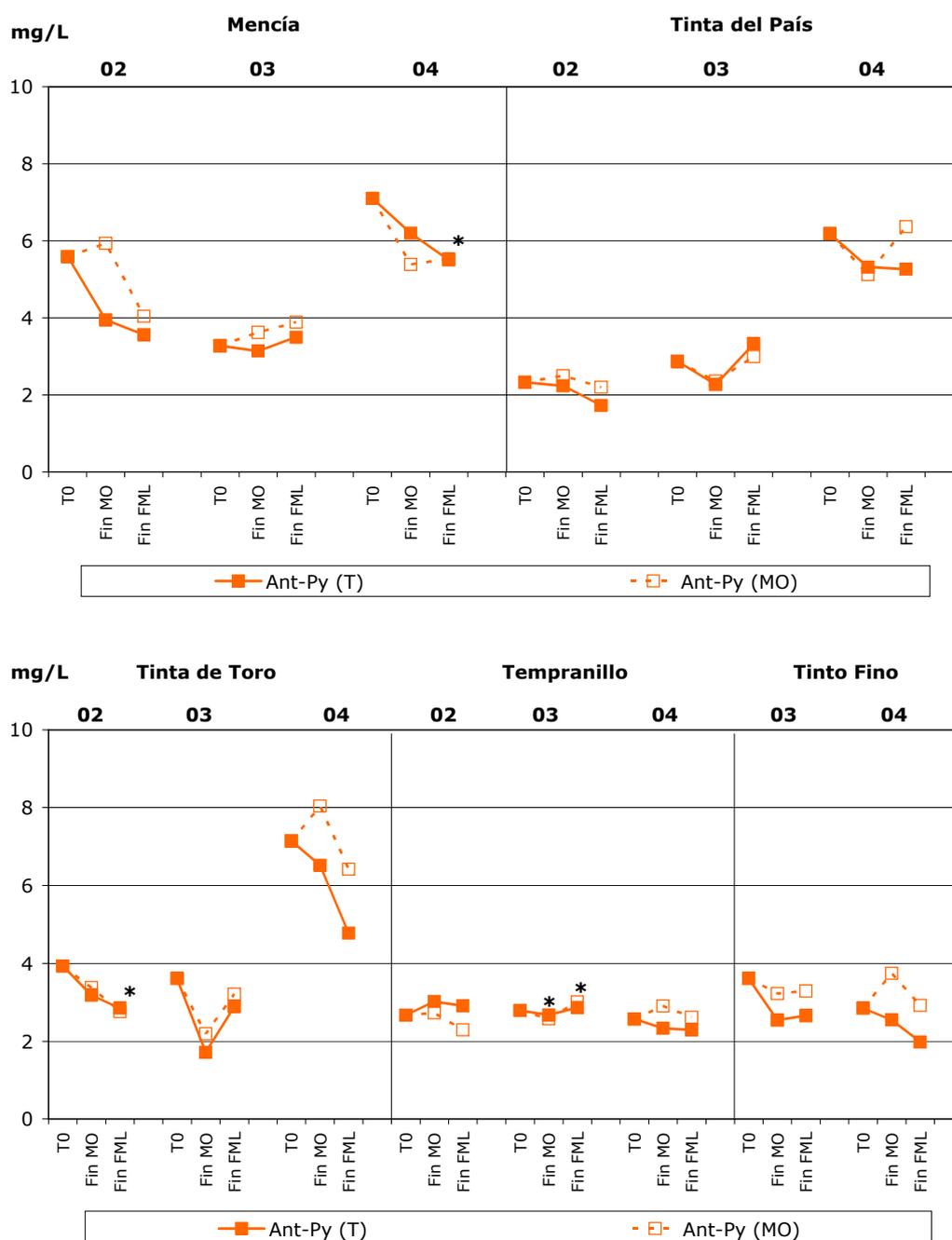


Figura 41. Contenido de antocianos pirúvicos (Ant-Py) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de cada variedad y añada. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Así, en la vendimia de 2002, los vinos elaborados con las variedades Mencía y Tinta de Toro que fueron los que presentaron una mayor concentración inicial de antocianos totales (Figura 36) y por tanto de antocianos glucósidos, acéticos y cinámicos (Figura 39 y 40), fueron también los vinos que mayor concentración de derivados pirúvicos presentaron, mientras que los vinos elaborados con las variedades Tinta del País y Tempranillo presentaron menor concentración de estos derivados (Figura 41). Así mismo, se observó un efecto semejante en la vendimia de 2003. Sin embargo, en el 2004 la mayor concentración de derivados pirúvicos en las variedades Mencía y Tinta de Toro no se corresponde con la mayor concentración de antocianos totales en dichas variedades. Por lo tanto en este caso puede estar relacionado con otro factor como una mayor concentración de ácido pirúvico o con la presencia de etanal.

Además, hay que señalar que el desarrollo de la fermentación alcohólica (Asenstorfer et al., 2003) junto con la levadura empleada (Morata et al., 2003) son factores importantes para la producción principalmente del aducto malvidin-3-glucósido piruvato. Por ello, teniendo en cuenta que las fermentaciones alcohólicas se llevaron a cabo de forma espontánea, cabría esperar diferencias por efecto de la flora autóctona de cada zona.

A continuación se comenta por separado los resultados del malvidin-3-glucósido piruvato (también conocido como vitisina A) por ser el compuesto mayoritario y por su conocido efecto positivo en la estabilización del color en el vino (Figura 42). Se observó que en general, la concentración del aducto malvidin-3-glucósido aumentó ligeramente o se mantuvo constante en los vinos microoxigenados tras el tratamiento de microoxigenación, mientras que en los vinos testigos su concentración disminuyó, excepto en los vinos de Mencía del 2003 y Tempranillo en el 2002 que aumentaron al igual que su respectivo vino microoxigenado.

En general, tras la fermentación maloláctica, la concentración del malvidin-3-glucósido piruvato se mantuvo constante o disminuyó ligeramente en algunos de los vinos, manteniéndose las diferencias entre los vinos testigo y microoxigenado encontradas al final del tratamiento de microoxigenación, es decir, el oxígeno aportado, en general, sí favoreció la formación o evitó la pérdida de este compuesto.

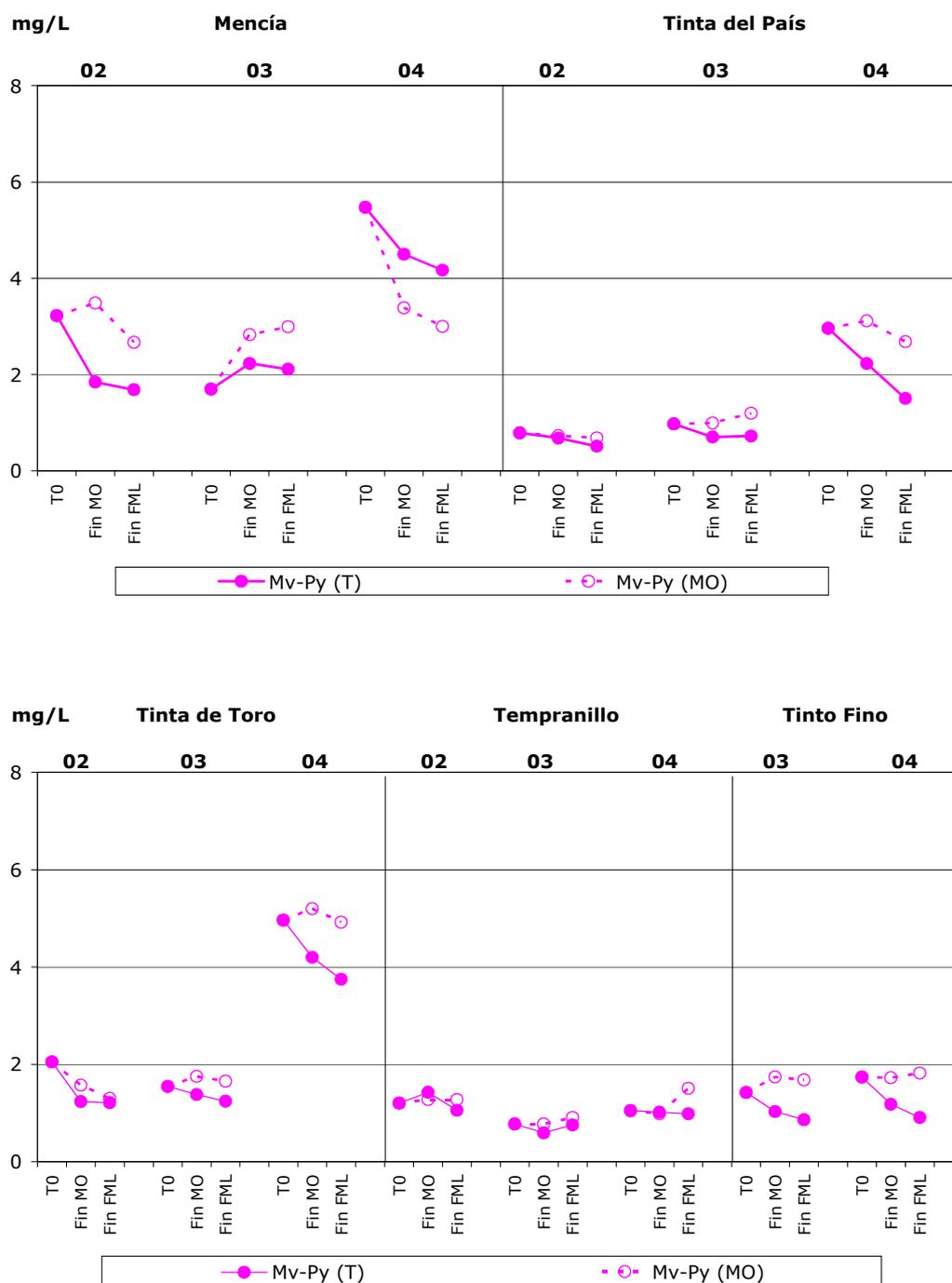


Figura 42. Contenido de malvidin-3-glucósido piruvato (Mv-Py) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de cada variedad y añada. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

De nuevo estos resultados están de acuerdo con los encontrados por otros autores. En este sentido el estudio realizado por Cano-López et al. (2006) mostró un descenso de la concentración de petunidin-3-glucósido piruvato, malvidin-3-glucósido piruvato y del malvidin-3-(acetilglucósido) piruvato (acetil vitisina A) en

el vino testigo y un aumento en el microoxigenado. Sin embargo, Atanasova et al. (2002) encontraron un aumento de estos compuestos tanto en el vino testigo como en el vino microoxigenado tras siete meses de tratamiento con microoxigenación, aunque el vino microoxigenado presentó un contenido significativamente superior que el vino testigo.

IV.1.3.3.-Derivados condensados de los antocianos

En este apartado se incluyen compuestos resultantes de las reacciones de condensación directa y aquellas mediadas por el acetaldehído entre antocianos y flavanoles, es decir, compuestos del tipo antociano-flavanol y antociano-etil-flavanol respectivamente.

El primero de los grupos estudiados fue designado por Σ CD e incluye la suma de dos compuestos de condensación directa identificados como petunidin-3-glucósido-catequina y malvidin-3-glucósido-catequina. El segundo fue denominado Σ A-etil-T y contiene dos derivados de la condensación mediada por el acetaldehído entre el malvidin-3-glucósido y la catequina y epicatequina (malvidin-3-glucósido-etil-(epi)catequina). Además, se ha incluido el aducto malvidin-3-glucósido-vinilfenol (Mv-vinilfenol) que se obtiene mediante reacción de cicloadición entre el malvidin-3-glucósido y el vinilfenol.

Los compuestos resultantes de la condensación directa entre los antocianos y los flavanoles fueron detectados en todos los vinos varietales elaborados en las tres vendimias. Sin embargo, no todos los vinos mostraron diferencias estadísticamente significativas entre el vino testigo y su correspondiente vino microoxigenado (Tabla 7). De esta forma los vinos elaborados con la variedad Mencía no mostraron diferencias estadísticas claras por efecto del tratamiento de microoxigenación en ninguna de las vendimias. Sin embargo, sí se observaron diferencias por el tratamiento de microoxigenación en el resto de los vinos, encontrándose diferencias importantes de una vendimia a otra. Así, en la vendimia de 2002 el vino microoxigenado mostró una concentración superior al testigo en los vinos de Tinta del País, Tinta de Toro y Tempranillo, mientras que en la vendimia de 2003 y 2004 hay menos diferencias, presentando el vino testigo en este caso concentraciones superiores al microoxigenado. Son pocos los estudios realizados en los que se estudia el efecto del tratamiento de microoxigenación sobre estos compuestos, sin embargo se encontró un comportamiento similar en los trabajos realizados por Cano-López et al. (2006),

quienes vieron que los vinos microoxigenados presentaban concentraciones significativamente inferiores a las del vino testigo.

Por tanto, con estos resultados no se puede concluir que el oxígeno favorezca estas reacciones, ya que en unos casos no se encontraron diferencias estadísticas y en otros el vino testigo presentó una concentración superior al microoxigenado en estos compuestos.

En el caso de los compuestos cuya formación está mediada por el acetaldehído (Tabla 7) no se observó efecto vendimia pero sí variedad. De manera, que los vinos de las variedades Mencía, Tinta de Toro y Tinto Fino mostraron diferencias estadísticamente significativas entre los vinos testigos y microoxigenados, presentando el vino microoxigenado una concentración superior al testigo al finalizar la fermentación maloláctica. Sin embargo, el comportamiento de los vinos elaborados con la variedad Tinta del País mostró un comportamiento contrario, presentando el vino testigo una concentración significativamente superior al vino microoxigenado. Por último, el vino Tempranillo no mostró diferencias estadísticamente significativas en la vendimia del 2002 y 2003 pero sí en la del 2004, mostrando en este caso el vino testigo concentraciones superiores al vino microoxigenado.

Resumiendo, en siete de los 14 casos estudiados el vino microoxigenado presentó concentraciones estadísticamente superiores al vino testigo, señalando claramente que las reacciones de condensación antociano-flavanoles mediadas por el acetaldehído fueron favorecidas por el aporte de oxígeno. Resultados que coinciden con los obtenidos por Atanasova et al. (2002) y Cano-López et al. (2006), aunque éstos señalan que el efecto depende de la dosis y sólo se detectó en el vino microoxigenado con mayor cantidad de oxígeno. En el resto de los casos, tres mostraron diferencias no significativas y cuatro lo hicieron a favor de los vinos testigos. Todo ello dificulta concretar el efecto de la microoxigenación, aunque si es factible enunciar tendencias.

El malvidin-3-glucósido-vinilfenol fue detectado en todos los vinos elaborados en la vendimia de 2002, sólo en algunos vinos de la vendimia de 2003, y en ninguno de los vinos de la vendimia de 2004 (Tabla 7). Por tanto fue imposible establecer un efecto claro de la microoxigenación sobre ese tipo de compuestos.

Resultados. Efecto de la microoxigenación en los vinos jóvenes

Tabla 7. Concentración (mg/L) de nuevos pigmentos derivados de condensaciones directas (Σ CD), condensaciones mediadas por el acetaldehído (Σ A-etil-T) y condensaciones antocianos-vinilfenoles (Mv-vinilfenol) de los vinos elaborados con cada una de las variedades en las vendimias de 2002, 2003 y 2004. Valores con diferentes letras indica diferencias estadísticamente significativas entre el vino testigo y microoxigenado en el mismo momento del tratamiento y la misma vendimia.

MENCÍA										
		Vendimia 2002			Vendimia 2003			Vendimia 2004		
		Σ CD	Σ A-etil-T	Mv-vinilfenol	Σ CD	Σ A-etil-T	Mv-vinilfenol	Σ CD	Σ A-etil-T	Mv-vinilfenol
Vino Inicial		3,06	1,79	0,40	n.d	0,31	n.d	1,44	0,24	n.d
Fin MO	T	4,68 a	1,51 b	0,44 a	0,05 a	0,17 a	0,43 a	1,35 a	1,33 a	n.d
	MO	5,11 a	1,10 a	0,48 a	0,10 a	0,18 a	0,54 b	1,36 a	1,34 a	n.d
Fin FML	T	3,46 a	1,48 a	0,37 a	1,32 a	0,52 a	0,20 a	2,05 a	0,93 b	n.d
	MO	3,70 a	1,69 b	0,39 a	1,33 a	0,58 b	0,25 b	1,96 a	0,79 a	n.d

TINTA DEL PAÍS										
		Vendimia 2002			Vendimia 2003			Vendimia 2004		
		Σ CD	Σ A-etil-T	Mv-vinilfenol	Σ CD	Σ A-etil-T	Mv-vinilfenol	Σ CD	Σ A-etil-T	Mv-vinilfenol
Vino Inicial		1,45	0,69	0,41	1,18	0,45	0,19	8,89	n.d	n.d
Fin MO	T	1,62 a	0,91 b	0,44 b	1,22 b	0,33 a	n.d	5,42 b	n.d	n.d
	MO	1,82 b	0,37 a	0,33 a	1,00 a	0,34 a	n.d	3,72 a	n.d	n.d
Fin FML	T	1,38 a	0,57 b	0,40 a	1,24 b	1,06 b	n.d	5,87 b	n.d	n.d
	MO	1,78 b	0,40 a	0,35 a	1,04 a	0,45 a	n.d	4,17 a	n.d	n.d

TINTA DE TORO										
		Vendimia 2002			Vendimia 2003			Vendimia 2004		
		Σ CD	Σ A-etil-T	Mv-vinilfenol	Σ CD	Σ A-etil-T	Mv-vinilfenol	Σ CD	Σ A-etil-T	Mv-vinilfenol
Vino Inicial		2,46	0,45	0,68	1,82	0,46	0,38	2,69	0,38	n.d
Fin MO	T	2,44 a	0,84 b	0,79 a	1,38 a	n.d	n.d	2,36 b	0,67 a	n.d
	MO	2,47 a	0,46 a	0,70 a	1,43 a	n.d	n.d	1,54 a	0,75 b	n.d
Fin FML	T	2,15 a	0,60 a	0,92 b	1,67 a	0,42 a	n.d	2,04 b	0,38 a	n.d
	MO	2,54 b	1,03 b	0,72 a	1,56 a	0,46 b	n.d	1,22 a	0,80 b	n.d

TEMPRANILLO										
		Vendimia 2002			Vendimia 2003			Vendimia 2004		
		Σ CD	Σ A-etil-T	Mv-vinilfenol	Σ CD	Σ A-etil-T	Mv-vinilfenol	Σ CD	Σ A-etil-T	Mv-vinilfenol
Vino Inicial		1,26	0,69	0,52	1,29	0,52	n.d	3,18	n.d	n.d
Fin MO	T	0,96 a	0,73 a	0,65 b	1,77 b	0,41 a	n.d	2,90 b	n.d	n.d
	MO	1,34 b	0,75 a	0,52 a	1,53 a	0,34 a	n.d	1,71 a	n.d	n.d
Fin FML	T	0,46 a	0,62 a	0,60 a	1,51 a	0,22 a	n.d	2,80 b	0,69 b	n.d
	MO	0,95 b	0,58 a	0,59 a	1,53 a	0,22 a	n.d	1,61 a	0,42 a	n.d

TINTO FINO										
		Vendimia 2002			Vendimia 2003			Vendimia 2004		
		Σ CD	Σ A-etil-T	Mv-vinilfenol	Σ CD	Σ A-etil-T	Mv-vinilfenol	Σ CD	Σ A-etil-T	Mv-vinilfenol
Vino Inicial		-	-	-	2,25	0,42	n.d	3,10	0,09	n.d
Fin MO	T	-	-	-	0,10 a	0,13 a	n.d	2,06 a	0,30 a	n.d
	MO	-	-	-	0,10 a	0,38 b	n.d	2,03 a	0,33 b	n.d
Fin FML	T	-	-	-	0,20 b	0,22 a	0,20 a	1,98 a	0,34 a	n.d
	MO	-	-	-	0,16 a	0,27 b	0,17 a	1,68 a	0,38 b	n.d

IV.1.3.4.-Porcentaje de nuevos pigmentos

Se decidió evaluar el porcentaje de los denominados nuevos antocianos, como un índice de evaluación global de la evolución de la composición antociánica. Para ello se comparó el contenido de estos pigmentos incluyendo los piranoantocianos y compuestos de condensación directa y mediada por el acetaldehído (antociano-tanino), con respecto a la concentración total de antocianos, identificados y cuantificados por HPLC. La Figura 43 muestra estos datos, en ella se puede observar que los vinos microoxigenados presentaron mayor porcentaje de estos compuestos que sus correspondientes vinos testigos.

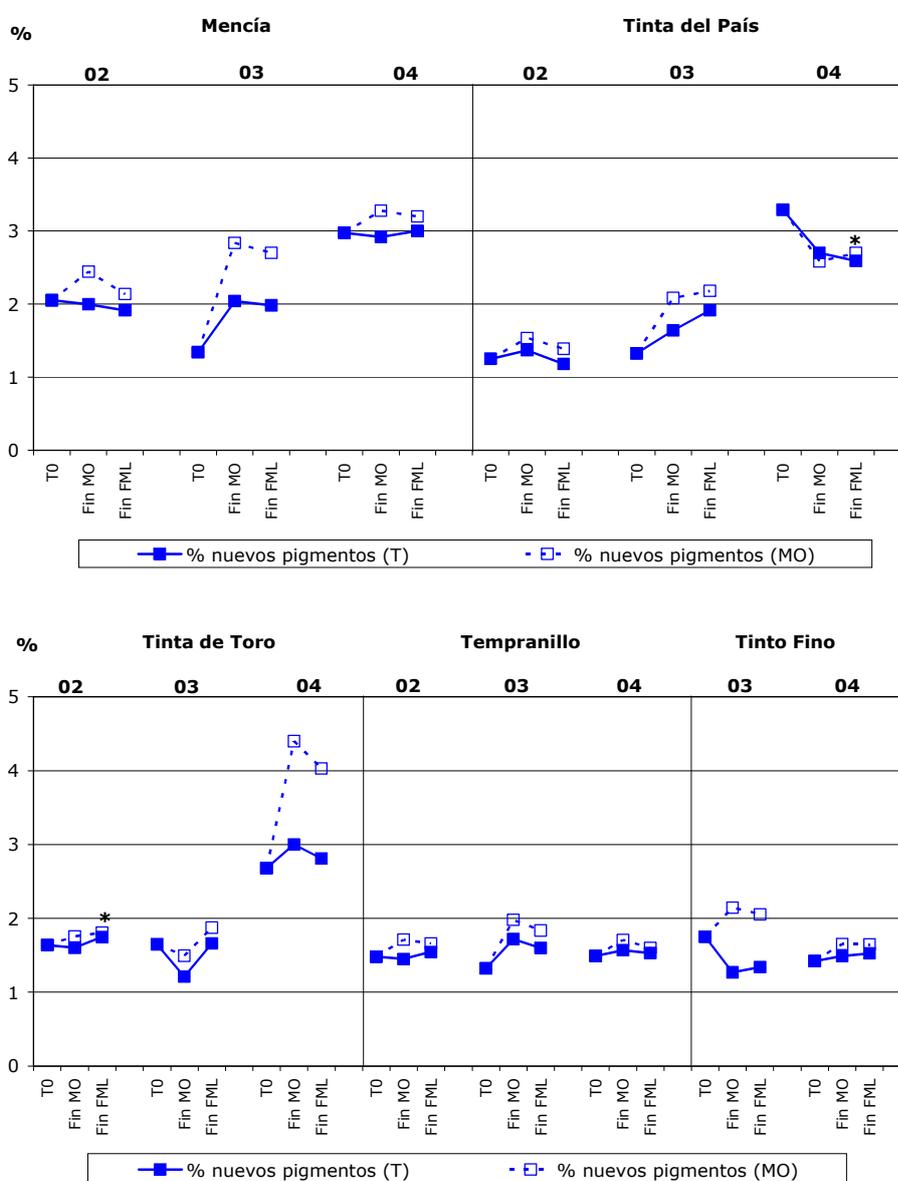


Figura 43. Valores del porcentaje de nuevos pigmentos de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de cada variedad y añada. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Por tanto, en general se puede afirmar que la adición de oxígeno influye en las reacciones de cicloadición y condensación en las que intervienen los antocianos para dar lugar a la formación de los nuevos pigmentos.

IV.1.4.-EVOLUCIÓN DEL COLOR

El color de los vinos se evaluó mediante la medida de los índices colorimétricos de Glories: intensidad colorante, porcentaje de rojo, porcentaje de amarillo, porcentaje de azul y tonalidad; y los parámetros CIELab (a^* , b^* , L^* , C^* y h^*).

Evidentemente, todos los cambios descritos anteriormente relativos a la composición fenólica y antociánica de los vinos estudiados, tuvieron una repercusión directa en sus características cromáticas, ya que estos compuestos son los responsables del color del vino.

IV.1.4.1.-Intensidad Colorante y Tonalidad

En general, hasta el final de la fermentación maloláctica, la intensidad colorante de los vinos testigos presentó una tendencia decreciente. Al finalizar el tratamiento de microoxigenación la mayoría de los vinos microoxigenados presentaron un aumento de la intensidad colorante, mostrando valores estadísticamente superiores de intensidad colorante que los vinos testigos (Figura 44). Estas diferencias se mantuvieron en los vinos finales aunque fueron menos importantes.

Son muchos los trabajos que han encontrado diferencias estadísticas entre el vino testigo y microoxigenado, con valores superiores de intensidad colorante en el vino microoxigenado (Amati et al., 2000; Castellari et al., 2000; Ferrarini et al., 2001; Atanasova et al., 2002; Cabanillas et al., 2001; Otto, 2003; Pino et al., 2004; Cano López et al., 2005; Iniesta y Ramírez, 2005; Pérez-Magariño et al., 2007). En cambio otros autores como Castellari et al. (1998) y Amati et al. (2000) hallaron valores de intensidad colorante significativamente inferiores en el vino microoxigenado tras aplicar la microoxigenación en fase prefermentativa.

El aumento de la intensidad colorante en los vinos microoxigenados después del tratamiento de microoxigenación, e incluso el mayor valor de intensidad colorante en el vino microoxigenado después de la fermentación maloláctica a

pesar de la pérdida de antocianos comentada en el apartado IV.1.2.1 puede deberse a mayores niveles de antocianos poliméricos en los vinos microoxigenados, pigmentos que se consideran en parte responsables de la estabilidad de color de los vinos en el tiempo.

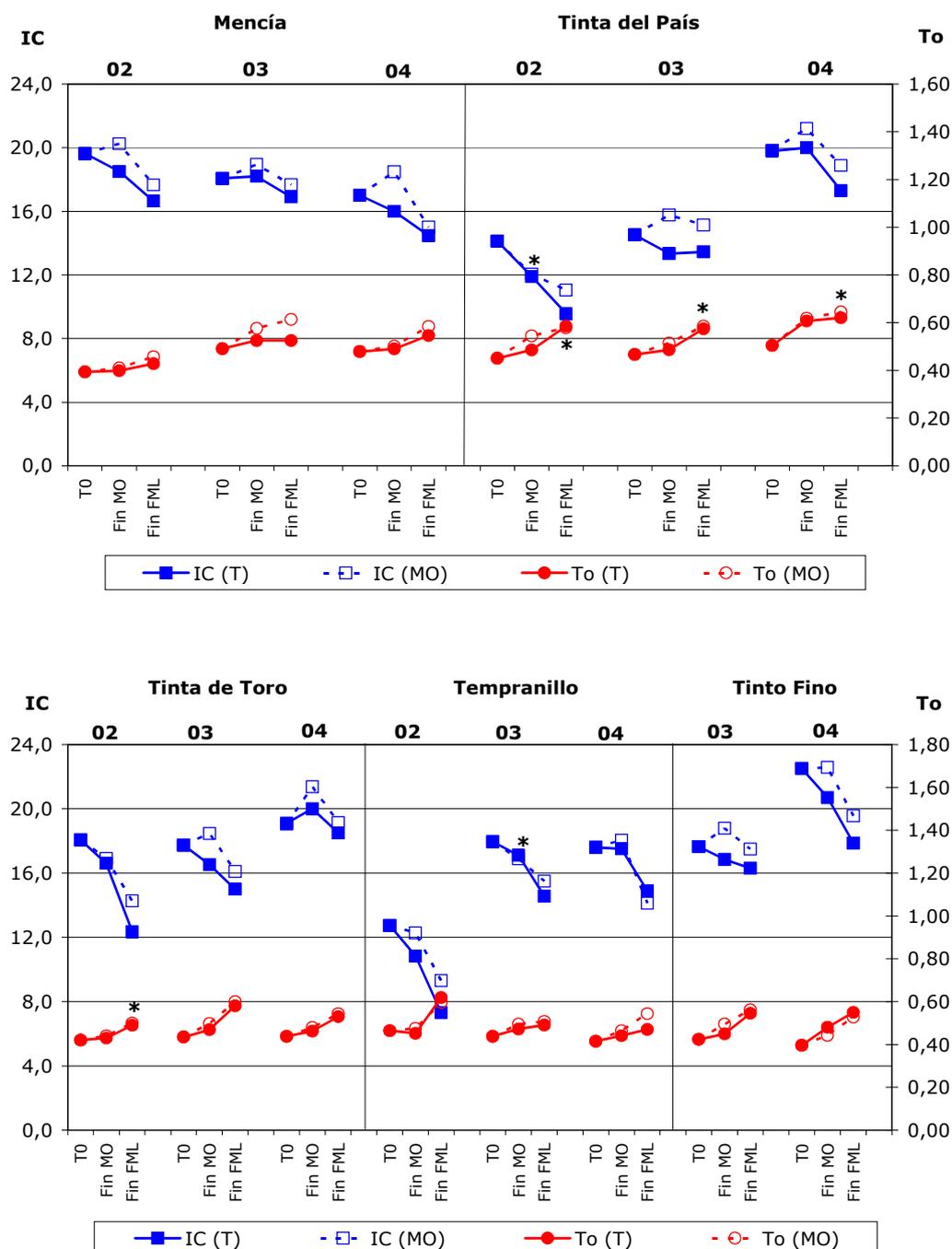


Figura 44. Valores de intensidad colorante (IC) y Tonalidad (To) del vino testigo (T) y microoxigenado (MO) de cada variedad y añada. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

De todo ello se deduce la importancia que tiene el momento de aplicación del tratamiento, corroborando lo discutido por otros autores (Parish et al., 2000; Bosso et al., 2000; Cabanillas et al., 2001; Castellari et al., 2000; Pour-Nikfardjam y Dykes, 2003; Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2002b y 2003a; Sánchez-Iglesias et al., 2005; Pérez-Magariño et al., 2007) que han puesto de manifiesto que los efectos más significativos y favorables se obtuvieron cuando la microoxigenación se aplicó al finalizar la fermentación alcohólica y antes de la fermentación maloláctica, no observándose efectos significativos cuando la microoxigenación se realizó en otras etapas.

Los valores de tonalidad aumentaron ligeramente durante el tratamiento de microoxigenación y tras la fermentación maloláctica en todos los vinos y en las tres vendimias, encontrándose en general en todos los vinos y en las tres vendimias diferencias estadísticamente significativas entre los vinos testigos y sus correspondientes microoxigenados, con valores superiores en los vinos microoxigenados (Figura 44). Estos resultados están de acuerdo con lo observado por otros autores (Castellari et al., 1998; Amati et al., 2000; Cabanillas et al., 2001; Atanasova et al., 2002). Sin embargo, en los vinos de la variedad Tinta del País no se encontraron diferencias estadísticamente significativas al finalizar la fermentación maloláctica, e incluso se encontraron valores de tonalidad inferiores en el vino microoxigenado de la variedad Tinto Fino en la vendimia de 2004. Estos últimos efectos fueron también descritos por Celayeta y Suberviola (2003) y por Pino et al. (2004).

En resumen, el tratamiento de microoxigenación produjo un aumento de la tonalidad de los vinos estadísticamente significativo, aunque las diferencias no fueron cualitativamente ni cuantitativamente importantes y fueron probablemente consecuencia de las reacciones de oxidación, condensación y polimerización asociadas a la pérdida de los antocianos libres responsables del color rojo.

Cabe señalar que las diferencias de tonalidad entre los vinos testigo y microoxigenado no fueron apreciadas por catadores expertos (González-Sanjosé et al., 2005). Por tanto, se puede considerar que los compuestos fenólicos no sufrieron una fuerte oxidación por la presencia de una mayor cantidad de oxígeno, hecho que coincide con lo observado por otros autores (Bosso et al., 2000; Castellari et al., 2000; Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2002b; Pino et al., 2004).

IV.1.4.2.-Porcentaje Rojo, Amarillo y Azul

Se observó una disminución progresiva del porcentaje de rojo, como era de esperar, teniendo en cuenta la pérdida de antocianos ya descrita (Figura 45). A su vez se percibieron ligeros incrementos del porcentaje de azul y amarillo. Estos cambios cromáticos están relacionados con las reacciones que tienen lugar entre los compuestos fenólicos. Así el aumento del porcentaje de amarillo está vinculado a las reacciones de degradación oxidativas, mientras que las combinaciones entre antocianos y taninos suponen esencialmente un descenso del porcentaje de rojo y modifican la componente azul.

En general, los vinos testigos presentaron valores de porcentaje de rojo superiores a los vinos microoxigenados en todas las variedades estudiadas tras el tratamiento de microoxigenación (Figura 45), resultados que coinciden con los obtenidos por Castellari et al. (1998) que encontraron valores de absorbancia a 520 nm superiores en los vinos testigos que en los microoxigenados después de seis meses de almacenamiento en botella.

Tras la fermentación maloláctica las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas en todos los casos. De esta forma los vinos elaborados con la variedad Tinta del País no presentaron diferencias en las tres vendimias estudiadas entre el vino testigo y el microoxigenado al finalizar la fermentación maloláctica, e igualmente ocurrió en los vinos Tinta de Toro en la vendimia de 2004. Estudios previos, Cabanillas et al. (2001) y Castellari et al. (2000), mostraron resultados similares cuando se aplicaron dosis reducidas de oxígeno.

El aumento del porcentaje de color azul observado en todos los vinos, y especialmente en los vinos microoxigenados (Figura 45), se debe esencialmente a la formación de nuevos pigmentos de tonalidades azules.

Además, la ganancia de azul está asociada a la pérdida de rojo ya que los nuevos pigmentos, algunos responsables del desplazamiento batocrómico (hacia longitudes de onda más altas), se forman a partir de antocianos libres que son los máximos responsables del color rojo. En general, los vinos microoxigenados presentaron porcentajes de azul estadísticamente superiores a las de sus respectivos vinos testigo, resultados que concuerdan con los encontrados por otros autores (Amati et al., 2000; Bosso et al., 2000; Otto, 2003).

Resultados. Efecto de la microoxigenación en los vinos jóvenes

Finalmente, se observaron diferencias estadísticas en el porcentaje de amarillo entre los vinos testigo y microoxigenados, presentando los vinos microoxigenados porcentajes significativamente superiores a los vinos testigos (Figura 45). Esta tendencia es consecuencia de la formación de polímeros de color pardo y de pigmentos con desplazamiento hipsocrómico (hacia el naranja).

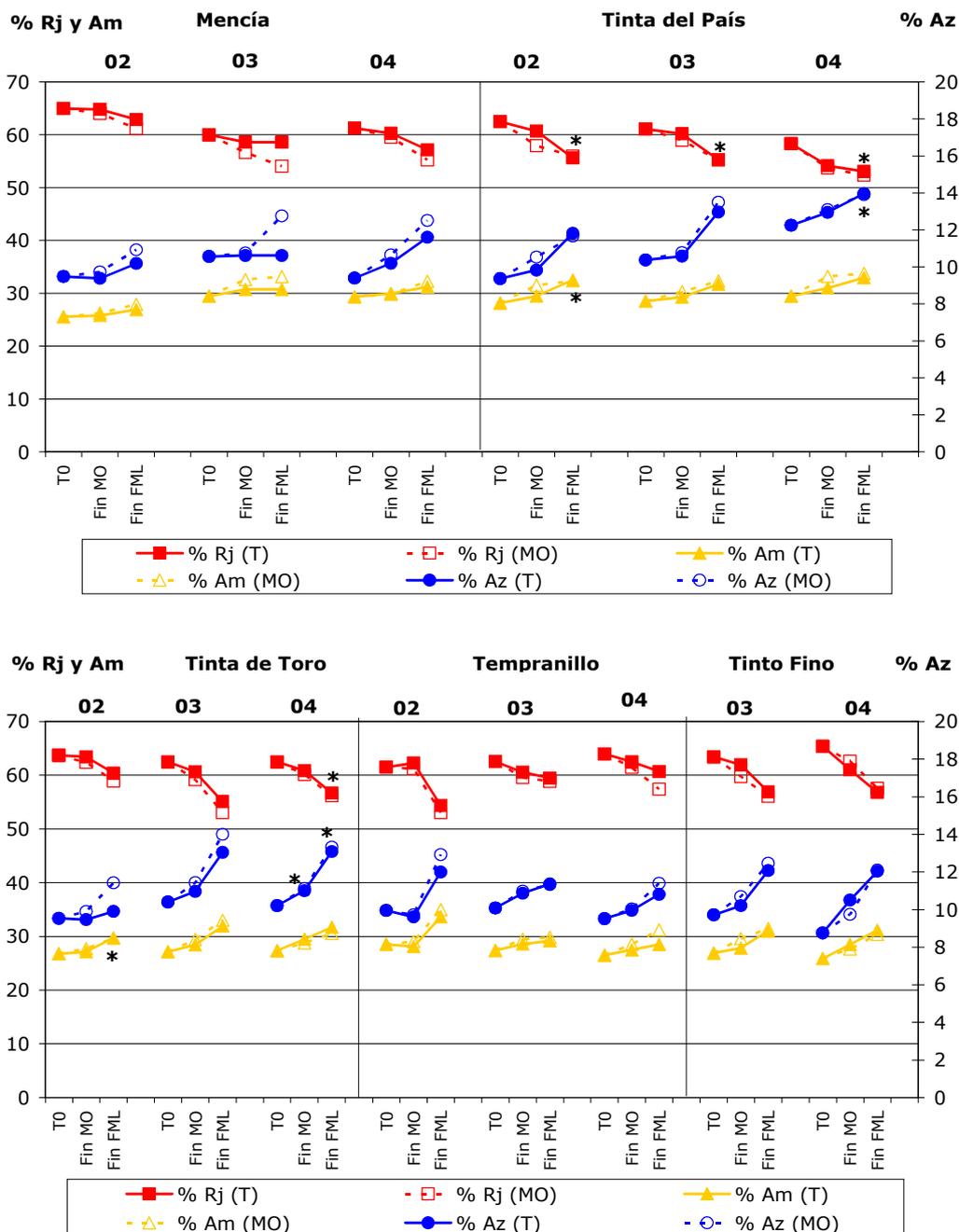


Figura 45. Valores de porcentaje de rojo (% Rj), Azul (% Az) y amarillo (% Am) del vino testigo (T) y microoxigenado (MO) de cada variedad y añada. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.1.4.3.-Diferencias de color entre vinos

Los datos de los parámetros CIELab mostraron resultados similares a los comentados para los parámetros de Glories, por lo que no se comentarán individualmente. Sin embargo, se comentarán los resultados relativos a las diferencias de color (ΔE^*) encontradas entre los vinos testigo y microoxigenados al finalizar la fermentación maloláctica (Figura 46). Como ya se comentó en el apartado III.3.4.2. se considera que dos vinos con valores de ΔE^* iguales o superiores a 3 unidades CIELab, presentan diferencias de color potencial o teóricamente perceptibles en cata.

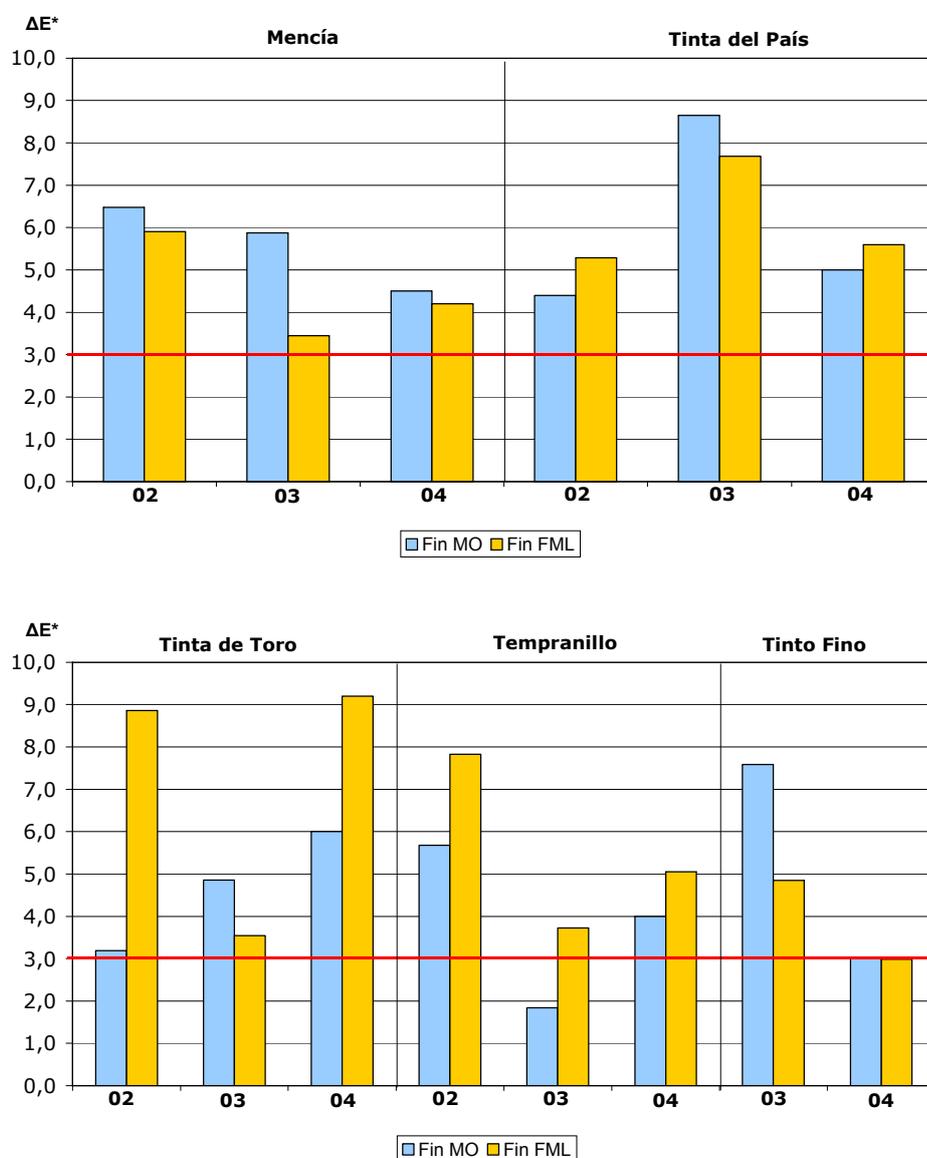


Figura 46. Diferencias de color (ΔE^*) entre los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) al final del tratamiento de microoxigenación (Fin MO) y tras la fermentación maloláctica (Fin FML) de cada variedad.

Como puede verse en la Figura 46, muchas de las diferencias encontradas fueron superiores a 3 unidades CIELab, lo que indica que el tratamiento de microoxigenación produjo diferencias estadísticamente significativas de los parámetros cromáticos que debieran ser apreciados sensorialmente.

Estos resultados ponen claramente de manifiesto que el tratamiento de microoxigenación induce grandes modificaciones de las características cromáticas de los vinos, las cuales se manifiestan de forma más significativa al finalizar el tratamiento de microoxigenación en los vinos elaborados con las variedades Mencía y Tinto Fino. No obstante, al final de la fermentación maloláctica, fase en la que se produce una fuerte pérdida de pigmentos y de color si no se ha producido una estabilización previa, las diferencias son más importantes en los vinos elaborados con las variedades Tinta del País, Tinta de Toro y Tempranillo. Este hecho puede ser muy interesante sobre todo para vinos que madurarán en depósito, donde las posibilidades de estabilizar el color son menores con respecto a los que se envejecerán posteriormente en bodega.

IV.2.-EVOLUCIÓN DE LOS VINOS VARIETALES DURANTE EL ENVEJECIMIENTO EN BARRICA

En este apartado se estudia de la vendimia del 2002 y 2003 la evolución de todos los parámetros estudiados en los llamados vinos "jóvenes" durante veinticuatro meses de crianza en barrica de roble americano.

IV.2.1.-PARÁMETROS ENOLÓGICOS CLÁSICOS DEL VINO

La evolución de los parámetros enológicos clásicos de los vinos durante veinticuatro meses de crianza en barrica no mostró diferencias significativas entre vinos microoxigenados y testigos en prácticamente ninguno de los parámetros analizados, apareciendo tan sólo diferencias puntuales (Tabla 8 y 9), que no pueden ser atribuidas a ningún proceso enológico concreto.

IV.2.2.-COMPOSICIÓN FENÓLICA GLOBAL

La composición y concentración en el vino de los compuestos fenólicos depende no sólo de la uva y del proceso de vinificación, sino también de las reacciones químicas que tienen lugar durante el envejecimiento en la barrica. Estas reacciones modifican la composición fenólica del vino y sobre las que el aporte controlado de oxígeno antes de la crianza e incluso a través de la madera tendrá cierta influencia. Por ello, el objetivo de esta parte del estudio es determinar cómo ha influido la microoxigenación aplicada después de la fermentación alcohólica y antes de la fermentación maloláctica sobre la composición fenólica global del vino durante su envejecimiento en barrica.

IV.2.2.1.-Polifenoles Totales y Antocianos Totales

Los resultados presentados en las Figuras 47, 48, 49 y 50 corresponden a la evolución de la concentración de polifenoles totales y antocianos de los diferentes vinos elaborados en las vendimias 2002 y 2003.

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

Tabla 8. Parámetros enológicos clásicos de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las distintas variedades elaboradas en la vendimia de 2002 durante 24 meses de crianza en barrica de roble americano. Todos los datos están expresados como la media de dos réplicas \pm la incertidumbre del método. Los valores marcados en rojo indican diferencias estadísticamente significativas entre el vino testigo y el vino microoxigenado.

VENDIMIA 2002		pH	A. Total	SO2 L	SO2 T	Azúcar	Grado alc	A.V.	Málico	Tartárico	Potasio
EB	T	3,61 \pm 0,04	4,6 \pm 0,1	40 \pm 4	73 \pm 7	1,2 \pm 0,20	13,7 \pm 0,14	0,39 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,6 \pm 0,4	1375 \pm 70
	MO	3,67 \pm 0,04	4,6 \pm 0,1	38 \pm 4	60 \pm 7	1,2 \pm 0,20	13,8 \pm 0,14	0,49 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,0 \pm 0,4	1395 \pm 70
12 mB	T	3,46 \pm 0,04	5,0 \pm 0,1	25 \pm 4	57 \pm 7	1,5 \pm 0,20	13,6 \pm 0,14	0,75 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,4 \pm 0,4	1200 \pm 70
	MO	3,49 \pm 0,04	5,0 \pm 0,2	23 \pm 4	55 \pm 7	1,6 \pm 0,20	13,9 \pm 0,14	0,79 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,3 \pm 0,4	1200 \pm 70
24 mB	T	3,47 \pm 0,04	5,0 \pm 0,1	25 \pm 4	60 \pm 7	1,2 \pm 0,20	13,8 \pm 0,14	0,68 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,1 \pm 0,4	1165 \pm 70
	MO	3,53 \pm 0,04	5,0 \pm 0,1	22 \pm 4	63 \pm 7	1,3 \pm 0,20	14,0 \pm 0,14	0,73 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,1 \pm 0,4	1170 \pm 70
EB	T	3,67 \pm 0,04	4,5 \pm 0,1	21 \pm 4	56 \pm 7	1,2 \pm 0,20	12,8 \pm 0,14	0,46 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,5 \pm 0,4	1345 \pm 70
	MO	3,63 \pm 0,04	4,7 \pm 0,1	24 \pm 4	54 \pm 7	1,2 \pm 0,20	12,8 \pm 0,14	0,47 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,5 \pm 0,4	1300 \pm 70
12 mB	T	3,62 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	23 \pm 4	57 \pm 7	1,5 \pm 0,20	13,1 \pm 0,14	0,82 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,3 \pm 0,4	1295 \pm 70
	MO	3,61 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	20 \pm 4	55 \pm 7	1,6 \pm 0,20	13,1 \pm 0,14	0,73 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,6 \pm 0,4	1325 \pm 70
24 mB	T	3,66 \pm 0,04	5,0 \pm 0,1	20 \pm 4	55 \pm 7	1,2 \pm 0,20	13,5 \pm 0,14	0,86 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,1 \pm 0,4	1165 \pm 70
	MO	3,65 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	21 \pm 4	52 \pm 7	1,2 \pm 0,20	13,5 \pm 0,14	0,79 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	1080 \pm 70
EB	T	3,70 \pm 0,04	4,6 \pm 0,1	27 \pm 4	63 \pm 7	1,2 \pm 0,20	13,6 \pm 0,14	0,34 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,7 \pm 0,4	1405 \pm 70
	MO	3,76 \pm 0,04	4,5 \pm 0,1	24 \pm 4	60 \pm 7	1,2 \pm 0,20	13,7 \pm 0,14	0,49 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,1 \pm 0,4	1405 \pm 70
12 mB	T	3,59 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	25 \pm 4	57 \pm 7	1,5 \pm 0,20	13,7 \pm 0,14	0,77 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,4 \pm 0,4	1295 \pm 70
	MO	3,57 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	21 \pm 4	52 \pm 7	1,4 \pm 0,20	13,7 \pm 0,14	0,76 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	1250 \pm 70
24 mB	T	3,67 \pm 0,04	4,7 \pm 0,1	23 \pm 4	53 \pm 7	1,2 \pm 0,20	14,1 \pm 0,14	0,76 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,1 \pm 0,4	1135 \pm 70
	MO	3,65 \pm 0,04	4,7 \pm 0,1	20 \pm 4	55 \pm 7	1,2 \pm 0,20	14,1 \pm 0,14	0,76 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,0 \pm 0,4	1060 \pm 70
EB	T	3,55 \pm 0,04	4,6 \pm 0,1	26 \pm 4	58 \pm 7	1,2 \pm 0,20	13,7 \pm 0,14	0,46 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,1 \pm 0,4	1080 \pm 70
	MO	3,56 \pm 0,04	4,6 \pm 0,1	22 \pm 4	50 \pm 7	1,2 \pm 0,20	13,6 \pm 0,14	0,56 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,1 \pm 0,4	1125 \pm 70
12 mB	T	3,49 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	24 \pm 4	60 \pm 7	1,6 \pm 0,20	13,7 \pm 0,14	0,75 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,4 \pm 0,4	1155 \pm 70
	MO	3,49 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	25 \pm 4	57 \pm 7	1,6 \pm 0,20	13,8 \pm 0,14	0,81 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	1110 \pm 70
24 mB	T	3,58 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	20 \pm 4	55 \pm 7	1,2 \pm 0,20	13,8 \pm 0,14	0,84 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,0 \pm 0,4	940 \pm 70
	MO	3,57 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	21 \pm 4	56 \pm 7	1,2 \pm 0,20	13,7 \pm 0,14	0,78 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,1 \pm 0,4	1065 \pm 70

Tabla 9. Parámetros enológicos clásicos de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las distintas variedades elaboradas en la vendimia de 2003 durante 24 meses de crianza en barrica de roble americano. Todos los datos están expresados como la media de dos réplicas \pm la incertidumbre del método. Los valores marcados en rojo indican diferencias estadísticamente significativas entre el vino testigo y el vino microoxigenado.

VENDIMIA 2003		pH	A. Total	SO2 L	SO2 T	Azúcar	Grado alc	A.V.	Málico	Tartárico	Potasio
Mencia	T	3,59 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	12 \pm 4	36 \pm 7	1,7 \pm 0,20	15,4 \pm 0,14	0,49 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	1270 \pm 70
	MO	3,57 \pm 0,04	5,0 \pm 0,1	13 \pm 4	27 \pm 7	1,6 \pm 0,20	15,3 \pm 0,14	0,63 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,4 \pm 0,4	1220 \pm 70
	T	3,63 \pm 0,04	4,6 \pm 0,1	15 \pm 4	31 \pm 7	1,7 \pm 0,20	15,4 \pm 0,14	0,70 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,0 \pm 0,4	1170 \pm 70
	MO	3,58 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	11 \pm 4	27 \pm 7	1,6 \pm 0,20	15,5 \pm 0,14	0,77 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,1 \pm 0,4	1180 \pm 70
	T	3,70 \pm 0,04	5,1 \pm 0,1	13 \pm 4	26 \pm 7	1,7 \pm 0,20	15,8 \pm 0,14	0,80 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,4 \pm 0,4	1450 \pm 70
	MO	3,66 \pm 0,04	5,3 \pm 0,1	12 \pm 4	25 \pm 7	1,7 \pm 0,20	15,8 \pm 0,14	0,90 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,7 \pm 0,4	1430 \pm 70
Tinta del País	T	3,61 \pm 0,04	5,1 \pm 0,1	15 \pm 4	30 \pm 7	1,4 \pm 0,20	14,4 \pm 0,14	0,73 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	1280 \pm 70
	MO	3,62 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	11 \pm 4	25 \pm 7	1,4 \pm 0,20	14,6 \pm 0,14	0,68 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	1275 \pm 70
	T	3,61 \pm 0,04	4,6 \pm 0,1	11 \pm 4	25 \pm 7	1,3 \pm 0,20	14,4 \pm 0,14	0,83 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,1 \pm 0,4	900 \pm 70
	MO	3,56 \pm 0,04	4,6 \pm 0,1	13 \pm 4	26 \pm 7	1,3 \pm 0,20	14,5 \pm 0,14	0,81 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	975 \pm 70
	T	3,75 \pm 0,04	5,0 \pm 0,1	15 \pm 4	25 \pm 7	1,2 \pm 0,20	14,8 \pm 0,14	0,98 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,4 \pm 0,4	1040 \pm 70
	MO	3,78 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	11 \pm 4	26 \pm 7	1,2 \pm 0,20	14,9 \pm 0,14	0,98 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,3 \pm 0,4	1080 \pm 70
Tinta de Toro	T	3,65 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	19 \pm 4	36 \pm 7	1,5 \pm 0,20	14,6 \pm 0,14	0,53 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,6 \pm 0,4	1325 \pm 70
	MO	3,65 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	22 \pm 4	34 \pm 7	1,5 \pm 0,20	14,7 \pm 0,14	0,59 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,5 \pm 0,4	1350 \pm 70
	T	3,60 \pm 0,04	4,5 \pm 0,1	16 \pm 4	26 \pm 7	1,3 \pm 0,20	14,6 \pm 0,14	0,64 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,4 \pm 0,4	1185 \pm 70
	MO	3,65 \pm 0,04	4,7 \pm 0,1	13 \pm 4	26 \pm 7	1,3 \pm 0,20	14,7 \pm 0,14	0,73 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,5 \pm 0,4	1240 \pm 70
	T	3,70 \pm 0,04	5,0 \pm 0,1	14 \pm 4	27 \pm 7	1,4 \pm 0,20	14,9 \pm 0,14	0,82 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,6 \pm 0,4	1485 \pm 70
	MO	3,71 \pm 0,04	5,0 \pm 0,1	15 \pm 4	30 \pm 7	1,3 \pm 0,20	15,0 \pm 0,14	0,90 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,6 \pm 0,4	1495 \pm 70
Tempranillo	T	3,55 \pm 0,04	5,0 \pm 0,1	12 \pm 4	28 \pm 7	1,4 \pm 0,20	12,9 \pm 0,14	0,52 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	1235 \pm 70
	MO	3,52 \pm 0,04	5,0 \pm 0,1	13 \pm 4	27 \pm 7	1,4 \pm 0,20	13,0 \pm 0,14	0,53 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	1160 \pm 70
	T	3,55 \pm 0,04	4,6 \pm 0,1	16 \pm 4	31 \pm 7	1,2 \pm 0,20	13,0 \pm 0,14	0,66 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,1 \pm 0,4	935 \pm 70
	MO	3,56 \pm 0,04	4,6 \pm 0,1	17 \pm 4	36 \pm 7	1,2 \pm 0,20	13,0 \pm 0,14	0,67 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,3 \pm 0,4	860 \pm 70
	T	3,68 \pm 0,04	5,0 \pm 0,1	10 \pm 4	26 \pm 7	1,2 \pm 0,20	13,0 \pm 0,14	0,86 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,9 \pm 0,4	1005 \pm 70
	MO	3,71 \pm 0,04	5,0 \pm 0,1	11 \pm 4	25 \pm 7	1,2 \pm 0,20	12,9 \pm 0,14	0,83 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,8 \pm 0,4	955 \pm 70
Tinto Fino	T	3,60 \pm 0,04	5,0 \pm 0,1	21 \pm 4	29 \pm 7	1,5 \pm 0,20	14,3 \pm 0,14	0,57 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	2,0 \pm 0,4	1280 \pm 70
	MO	3,58 \pm 0,04	5,1 \pm 0,1	20 \pm 4	26 \pm 7	1,5 \pm 0,20	14,4 \pm 0,14	0,64 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,3 \pm 0,4	1280 \pm 70
	T	3,58 \pm 0,04	4,7 \pm 0,1	19 \pm 4	26 \pm 7	1,3 \pm 0,20	14,5 \pm 0,14	0,70 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,8 \pm 0,4	1150 \pm 70
	MO	3,57 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	17 \pm 4	27 \pm 7	1,3 \pm 0,20	14,6 \pm 0,14	0,78 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,5 \pm 0,4	1115 \pm 70
	T	3,65 \pm 0,04	5,2 \pm 0,1	15 \pm 4	26 \pm 7	1,4 \pm 0,20	14,7 \pm 0,14	0,97 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	2,0 \pm 0,4	1185 \pm 70
	MO	3,74 \pm 0,04	5,0 \pm 0,1	12 \pm 4	26 \pm 7	1,3 \pm 0,20	14,7 \pm 0,14	0,92 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,6 \pm 0,4	1125 \pm 70

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

Durante los veinticuatro meses de envejecimiento en barrica, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre el vino testigo y microoxigenado en ninguna de las variedades estudiadas y en ninguna de las dos vendimias en lo que al contenido de polifenoles totales se refiere medido como IPT (Figura 47 y 48). Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Celayeta y Suberviola (2003) y Llaudy et al. (2006), quienes aplicaron el aporte de pequeñas cantidades de oxígeno durante la crianza en barrica en el primero de los estudios, y durante tres meses en tanques de acero inoxidable y posterior envejecimiento del vino durante ocho meses en barrica en el segundo.

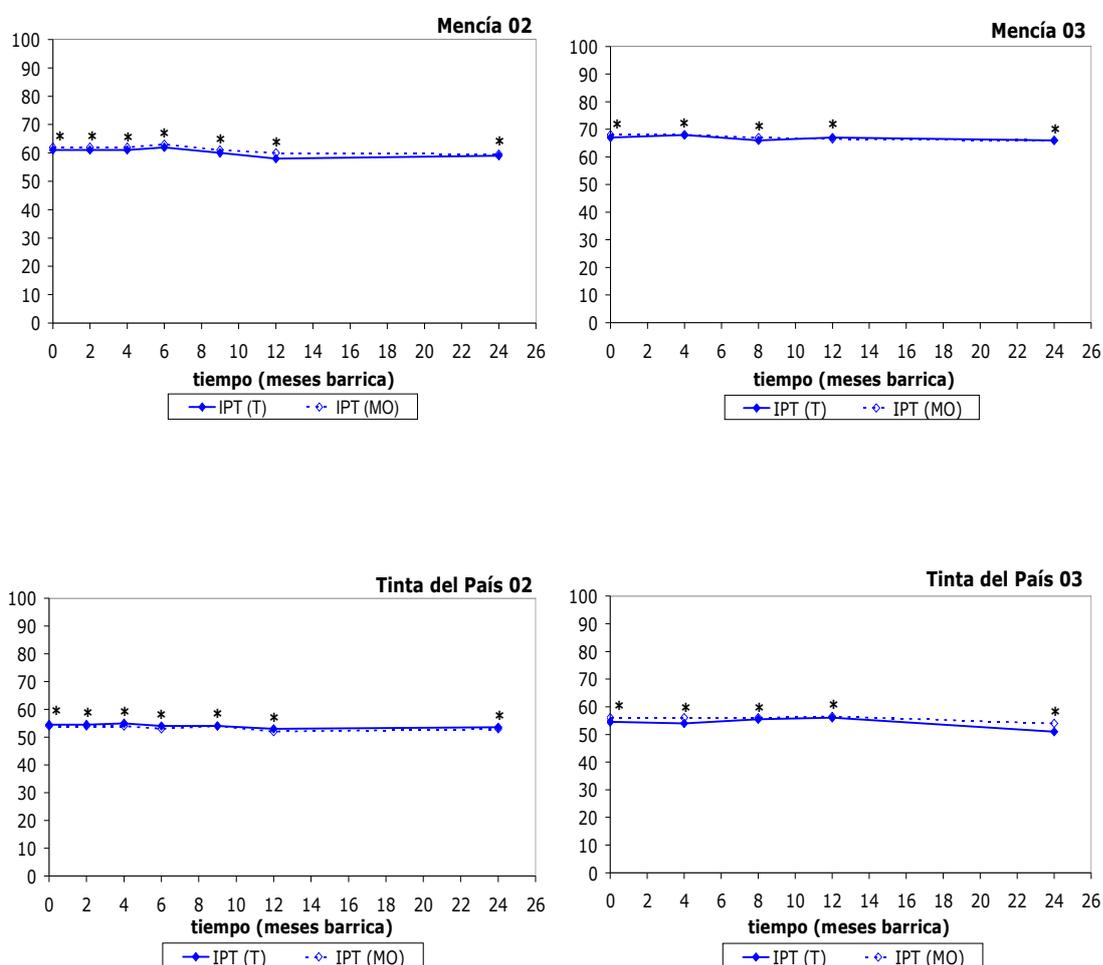


Figura 47. Índice de polifenoles totales (IPT) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de la variedad Mencía y Tinta del País de la vendimia de 2002 y 2003, en barrica de roble americano. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

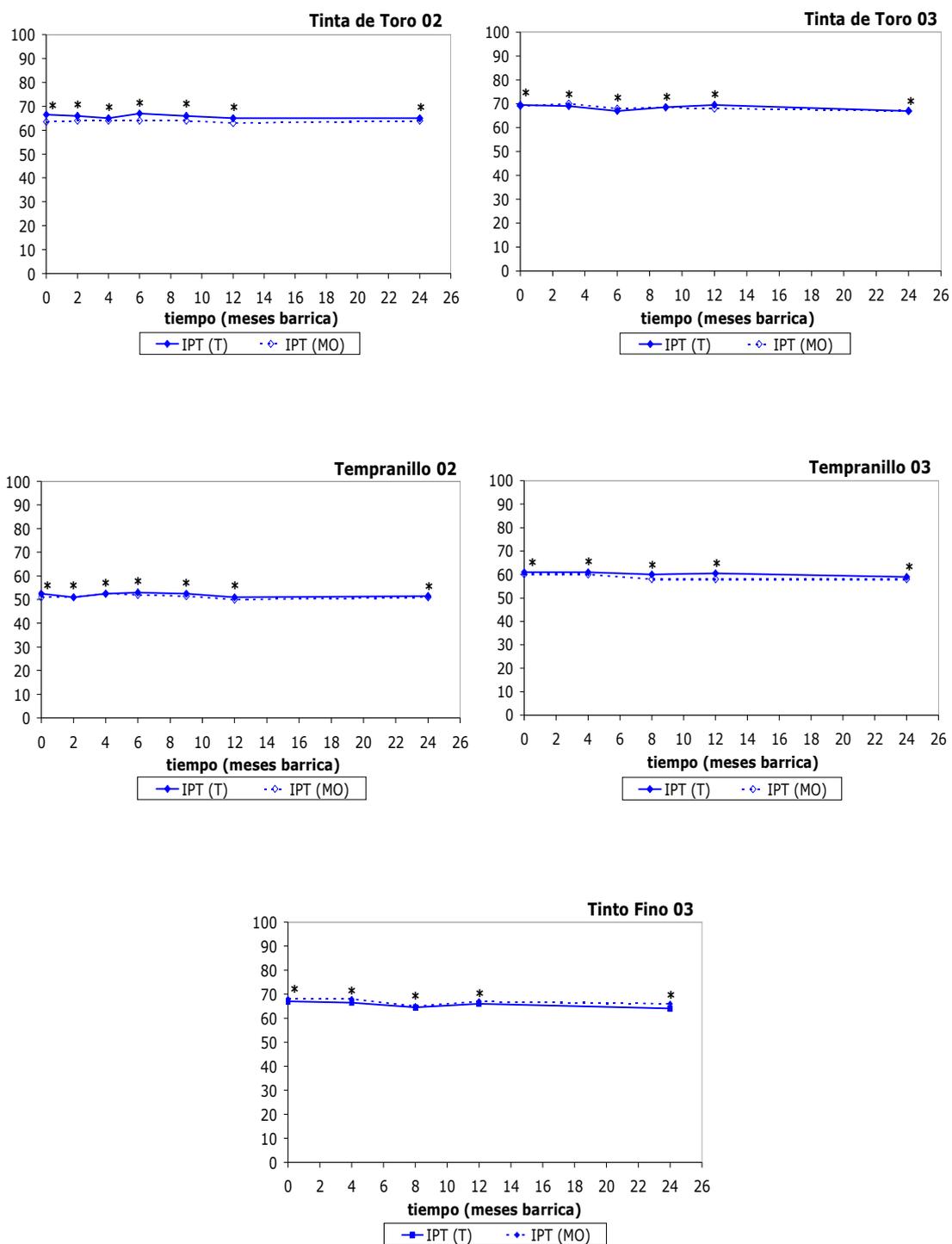


Figura 48. Índice de polifenoles totales (IPT) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino de la vendimia de 2002 y 2003, en barrica de roble americano. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

La medida de los polifenoles totales por el método de Folin-Ciocalteu tampoco ha puesto de manifiesto la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre los vinos testigos y microoxigenados en ninguna de las variedades y vendimias (Figura 49 y 50). Estos resultados están de acuerdo con los encontrados por Pérez-Magariño y González-Sanjosé (2002b) tras seis meses de envejecimiento en barrica de vinos que fueron puntualmente microoxigenados mediante "cliqueur" a los dos meses de su permanencia en la barrica.

El que no existan diferencias estadísticamente significativas entre el vino testigo y microoxigenado indica que el aporte de oxígeno realizado no dio lugar a la oxidación de los compuestos fenólicos. Así mismo, el que la concentración de estos compuestos se mantuviera constante a lo largo del proceso de envejecimiento parece indicar que las pérdidas que se pudieran dar de estos compuestos por los procesos de clarificación natural que ocurren en la barrica, donde los compuestos fenólicos son arrastrados por la precipitación de materia coloidal, pueden ser compensadas por los procesos extractivos de compuestos fenólicos desde la madera (Moutounet et al., 1992; Vivas y Glories, 1996a; Puech et al., 1999), compuestos que pueden participar en las reacciones de polimerización tanino-tanino y/o condensación antociano-tanino dando lugar a otros compuestos fenólicos nuevos.

Las diferencias encontradas entre el vino testigo y el vino microoxigenado en el contenido de antocianos totales después del tratamiento de microoxigenación y hasta el final de la fermentación maloláctica comentadas en el apartado IV.1.2.1, se mantuvieron en los vinos de Mencía, Tinta del País y Tinto Fino de la vendimia del 2003 durante los veinticuatro meses de crianza en barrica, y hasta los doce y nueve meses en los vinos de Tempranillo y Tinta de Toro respectivamente, presentando en todo momento el vino microoxigenado una concentración significativamente inferior al vino testigo. Sin embargo, en los vinos elaborados en la vendimia de 2002, estas diferencias debidas al tratamiento de microoxigenación fueron desapareciendo a lo largo de la crianza. Así, en los vinos elaborados con las variedades Mencía y Tinta del País no se encontraron diferencias estadísticamente significativas durante los veinticuatro meses de envejecimiento, mientras que los vinos de las variedades Tinta de Toro y Tempranillo sólo presentaron diferencias estadísticas hasta los seis y doce meses de barrica respectivamente (Figuras 49 y 50).

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

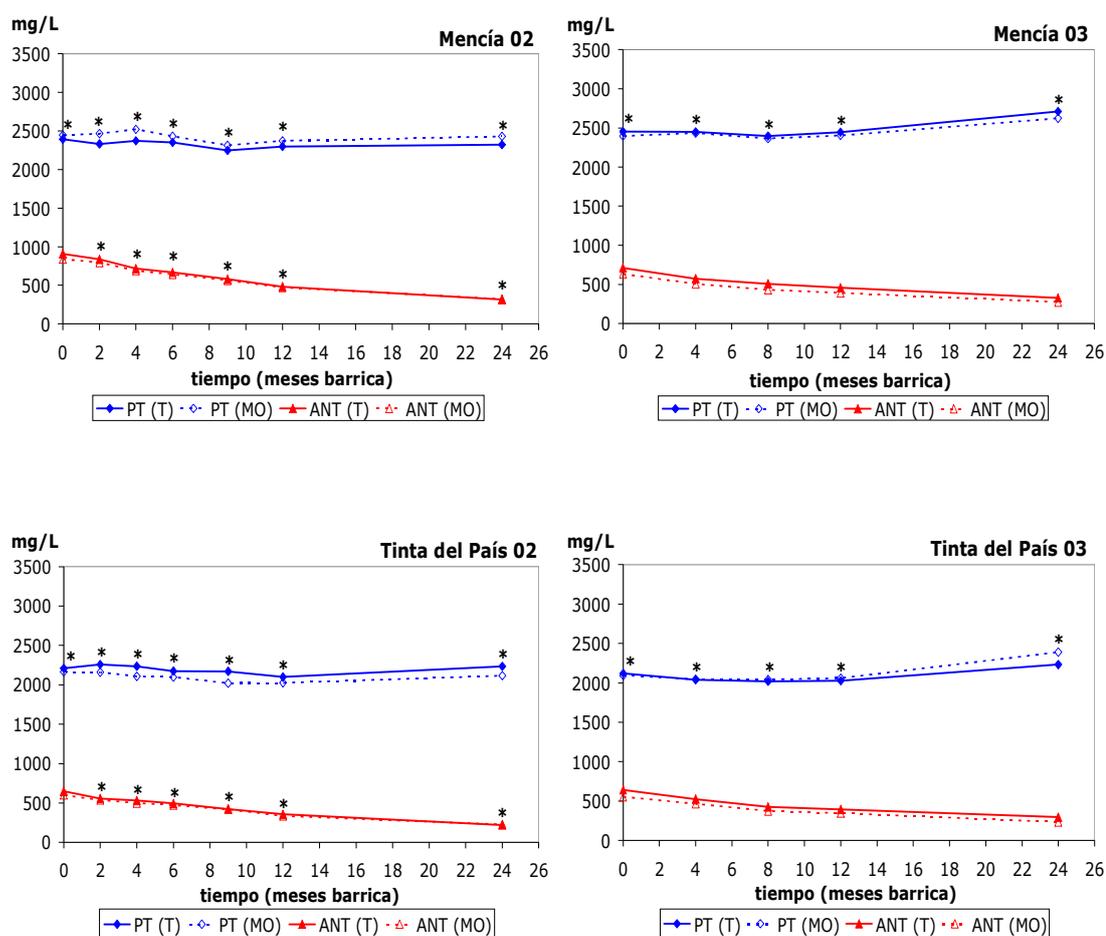


Figura 49. Contenido de polifenoles totales (PT) y antocianos totales (ANT) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de la variedad Mencía y Tinta del País en la vendimia de 2002 y 2003 en barrica de roble americano. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Estas diferencias entre el vino testigo y microoxigenado en el contenido de antocianos totales han sido encontradas por otros autores (Castellari et al., 1998; Bosso et al., 2000) y en trabajos previos de este grupo. Así, Pérez-Magariño y González-Sanjosé (2003a) obtuvieron valores de antocianos totales significativamente inferiores en vinos que habían sido microoxigenados durante la fermentación alcohólica tras nueve meses de envejecimiento. Por el contrario, Llaudy et al. (2006) encontraron valores estadísticamente superiores de antocianos en los vinos microoxigenados tras aplicar la microoxigenación después de la fermentación alcohólica y antes de la fermentación maloláctica.

Además, existen otros trabajos (Celayeta y suberviola, 2003; Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2002b) en los que se aplicó oxígeno de forma

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

puntual durante la crianza en barricas, encontrándose un ligero descenso de los antocianos totales en los vinos microoxigenados frente a los testigos.

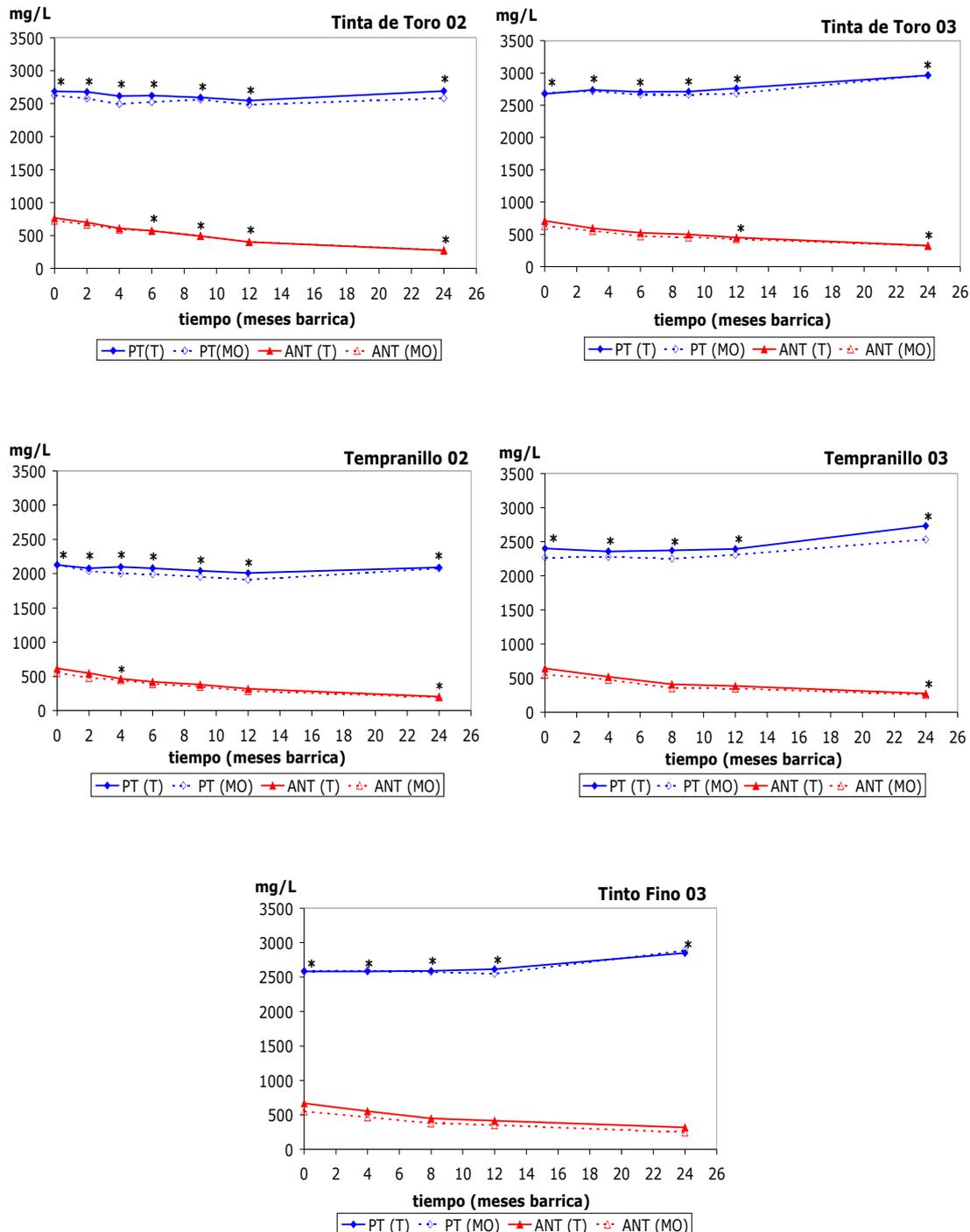


Figura 50. Contenido de polifenoles totales (PT) y antocianos totales (ANT) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino de la vendimia de 2002 y 2003 en barrica de roble americano. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

El contenido de antocianos totales de los vinos de las dos vendimias disminuyó durante la etapa de crianza en barrica, aunque esta caída fue más lenta, comparada con las que se produjeron en las primeras etapas de elaboración. Este fenómeno fue similar en todos los vinos, tanto testigos como microoxigenados, de todas las variedades estudiadas, y en las dos vendimias. Este descenso es atribuible a varios procesos: pérdida de antocianos libres al interaccionar con materia coloidal que precipita, a su degradación oxidativa, y a su reactividad con otros compuestos del vino generando nuevos pigmentos, que serán los responsables del color final del vino envejecido. En el último caso, el descenso de nivel no significa necesariamente una pérdida de estos compuestos sino una transformación. Esta evolución era de esperar puesto que estos procesos son propios del envejecimiento de los vinos tintos (Gómez-Cordovés et al., 1995; Del Alamo et al., 2000).

IV.2.2.2.-Antocianos poliméricos

Las diferencias encontradas entre los vinos testigo y microoxigenado fueron estadísticamente significativas en todos los vinos elaborados durante todo el periodo de crianza. Los vinos microoxigenados presentaron un porcentaje significativamente mayor de antocianos poliméricos que los vinos testigos en todos los casos (Figura 51), por tanto el efecto estabilizador del color de la microoxigenación se mantuvo durante la crianza. Esto se corroborará más adelante cuando se comenten los resultados correspondientes a los parámetros de color y concretamente la intensidad colorante.

Durante la crianza en barrica se observó un aumento considerable del contenido de antocianos polimerizados tanto en los vinos testigos como en los microoxigenados. Esto pone de manifiesto que durante la crianza en barrica también tiene lugar la formación de estos compuestos gracias al aporte de oxígeno que hay a través de los poros de la madera y esta formación se lleva a cabo de igual manera tanto en los vinos testigos como microoxigenados.

IV.2.2.3.-Catequinas y Proantocianidinas

Existen varios estudios (Revilla y González-Sanjosé 2001a y 2003; Fernández de Simón et al., 2003), que han puesto de manifiesto la tendencia de las catequinas y las proantocianidinas a cambiar durante la crianza de los vinos mediante reacciones de oxidación, condensación y polimerización. Por tanto este

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

tipo de reacciones van a influir de forma decisiva en los niveles de estos compuestos a lo largo del periodo de envejecimiento en barrica.

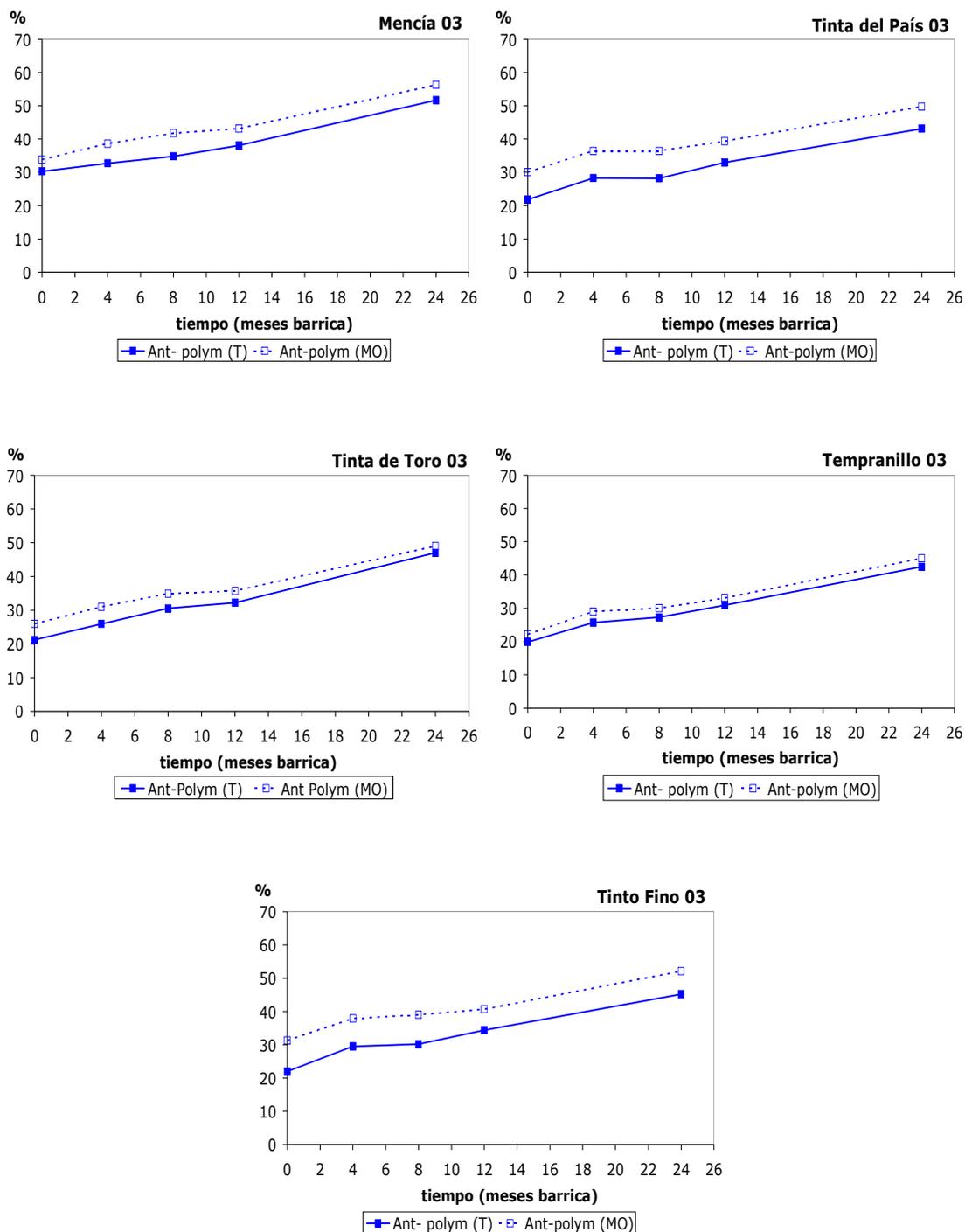


Figura 51. Porcentaje de antocianos poliméricos (Ant-polym) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de cada variedad elaborada en la vendimia de 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

Las Figuras 52 y 53 muestran la evolución del contenido de catequinas y proantocianidinas de los vinos testigos y microoxigenados de cada una de las variedades estudiadas en ambas vendimias.

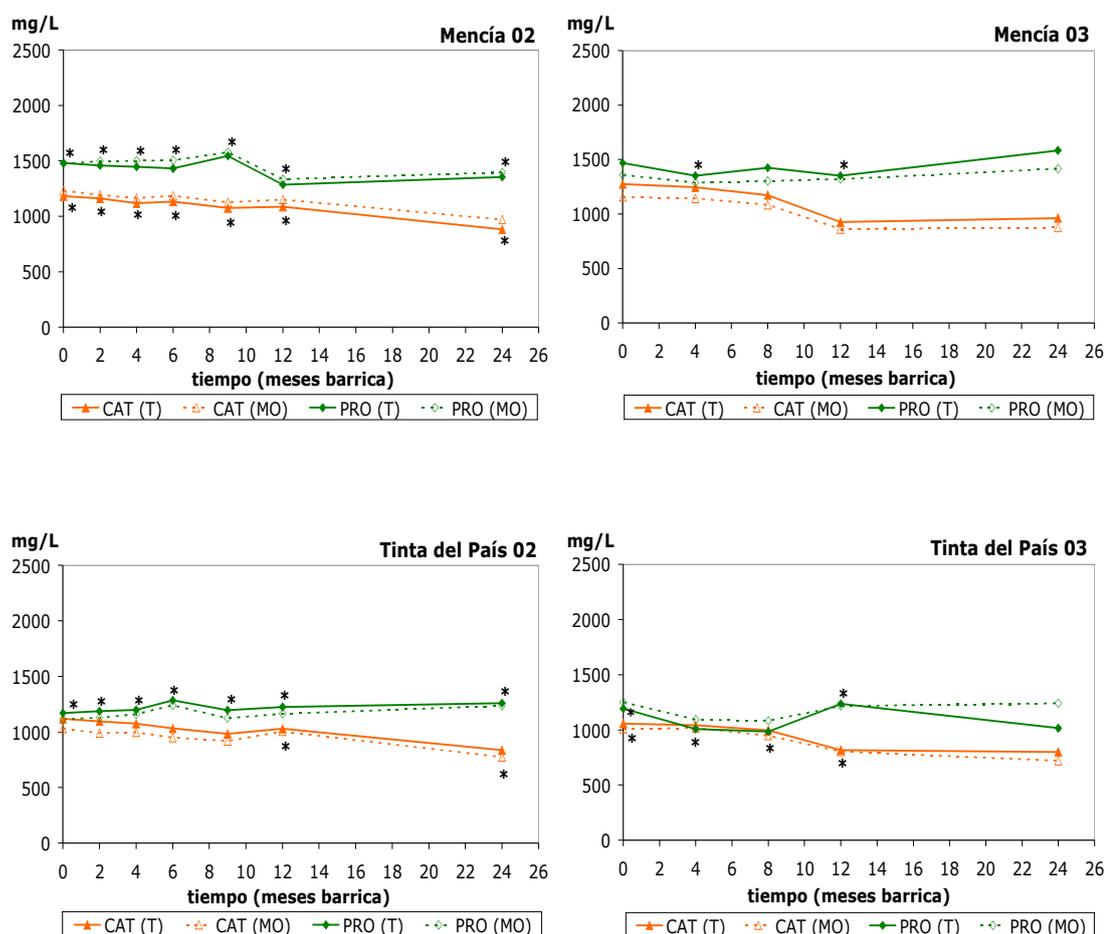


Figura 52. Contenido de catequinas (CAT) y proantocianidinas (PRO) del vino testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencía y Tinta del País (2002 y 2003). Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Se observaron cambios estadísticamente significativos en el contenido de catequinas y proantocianidinas durante la crianza de los vinos testigos y microoxigenados en algunas de las variedades estudiadas. Las mayores diferencias se encontraron en el contenido de catequinas, detectándose efecto añada y variedad. De esta forma se encontraron diferencias estadísticamente significativas en el contenido de catequinas durante la crianza en barrica entre el vino testigo y microoxigenado de la variedad Tinta del País en la vendimia de 2002 y de las variedades Mencía, Tempranillo y Tinto Fino en la vendimia de 2003

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

(Figuras 52 y 53), no encontrándose diferencias en el resto de los vinos. En los casos que existieron diferencias, los vinos microoxigenados presentaron concentraciones inferiores a los respectivos vinos testigo. Estos resultados coincidieron con los encontrados por Pérez-Magariño y González-Sanjosé (2003a) después de aplicar el tratamiento de microoxigenación durante la fermentación alcohólica y tras nueve meses de envejecimiento en barrica, y también con los obtenidos por Celayeta y Suberviola (2003), quienes aplicaron la microoxigenación de forma puntual durante la crianza en barrica. Sin embargo, Pérez-Magariño y González-Sanjosé (2002b) no detectaron diferencias estadísticas entre el vino testigo y microoxigenado tras aplicar oxígeno de forma puntual en barrica, y Llaudy et al. (2006) tampoco encontraron diferencias significativas después de ocho meses de envejecimiento en barrica.

En cuanto al contenido de proantocianidinas sólo se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los vinos testigos y microoxigenados en momentos puntuales de la crianza, no observándose en ningún momento un claro efecto de la adición de oxígeno. En este caso los resultados obtenidos por Llaudy et al. (2006) coinciden con los encontrados en este trabajo. Sin embargo, Pérez-Magariño y González-Sanjosé (2003a) encontraron concentraciones significativamente inferiores en el vino microoxigenado, mientras que estos mismos autores encontraron un resultado contrario en las experiencias realizadas con aporte puntual de oxígeno en barrica (Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2002b).

En general, se observó que el contenido de catequinas disminuyó ligeramente durante el tiempo de envejecimiento en todos los vinos y vendimias, mientras que los niveles de proantocianidinas se mantuvieron en general constantes, mostrando descensos puntuales.

El descenso de catequinas observado puede deberse como en el caso de los antocianos a fenómenos de estabilización y clarificación del vino (Izcara, 2004) y a su gran reactividad con los antocianos, o con ellos mismos, participando en reacciones de polimerización que conllevan la precipitación de los compuestos de alto grado de polimerización, disminuyendo también su contenido en el vino (Izcara, 2004). Las cinéticas de ambas reacciones son lentas y son más rápidas en presencia de acetaldehído (Cheynier et al., 2000), y cuya formación está favorecida por el aporte de oxígeno al vino, tal y como se ha comentado en apartados anteriores (II.5.1.4.).

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

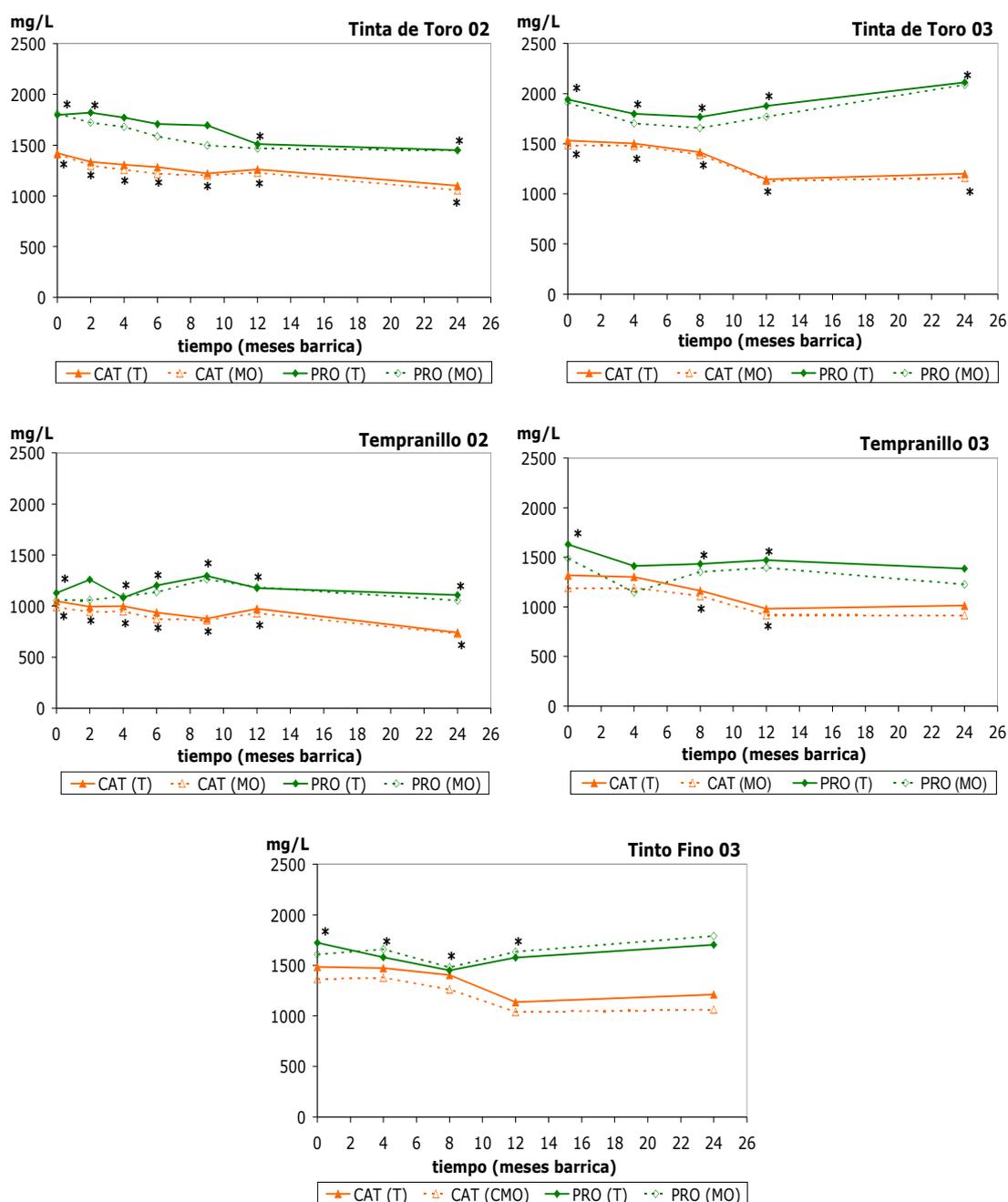


Figura 53. Contenido de catequinas (CAT) y proantocianidinas (PRO) del vino testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino (2002 y 2003). Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Por otro lado los descensos de proantocianidinas podrían ser debidos a la combinación de estos compuestos con los antocianos (Zamora, 1999; Santos-Buelga y Scalbert, 2000), a la polimerización consigo mismo, e incluso a su reacción con proteínas, péptidos, polisacáridos y sales inorgánicas (Zamora, 1999).

IV.2.3.-COMPOSICIÓN ANTOCIÁNICA PORMENORIZADA

Los resultados se expondrán de acuerdo a los grupos establecidos en el apartado IV.1.3.

IV.2.3.1.-Antocianos glucósidos, acéticos y cinámicos

En general, todos los vinos estudiados presentaron diferencias significativas entre los respectivos vinos testigos y microoxigenados en el contenido de antocianos glucósidos, encontrándose en la mayoría de los casos valores inferiores en los vinos microoxigenados (Figuras 54 y 55). Las diferencias estadísticamente significativas entre los dos tipos de vinos, fueron más importantes en los vinos de la vendimia 2003.

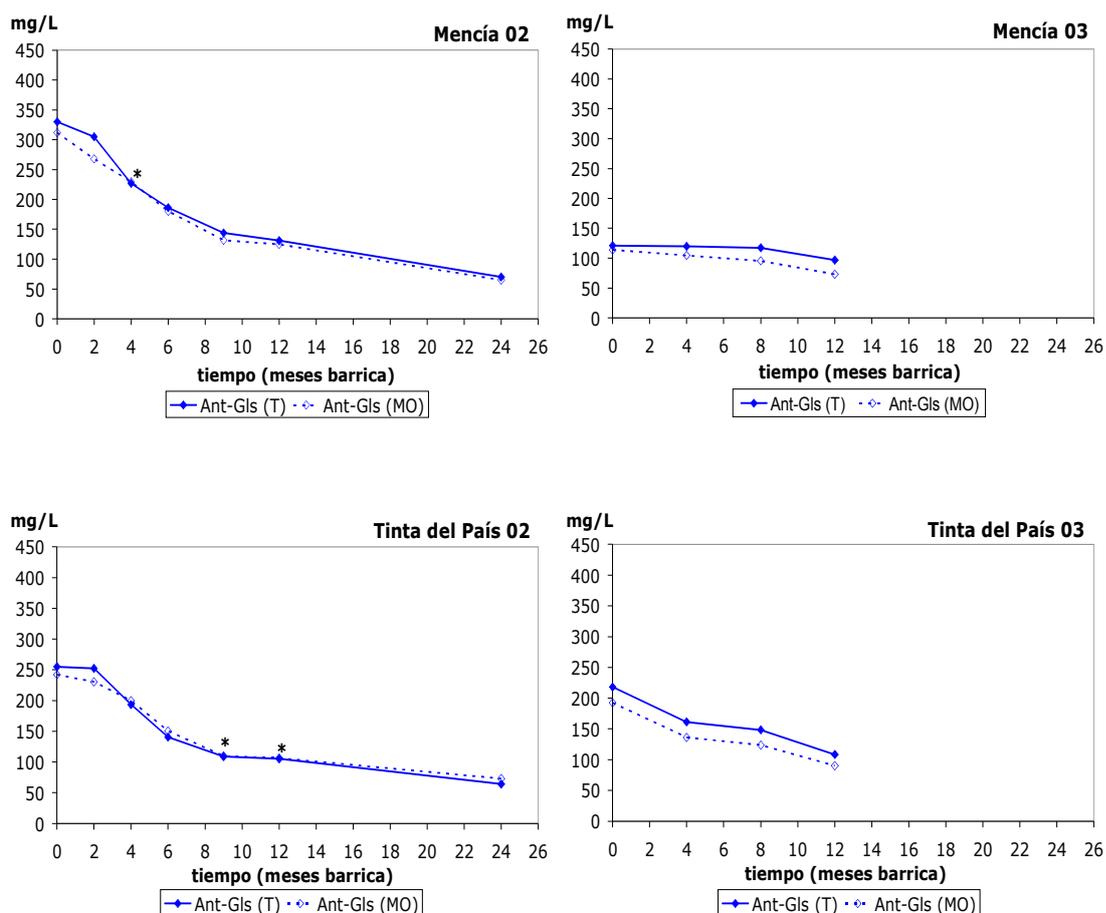


Figura 54. Contenido de antocianos glucósidos (Ant-Gls) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencia y Tinta del País elaboradas en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

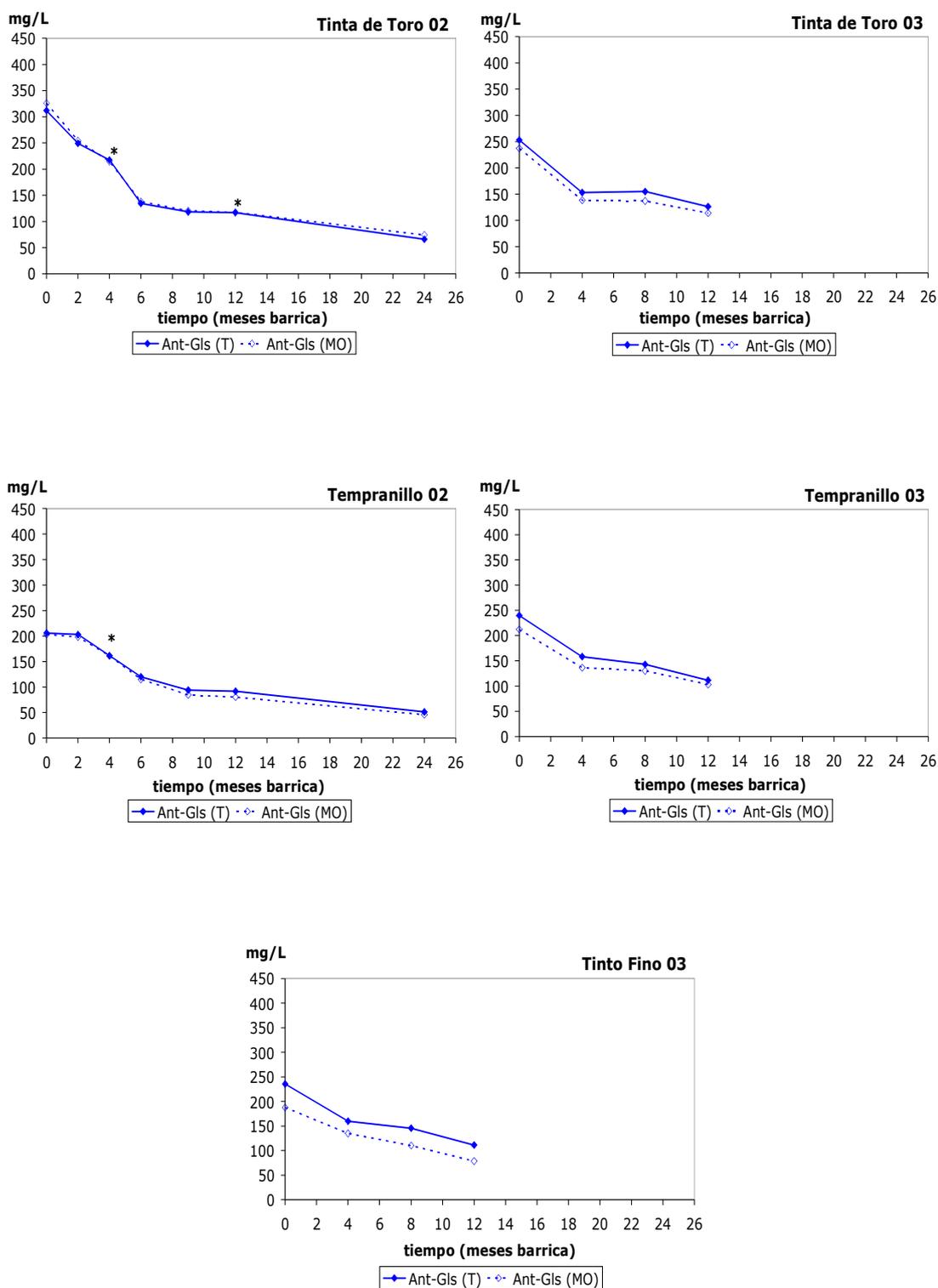


Figura 55. Contenido de antocianos glucósidos (Ant-Gls) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino elaboradas en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

Resultados similares se obtuvieron para los antocianos acéticos y cinámicos (Figuras 56 y 57), presentando los vinos microoxigenados concentraciones inferiores a los testigos, y siendo éstas diferencias más importantes en la vendimia del 2003, datos que se correlacionan perfectamente con los mayores niveles de nuevos pigmentos.

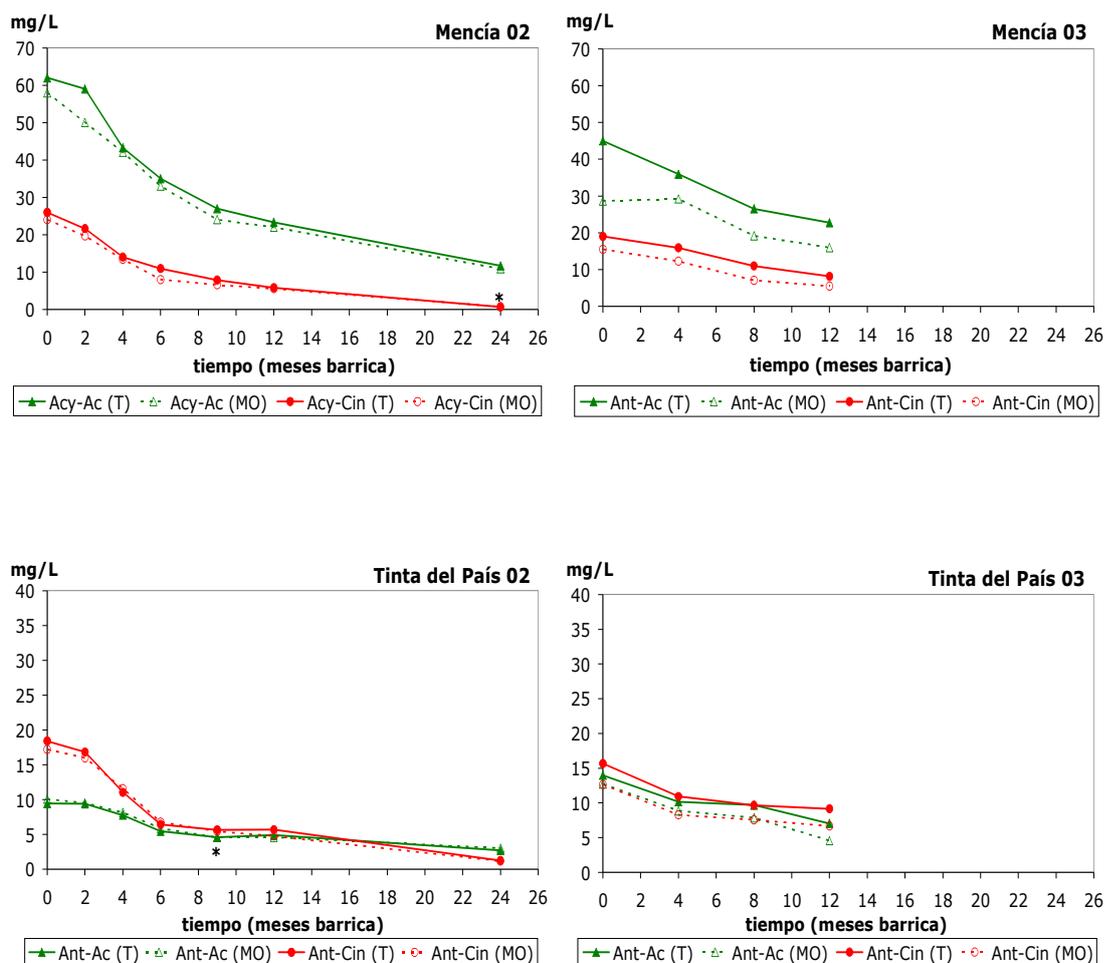


Figura 56. Contenido de antocianos acetilados (Ant-Ac) y antocianos cinámicos (Ant-Cin) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencia y Tinta del País elaboradas en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Estos resultados coincidieron con los encontrados por Pérez-Magariño y González-Sanjóse (2002b) y por Cano-López et al. (2007). Sin embargo, fueron de nuevo contrarios a los de Llaudy et al. (2006).

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

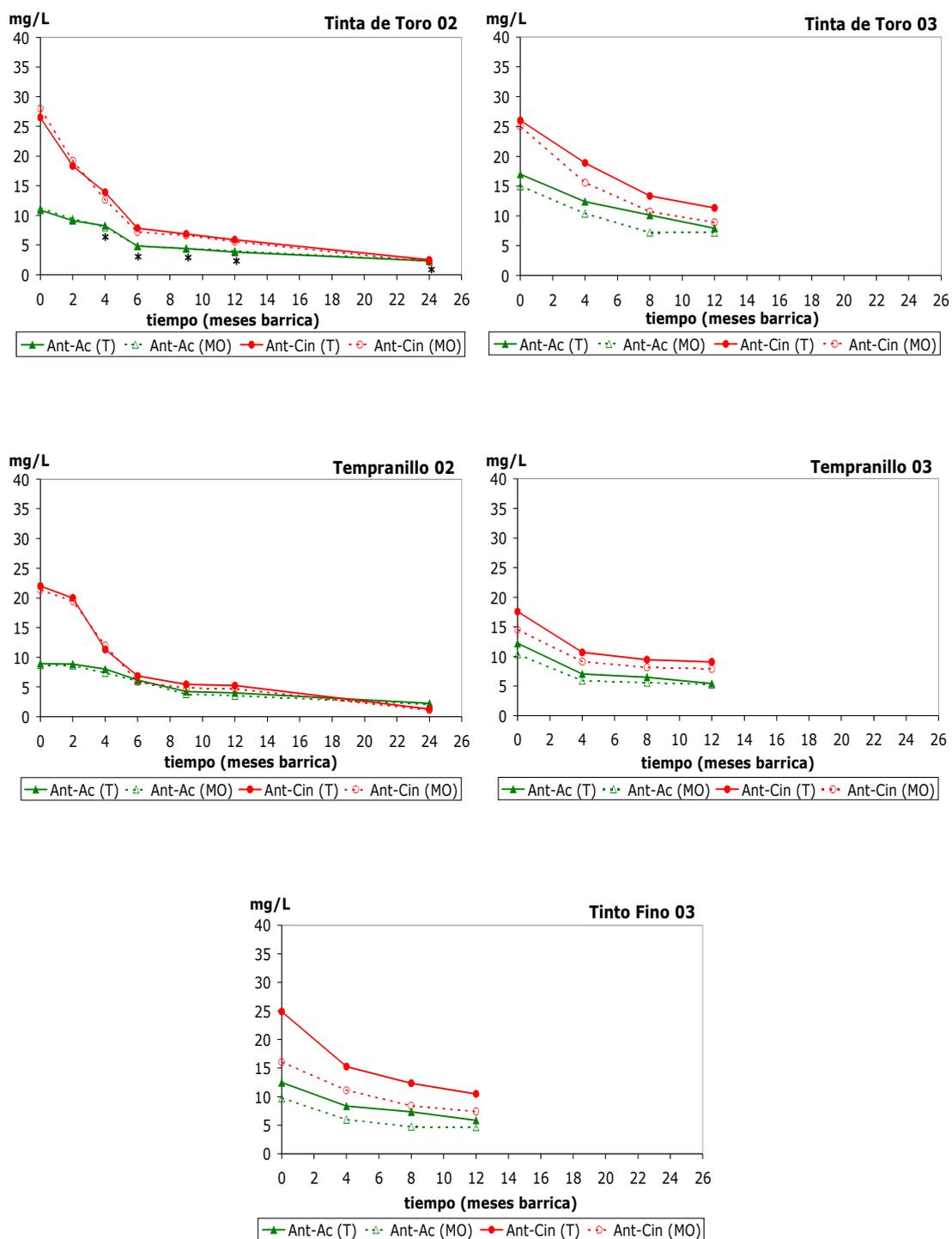


Figura 57. Contenido de antocianos acetilados (Ant-Ac) y antocianos cinámicos (Ant-Cin) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino elaboradas en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

A pesar de que los valores de antocianos evaluados individualmente por HPLC son menores y diferentes que los obtenidos por espectrofotometría (Figuras

49 y 50), ambas formas de determinar el contenido de antocianos muestran la misma tendencia. Así, la concentración de estos compuestos desciende a lo largo del envejecimiento. En la vendimia del 2002 este descenso fue más importante durante los seis primeros meses para descender de forma más lenta a partir de este momento. Sin embargo, en la vendimia de 2003 el descenso de la concentración de estos compuestos fue menos importante, siendo más acusado durante los cuatro primeros meses y ralentizándose a partir de este momento hasta el final del envejecimiento a los doce meses en barrica. Sin embargo, en ambas vendimias el descenso observado fue menor que el encontrado hasta el final de la fermentación maloláctica.

Cabe destacar que de los cinco tipos de vinos varietales estudiados, los vinos de Mencía son los únicos que presentan mayor concentración de antocianos acéticos que de antocianos cinámicos, hecho que puede estar relacionado con la variedad de uva.

IV.2.3.2.-Derivados pirúvicos de los antocianos

Durante la crianza en barrica de los vinos, el contenido de derivados pirúvicos (malvidin-3-glucósido piruvato y petunidin-3-glucósido piruvato) descendió ligeramente tanto en los vinos testigos como microoxigenados de todas las variedades estudiadas y en ambas vendimias, aunque en la vendimia del 2003 el descenso fue más importante que en la del 2002. Sin embargo, pese al descenso se mantuvieron las diferencias entre el vino testigo y microoxigenado encontradas tras el tratamiento de microoxigenación. Así, desde la entrada en barrica y hasta el final del envejecimiento, los vinos microoxigenados de todas las variedades estudiadas presentaron concentraciones estadísticamente superiores a las de los vinos testigos (Figuras 58 y 59). Los resultados encontrados coincidieron con los obtenidos por Cano-López et al. (2007) quienes también observaron durante el envejecimiento un descenso de piranoantocianos, especialmente aductos pirúvicos y una mayor concentración de estos compuestos en los vinos microoxigenados. Trabajos previos del grupo (Pérez-Magariño y González-Sanjóse, 2002b) mostraron igualmente concentraciones estadísticamente superiores de estos compuestos en vinos en los que se habían realizado aportes puntuales durante el envejecimiento en barrica; aunque estos autores encontraron resultados opuestos cuando los vinos habían sido microoxigenados durante la fermentación alcohólica (Pérez-Magariño y González-Sanjóse, 2003a).

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

Estos derivados de los antocianos, aunque son más estables que los antocianos monoméricos (antocianos libres) también disminuyeron con el tiempo de envejecimiento. Un trabajo previo de Mateus y Freitas (2001) en vinos de oporto ha puesto de manifiesto que después de un año de crianza en barrica de roble los antocianos monoglucósidos mayoritarios sufren un descenso entre el 80-90%, y los derivados pirúvicos disminuyen entre el 15-25%. Esta menor pérdida se debe a que estos compuestos son más estables y se verán menos afectados durante el envejecimiento.

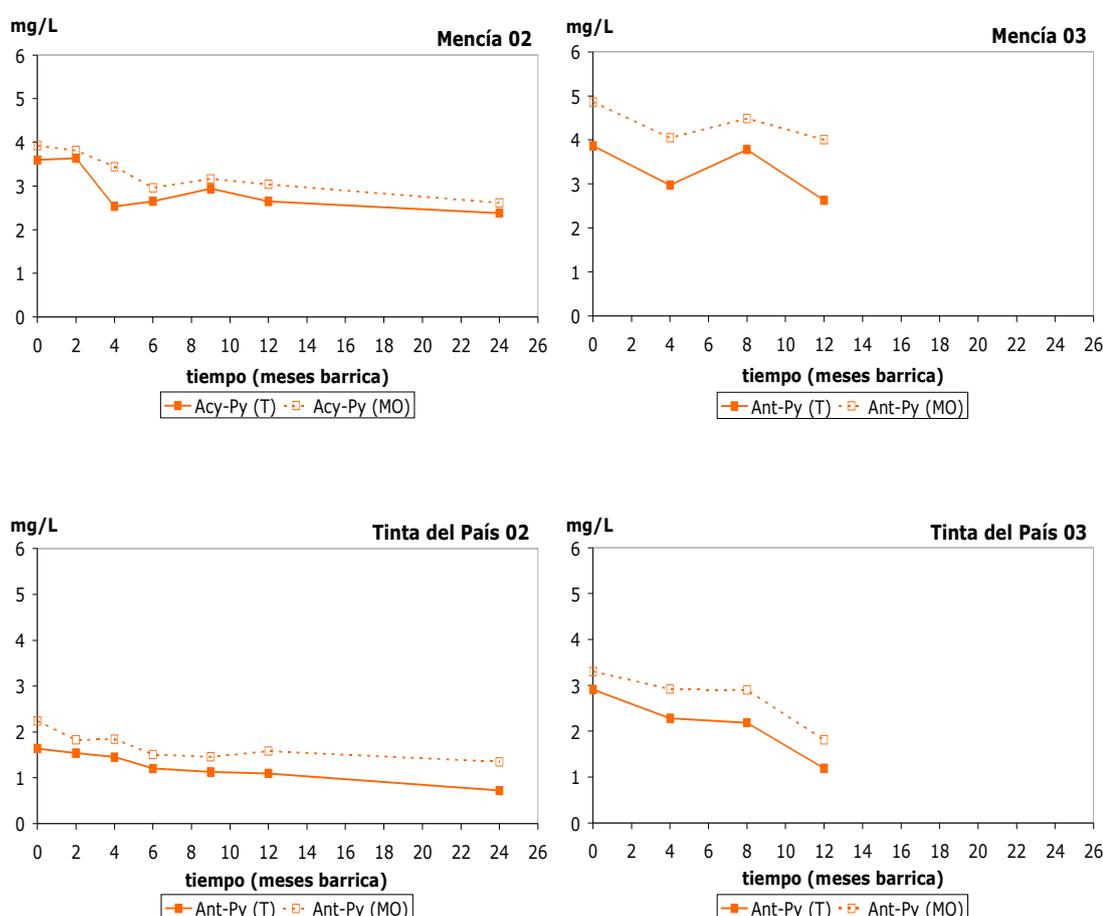


Figura 58. Contenido de antocianos pirúvicos (Ant-Py) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencía y Tinta del País elaboradas en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Sin embargo, Pérez-Magariño y González-Sanjosé. (2004b) y Alcalde-Eon et al. (2006) encontraron un aumento de estos compuestos durante un año de crianza del vino en barrica. Las diferencias encontradas entre los trabajos pueden deberse al equilibrio entre las reacciones de cicloadición y las reacciones de

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

desaparición de estos compuestos, principalmente su incorporación a pigmentos poliméricos o a su reacción con los vinilflavanoles originando las portisinas (Mateus et al., 2003; Mateus et al., 2004; Mateus et al., 2006; Oliveira et al., 2006).

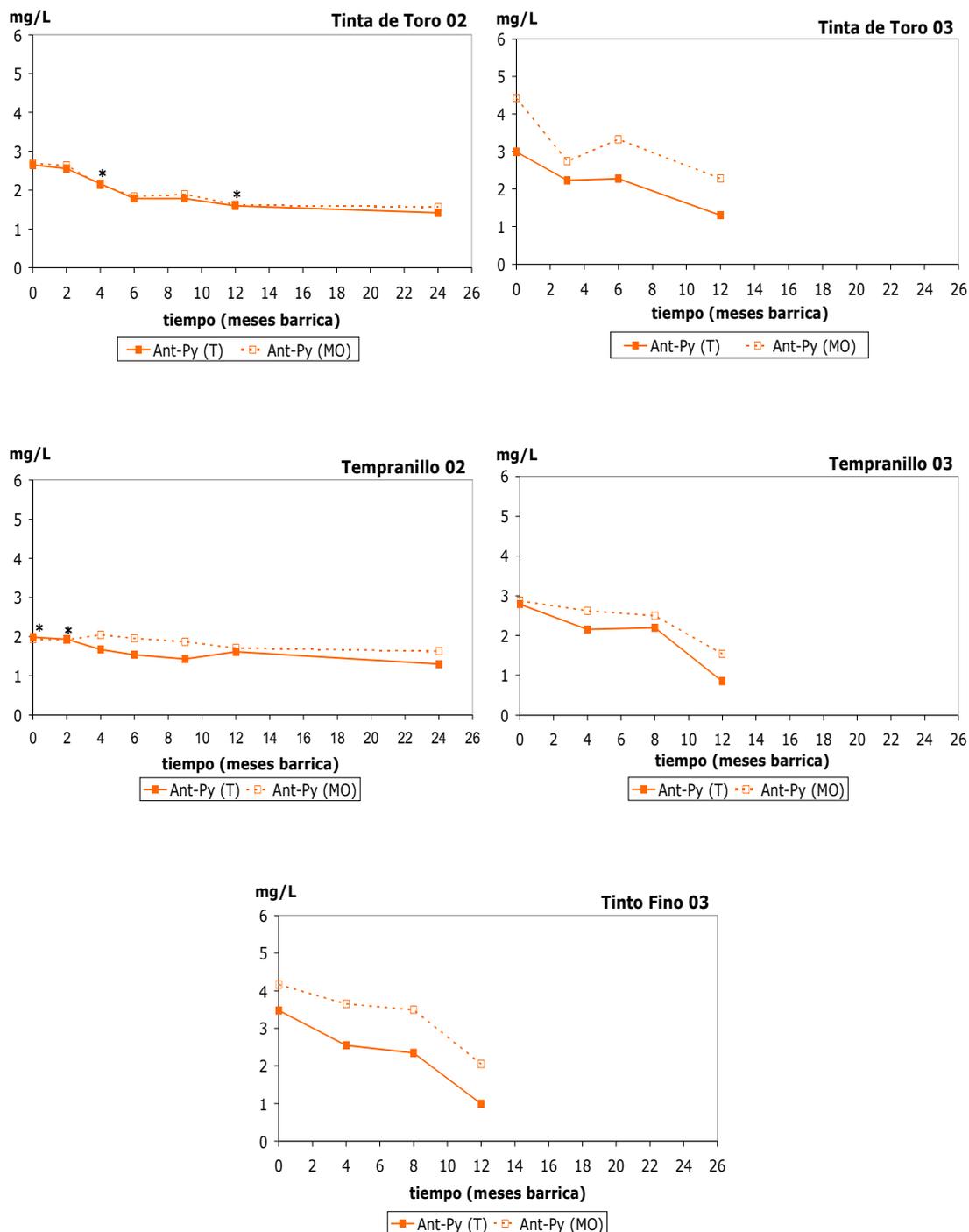


Figura 59. Contenido de antocianos pirúvicos (Ant-Py) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino elaboradas en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores marcados con asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

Los resultados del estudio del malvidin-3-glucósido piruvato individualmente mostraron diferencias estadísticamente significativas entre el vino testigo y el vino microoxigenado durante toda la crianza y en todas las variedades estudiadas tanto en la vendimia del 2002 como en la del 2003, presentando el vino microoxigenado concentraciones significativamente superiores al vino testigo (Figuras 60 y 61).

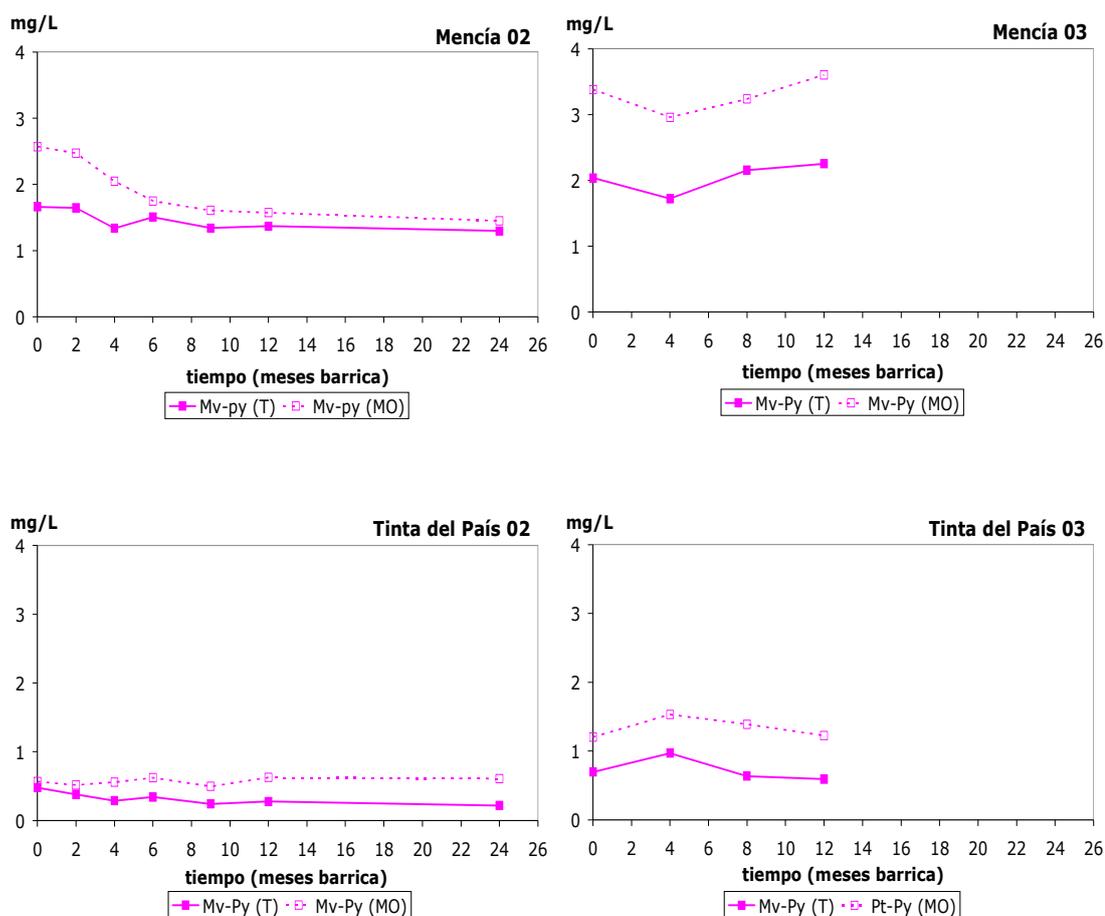


Figura 60. Contenido de Malvidin-3-glucósido piruvato (Mv-Py) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencía y Tinta del País elaboradas en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Sin embargo, hubo diferencias en cuanto a la evolución de estos derivados en ambas vendimias. Así, en la vendimia de 2002 la concentración de este compuesto tendió a descender ligeramente durante los doce primeros meses de envejecimiento en barrica, para luego permanecer constante, mientras que en la vendimia de 2003 se observó que la concentración de malvidin-3-glucósido

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

piruvato se mantuvo relativamente constante o en algunos de los casos aumentó ligeramente durante la crianza en madera.

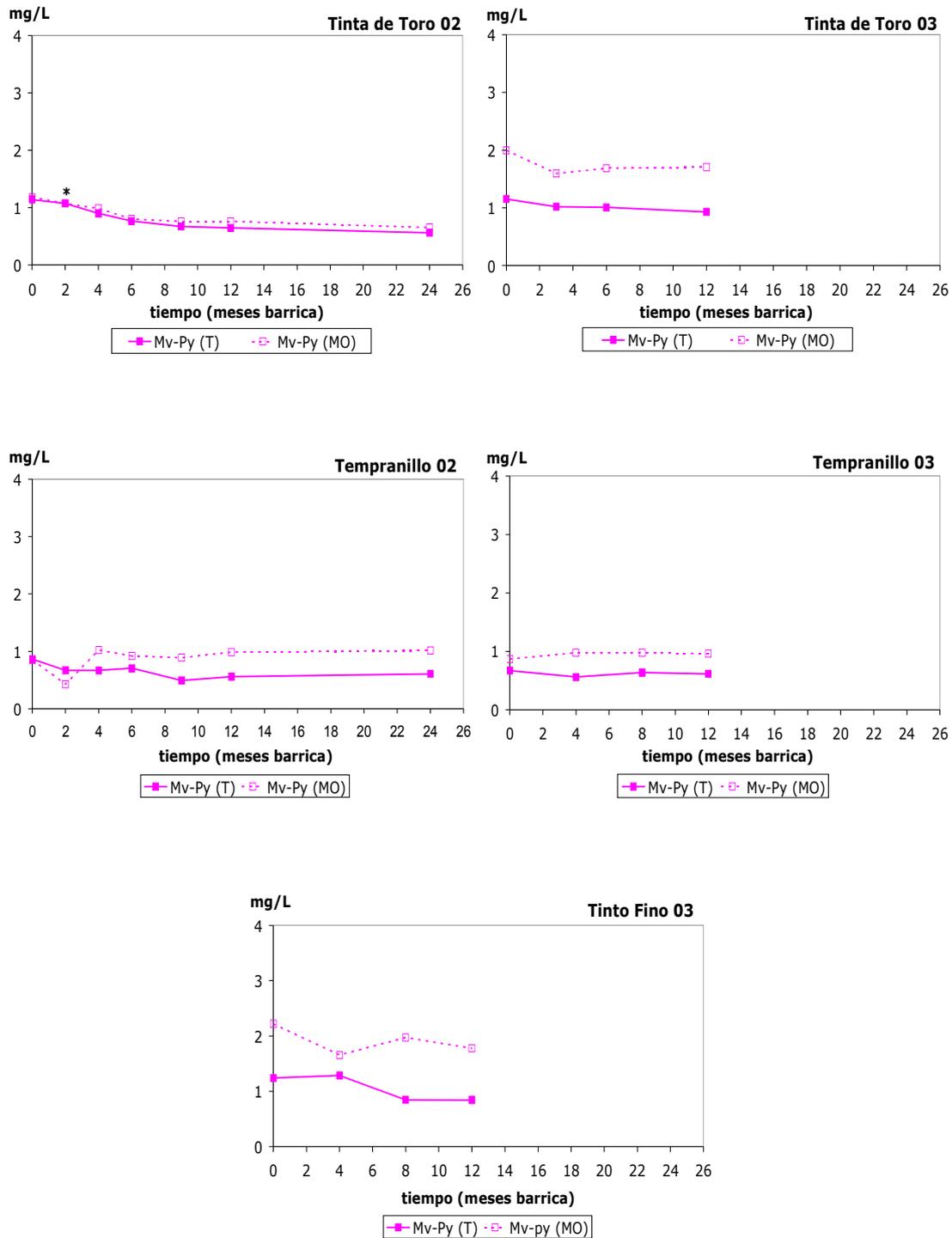


Figura 61. Contenido de Malvidín-3-glucósido piruvato (Mv-Py) de los vinos testigo (T) y microoxygenado (MO) de las variedades Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino elaboradas en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Entre los trabajos publicados únicamente se ha encontrado un trabajo en el que se estudió este compuesto de forma individual (Llaudy et al., 2006), en el que no se encontraron diferencias estadísticamente significativas en el contenido de este compuesto entre el vino microoxigenado y el vino testigo después de ocho meses de envejecimiento en barrica.

Finalmente destacar que de nuevo las diferencias más importantes entre los vinos testigos y microoxigenados se detectaron en los vinos de la vendimia del 2003.

IV.2.3.3.-Derivados condensados de los antocianos

Los niveles de estos compuestos presentaron una tendencia a disminuir durante la crianza en barrica, o al menos dejaron de ser detectables por inyección directa a los pocos meses de la permanencia de los vinos en barrica. Por ello no se estudió su evolución.

IV.2.3.4.-Porcentaje de nuevos pigmentos

Los resultados obtenidos mostraron un aumento de la concentración de los nuevos pigmentos, con el tiempo de permanencia en barrica, tanto en los vinos testigos como en los microoxigenados de todas las variedades estudiadas y en las dos vendimias, presentando en todos los casos el vino microoxigenado porcentajes de estos compuestos significativamente superiores al vino testigo (Figuras 62 y 63).

Estos resultados indican que las diferencias encontradas al final del tratamiento de microoxigenación entre los vinos testigos y microoxigenados debido a la formación de estos nuevos pigmentos se mantienen o incluso aumentan a lo largo del envejecimiento en barrica. Este mayor porcentaje de nuevos pigmentos en el vino microoxigenado se traduce en una mayor estabilidad del color, tal y como se va a discutir en el siguiente apartado.

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

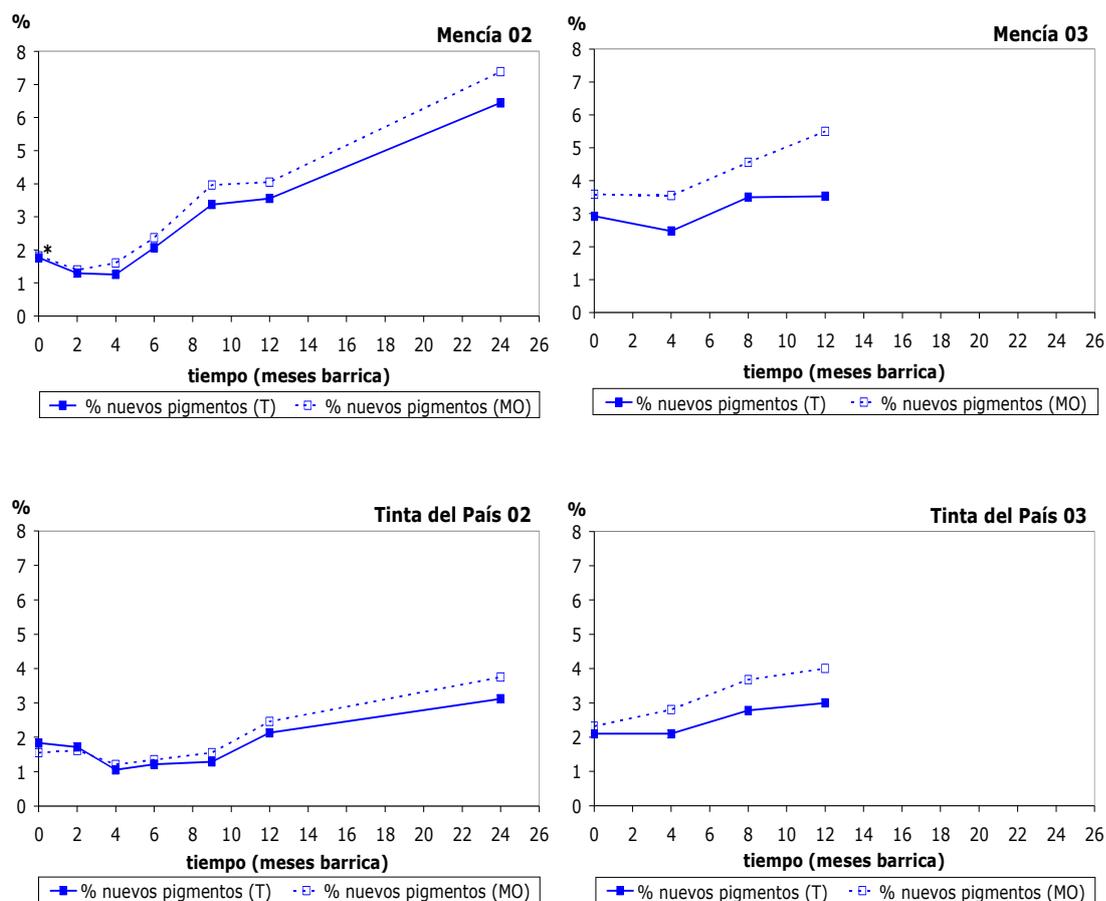


Figura 62. Valores del porcentaje de nuevos pigmentos de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencía y Tinta del País elaboradas en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.2.4.-EVOLUCIÓN DEL COLOR

IV.2.4.1.-Intensidad Colorante y Tonalidad

El descenso de la intensidad colorante observado en los primeros meses del proceso de elaboración se ralentizó en la etapa de crianza. En general, la intensidad colorante sufrió un ligero descenso durante los doce primeros meses del envejecimiento para luego mantenerse relativamente constante hasta el final de la crianza en todas las variedades y en las dos vendimias. Los vinos microoxigenados presentaron valores de intensidad colorante estadísticamente superiores que los vinos testigos en todas las variedades estudiadas (excepto la Tinta de Toro en el 2002 y Tempranillo en el 2003) y en las dos vendimias, 2002 y 2003 (Figuras 64 y 65), resultados similares a los descritos en la fase de pre-

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

crianza. Las diferencias encontradas fueron, como se ha descrito en la evaluación de anteriores parámetros, más notables en los vinos de la vendimia del 2003.

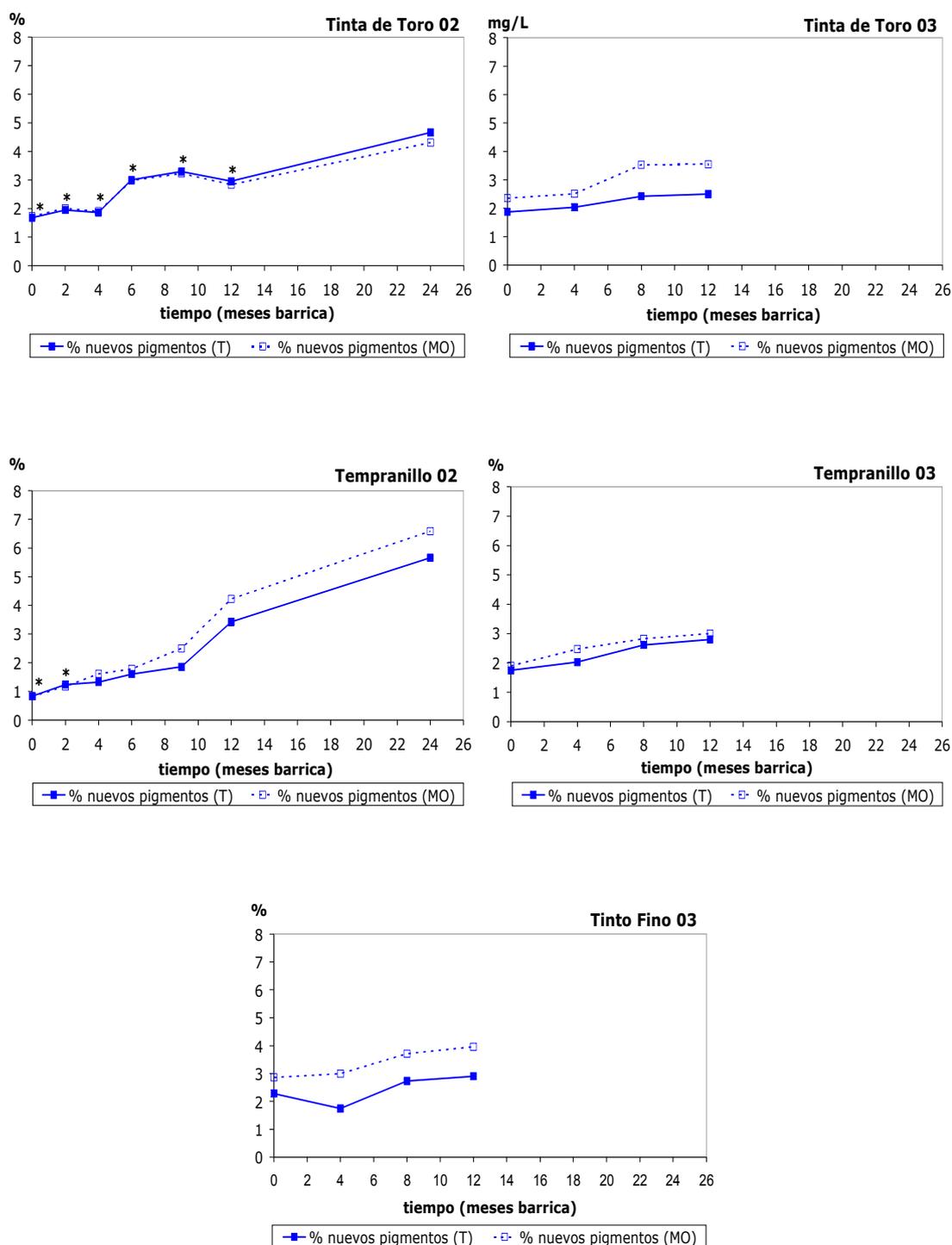


Figura 63. Valores del porcentaje de nuevos pigmentos de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino elaborados en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

Son muchos los trabajos en los que se han encontrado resultados similares (Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2002b; Celayeta y Suberviola, 2003; Cano López et al., 2007). Sin embargo, en otros trabajos (Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2003a y Llaudy et al., 2006), en los que se llevó a cabo la microoxigenación en otras etapas del proceso de elaboración, se encontraron valores de intensidad colorante significativamente inferiores en el vino microoxigenado.

La evolución de la intensidad colorante está directamente relacionada con la composición fenólica total, de manera que el descenso observado de antocianos totales, catequinas y proantocianidinas provocó el ligero descenso de la intensidad colorante durante los primeros meses de envejecimiento, manteniéndose más o menos constante durante el resto de la crianza, pese al descenso continuo de antocianos. Esta condición se ha atribuido en muchos de los trabajos antes mencionados a la formación de pigmentos derivados, principalmente aductos antociano-tanino mediante puentes etilo, lo que concuerda con los resultados obtenidos de los porcentajes de antocianos poliméricos (IV.2.2.2), derivados pirúvicos (IV.2.3.2) y el porcentaje de nuevos pigmentos (IV.2.3.4), que además permiten explicar valores superiores de intensidad colorante en los vinos microoxigenados.

La formación de nuevos pigmentos a lo largo de la crianza en madera tuvo lugar tanto en los vinos testigos como microoxigenados, de manera que la intensidad colorante en el vino testigo evolucionó de forma paralela a la del vino microoxigenado.

Durante el periodo de crianza, los vinos microoxigenados de las variedades Mencía (2002) y Tinta de Toro (2003) presentaron valores de tonalidad estadísticamente superiores a los valores de los vinos testigos, aunque desde un punto de vista cuantitativo estas diferencias fueron muy pequeñas (Figuras 64 y 65). Por otro lado, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los vinos testigo y microoxigenado de las variedades Tinta de Toro (2002), Tinta del País (2003) y Tempranillo (2002 y 2003). Durante la crianza, en muchos casos las diferencias estadísticas sólo aparecieron en ciertos momentos. Por tanto, la microoxigenación no influyó de manera importante en los valores de tonalidad, y se puede afirmar que la aplicación de cantidades controladas de oxígeno no favorece la oxidación de los compuestos fenólicos ni inmediatamente, ni durante el envejecimiento en barrica.

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

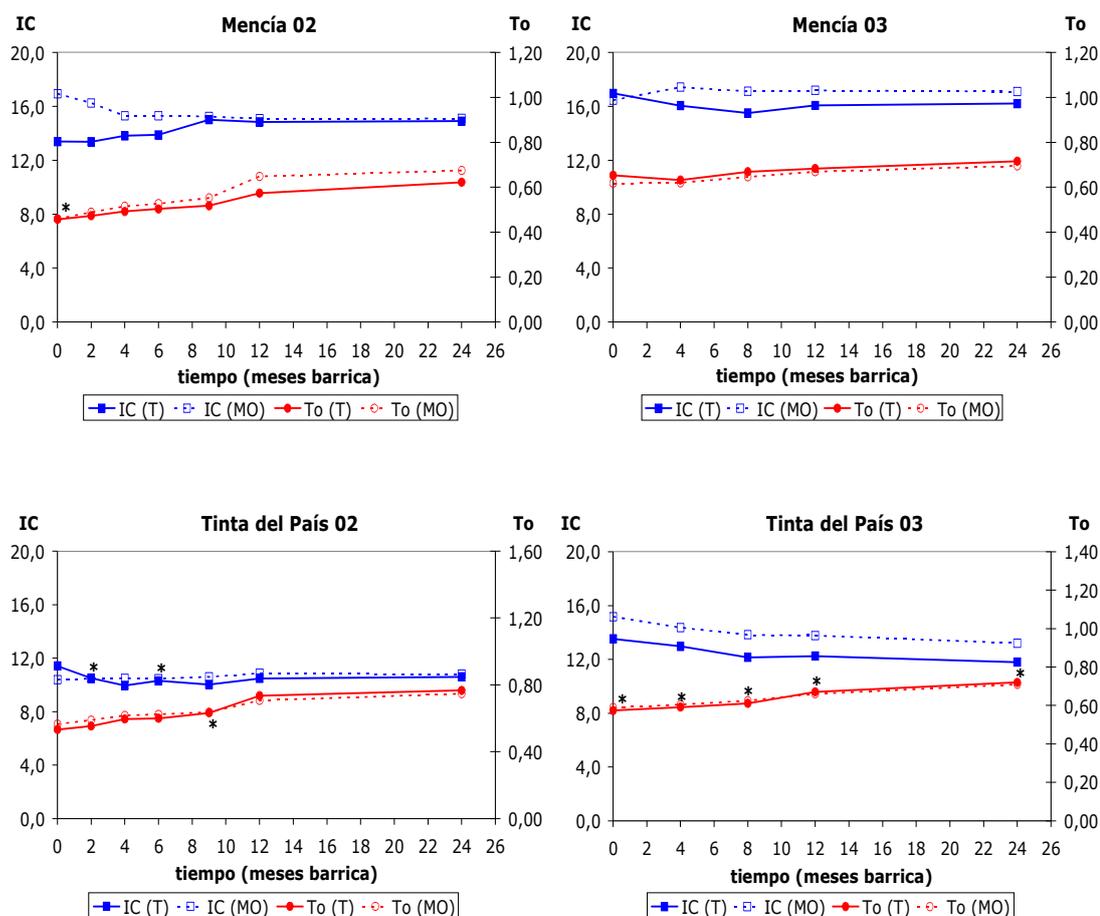


Figura 64. Valores de intensidad colorante (IC) y Tonalidad (To) del vino testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencia y Tinta del País elaboradas en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Debido a la diferencia de resultados obtenidos entre variedades y vendimias, estos coincidieron en algunos casos con los obtenidos en otros estudios. Así, los trabajos realizados por Pérez-Magariño y González-Sanjosé (2003a) encontraron valores estadísticamente superiores de tonalidad en los vinos microoxigenados tras nueve meses en barrica. Sin embargo, la mayoría de los trabajos coinciden con valores significativamente inferiores de tonalidad en los vinos microoxigenados independientemente del momento de aplicación de la microoxigenación pero tras la crianza en barrica (Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2002b; Celayeta y Suberviola, 2003; Cano López et al., 2007)

Por otro lado, como era de esperar los valores de tonalidad aumentaron a lo largo del envejecimiento en barrica, tanto en los vinos testigos como microoxigenados de todas las variedades y vendimias estudiadas.

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

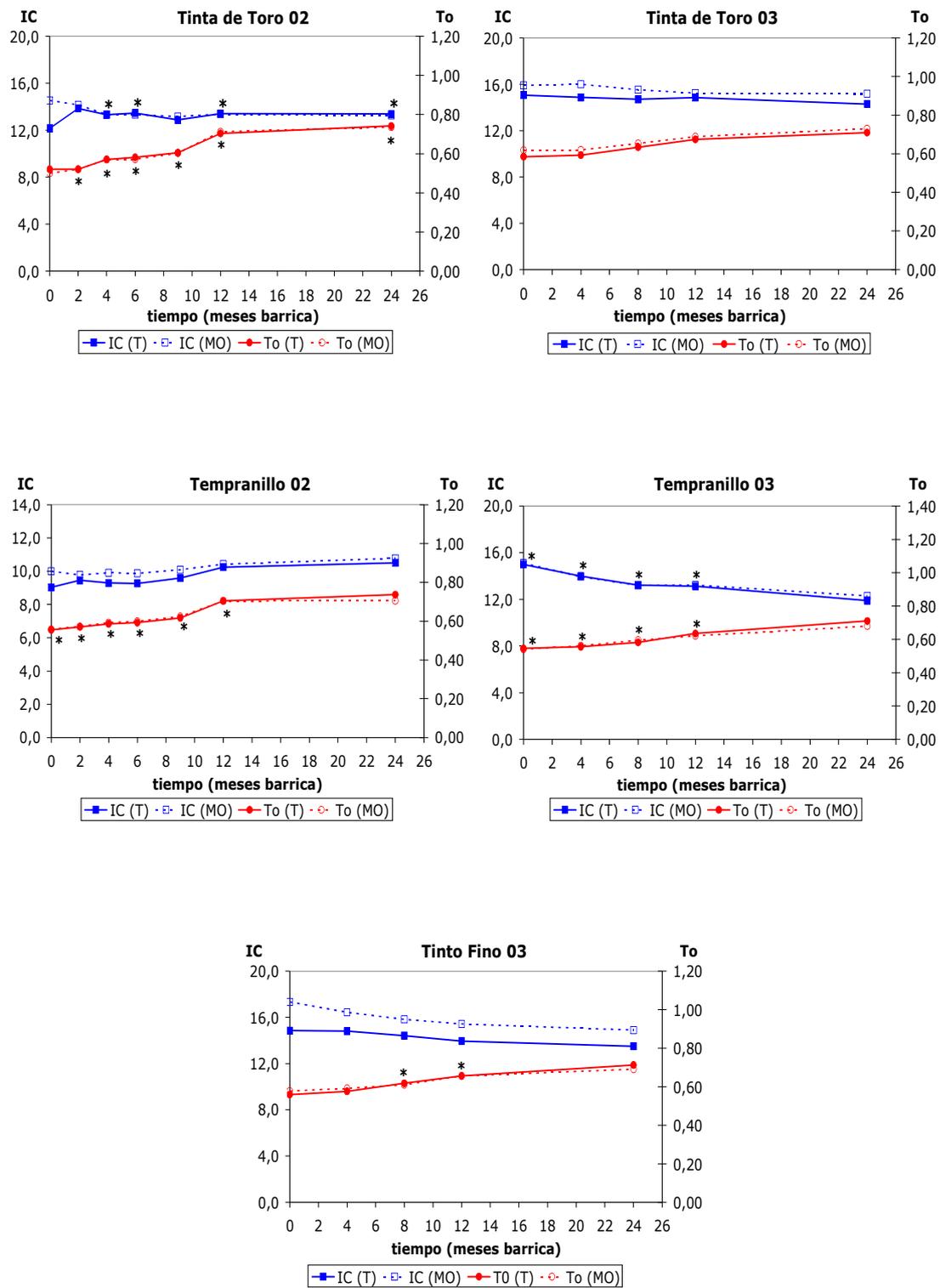


Figura 65. Valores de intensidad colorante (IC) y Tonalidad (To) del vino testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino elaborados en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.2.4.2.-Porcentaje Rojo, Amarillo y Azul

La continua pérdida de antocianos totales comentada en los apartados IV.2.2.1 y IV.2.3.1 se vio reflejada en el descenso progresivo de los valores del parámetro asociado al color rojo (% Rj) (Figuras 66 y 67). Se detectaron algunas diferencias en la evolución en función de la variedad y añada, pero a pesar de ello, en términos generales la evolución fue paralela a la descrita para los antocianos totales. Aunque en algunos casos los vinos microoxigenados presentaron porcentajes de rojo superiores a los testigos, en otras ocasiones fue al revés. Por ello, es difícil extrapolar y generalizar un efecto de la microoxigenación sobre este parámetro cromático, aunque predomina el efecto positivo que también fue encontrado en los trabajos previos que se vienen citando reiteradamente.

Por otra parte, el porcentaje de color azul presentó una tendencia inversa al porcentaje de rojo, aumentando durante el envejecimiento en barrica en los vinos de las variedades estudiadas, haciéndolo de forma importante en la vendimia de 2002 y de forma menos significativa en la vendimia de 2003 (Figuras 66 y 67). Los vinos microoxigenados presentaron tonalidades azul-violáceas estadísticamente superiores a las de sus respectivos vinos testigo en todas las variedades estudiadas y en las dos vendimias (excepto en Mencía y Tempranillo del 2003, y en la Tinta de Toro de la vendimia del 2002).

Estos resultados están de acuerdo con los encontrados por otros autores (Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2002b; Celayeta y Suberviola, 2003; Llaudy et al., 2006).

Las diferencias encontradas en el porcentaje de amarillo están directamente relacionadas con las encontradas en la tonalidad. Así, en general no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los vinos testigos y microoxigenados. Además, en aquellos vinos en las que las hubo generalmente se encontraron valores significativamente inferiores en el vino microoxigenado (Figuras 66 y 67). De nuevo estos resultados coinciden con los obtenidos en algunos trabajos previos (Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2002b; Llaudy et al., 2006), y son contrarios a los de otros (Celayeta y Suberviola, 2003; Pérez-Magariño y González-Sanjosé, 2003a), poniendo de manifiesto que el efecto es variable según vinos, momentos y modos de aplicación. En cualquier caso, es

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

interesante resaltar que no se han descrito efectos negativos, es decir aumentos de tonalidad no admisibles.

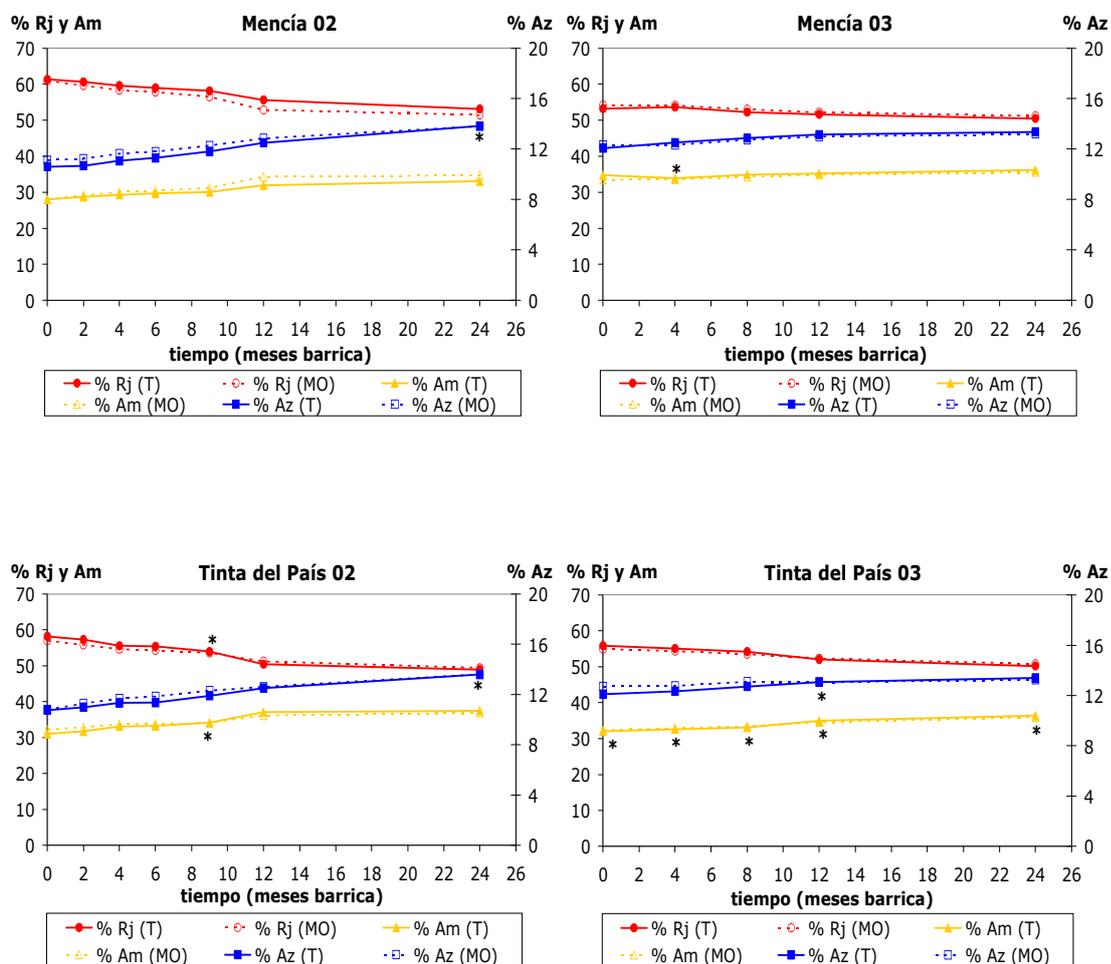


Figura 66. Valores de porcentaje de rojo (% Rj), azul (% Az) y amarillo (% Am) del vino testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencía y Tinta del País elaboradas en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

En resumen, los valores más altos del porcentaje de azul y más bajos en los vinos microoxigenados ponen de manifiesto que el tratamiento de microoxigenación influye de manera positiva en la estabilidad del color del vino durante la crianza en barrica. Esto podría deberse a la correlación directa entre mayores niveles de nuevos pigmentos y mayores valores del porcentaje de azul

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

descrita por Gómez-Cordovés et al. (1995), Revilla et al. (1999) y Revilla y González-Sanjosé (2001a y 2002).

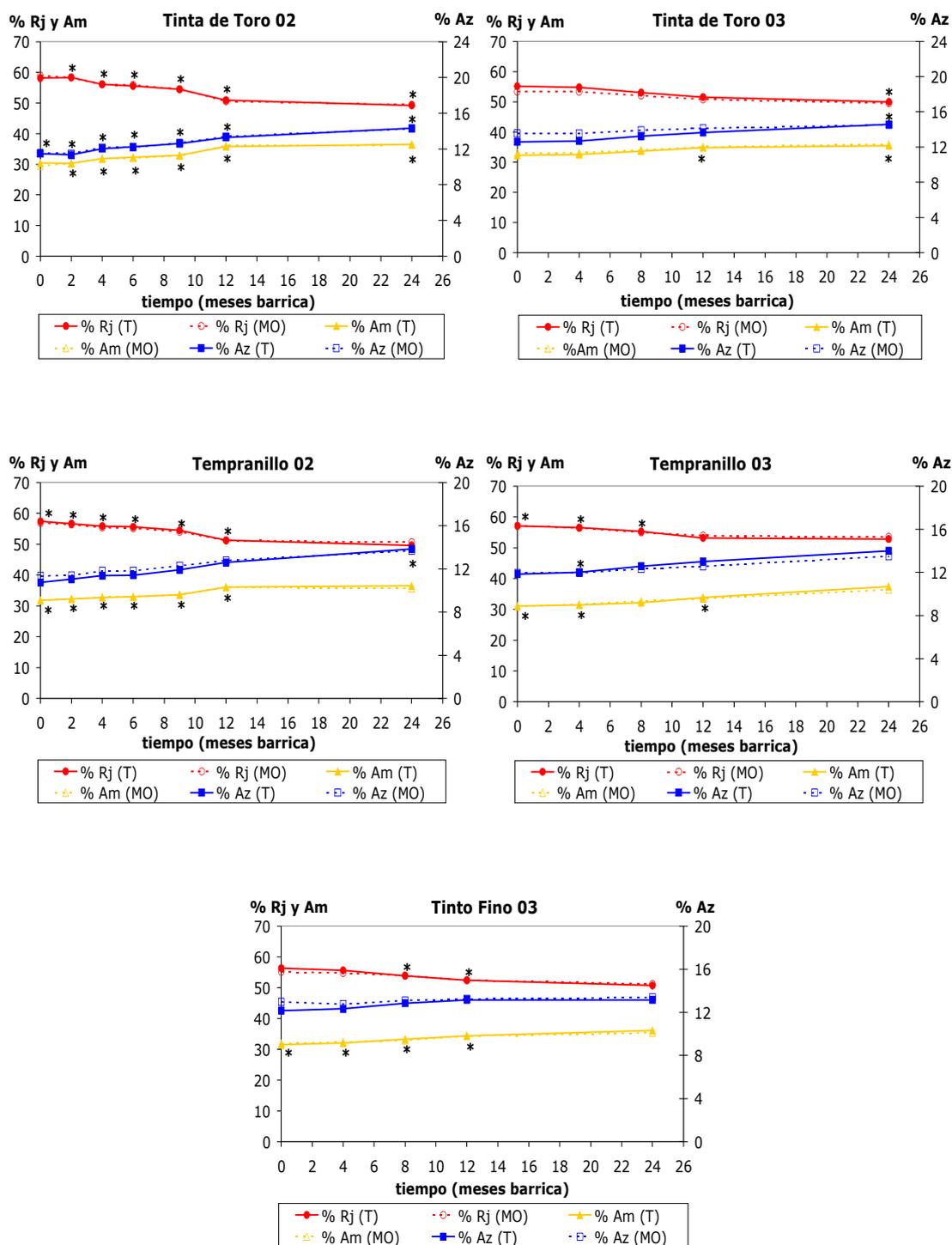


Figura 67. Valores de porcentaje de rojo (% Rj), azul (% Az) y amarillo (% Am) del vino testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino elaborados en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.2.4.3.-Diferencias de color

Los datos de los parámetros CIELab corroboraron los resultados comentados de los índices de Glories, por lo que no se comentarán individualmente, aunque sí las diferencias de color (ΔE^*) calculadas a partir de ellos.

A lo largo del envejecimiento en barrica se observó una disminución de los valores de ΔE^* , de manera que las diferencias de color tras los cuatro meses de barrica se mantuvieron por encima de tres unidades CIELab únicamente en tres vinos (Mencía 2002, Tinta del País 2003, Tinta de Toro 2003 y Tinto Fino 2003) (Figura 68).

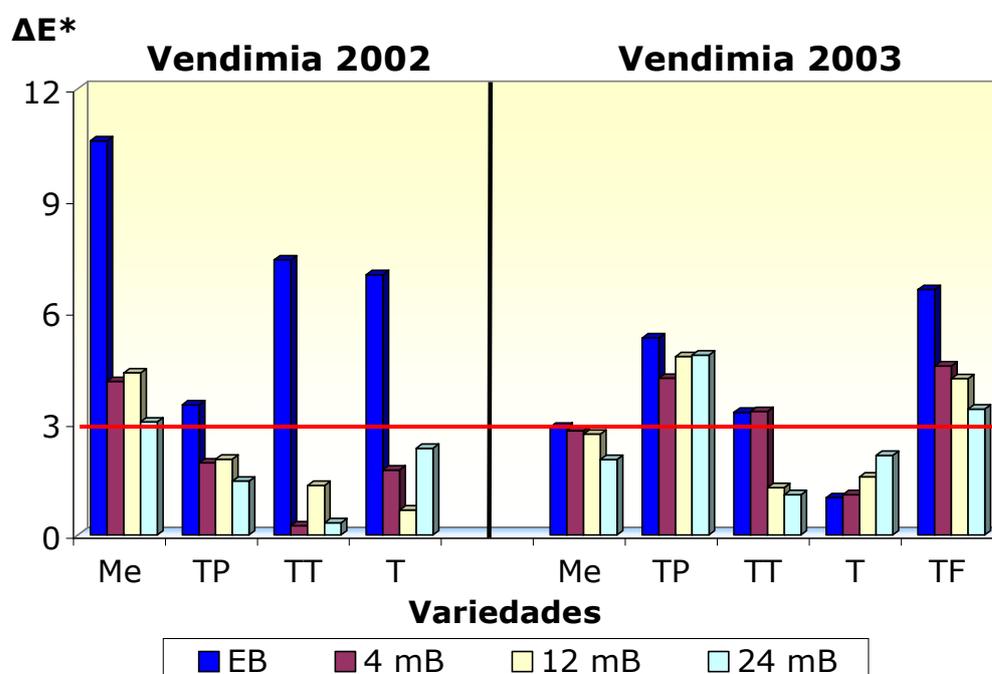


Figura 68. Diferencias de color (ΔE^*) entre los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) en cuatro etapas de la crianza en barrica (entrada en barrica (EB), 4, 12 y 24 meses de barrica (4 mB, 12 mB y 24 mB)) de cada una de las variedades (Mencía (Me), Tinta del País (TP), Tinta de Toro (TT), Tempranillo (T) y Tinto Fino (TF)) elaboradas en la vendimia de 2002 y 2003.

Por tanto, en general y desde un punto de vista matemático que puede aproximarse a la visión humana, las diferencias de color entre los vinos testigo y microoxigenado únicamente pueden considerarse significativas o apreciables, durante las primeras fases de crianza. Tras los doce meses de barrica sólo tres vinos microoxigenados podían teóricamente diferenciarse de sus respectivos testigos.

Resultados. Evolución de los distintos vinos varietales durante el envejecimiento en barrica

Estos resultados ponen de manifiesto que las modificaciones provocadas por el tratamiento de microoxigenación en las características cromáticas de los vinos después del tratamiento, únicamente se mantuvieron hasta el final de la crianza en tres de las nueve elaboraciones, lo que significa que durante el tiempo que el vino se encuentra en barrica, las diferencias cromáticas de los vinos testigos y microoxigenados se van perdiendo de forma significativa, aunque previamente los pigmentos responsables del color hayan sido estabilizados. La pérdida de diferencias entre ambos vinos puede estar causada por el simple hecho de que durante la crianza en barrica ambos vinos son sometidos a una microoxigenación a través de la madera, y por lo tanto las características cromáticas tienden a igualarse.

IV.3.-EVOLUCIÓN EN BOTELLA DE LOS VINOS VARIETALES ENVEJECIDOS EN BARRICA

Tal y como ocurre en el proceso de elaboración del vino en una bodega industrial a la crianza oxidativa le siguió un periodo de crianza reductora, a lo largo del cual también se estudió la evolución de los vinos. El periodo de estudio fue de doce meses desde que el vino fue embotellado (0 mb) a los doce meses de permanencia en barrica.

IV.3.1.-PARÁMETROS ENOLÓGICOS CLÁSICOS DEL VINO

Durante la etapa de envejecimiento de doce meses en botella no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre el vino testigo y microoxigenado en ninguno de los parámetros enológicos clásicos de los vinos elaborados y en ninguna de las dos vendimias estudiadas (Tablas 10 y 11). Por tanto, se puede afirmar que la microoxigenación no modificó la capacidad de envejecimiento de los vinos, en lo que a estos parámetros respecta, es decir, no acentuó cambios en la acidez volátil, ni cambios del grado alcohólico, etc.

IV.3.2.-COMPOSICIÓN FENÓLICA GLOBAL

Durante el tiempo que el vino permanece embotellado va a seguir modificando su color, sabor y aromas. Sin embargo, un factor importante durante la evolución en botella es la ausencia de oxígeno, de manera que en estas condiciones las reacciones que tienen lugar serán diferentes a las ocurridas durante la crianza oxidativa en barrica.

IV.3.2.1.-Polifenoles Totales y Antocianos Totales

Los valores del índice de polifenoles totales durante la permanencia de los vinos en botella no pusieron de manifiesto ninguna diferencia estadísticamente significativa entre los vinos microoxigenados y sus respectivos vinos testigos (Figura 69). Los valores se mantuvieron constantes durante los doce meses de botella, señalando una clara estabilización del contenido fenólico conseguida, como ya se indicó, durante la crianza en barrica.

Tabla 10. Parámetros enológicos clásicos de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las distintas variedades elaboradas en la vendimia del 2002. Todos los datos están expresados como la media de dos réplicas \pm la incertidumbre del método.

VENDIMIA 2002		pH	A. Total	SO2 L	SO2 T	Azúcar	Grado alc	A.V.	Málico	Tartárico	Potasio	
Mencia	12 mb	T	3,46 \pm 0,04	5,0 \pm 0,1	25 \pm 4	57 \pm 7	1,5 \pm 0,20	13,6 \pm 0,14	0,75 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,4 \pm 0,4	1200 \pm 70
		MO	3,49 \pm 0,04	5,0 \pm 0,2	23 \pm 4	55 \pm 7	1,6 \pm 0,20	13,9 \pm 0,14	0,79 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,3 \pm 0,4	1200 \pm 70
	6 mb	T	3,49 \pm 0,04	5,1 \pm 0,1	11 \pm 4	24 \pm 7	1,3 \pm 0,20	14,2 \pm 0,14	0,70 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,3 \pm 0,4	1260 \pm 70
		MO	3,53 \pm 0,04	5,0 \pm 0,2	12 \pm 4	22 \pm 7	1,2 \pm 0,20	14,3 \pm 0,14	0,71 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	1245 \pm 70
	12 mb	T	3,49 \pm 0,04	4,7 \pm 0,1	13 \pm 4	26 \pm 7	1,4 \pm 0,20	13,6 \pm 0,14	0,68 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,3 \pm 0,4	1060 \pm 70
		MO	3,54 \pm 0,04	4,7 \pm 0,1	14 \pm 4	16 \pm 7	1,3 \pm 0,20	13,7 \pm 0,14	0,80 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,1 \pm 0,4	1075 \pm 70
Tinta del País	12 mb	T	3,62 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	23 \pm 4	57 \pm 7	1,5 \pm 0,20	13,1 \pm 0,14	0,82 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,3 \pm 0,4	1295 \pm 70
		MO	3,61 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	20 \pm 4	55 \pm 7	1,6 \pm 0,20	13,1 \pm 0,14	0,73 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,6 \pm 0,4	1325 \pm 70
	6 mb	T	3,71 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	15 \pm 4	20 \pm 7	1,2 \pm 0,20	13,7 \pm 0,14	0,76 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,3 \pm 0,4	1335 \pm 70
		MO	3,67 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	17 \pm 4	18 \pm 7	1,2 \pm 0,20	13,6 \pm 0,14	0,74 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	1285 \pm 70
	12 mb	T	3,56 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	19 \pm 4	18 \pm 7	1,3 \pm 0,20	12,9 \pm 0,14	0,70 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,4 \pm 0,4	1250 \pm 70
		MO	3,53 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	13 \pm 4	16 \pm 7	1,3 \pm 0,20	12,8 \pm 0,14	0,69 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	1170 \pm 70
Tinta de Toro	12 mb	T	3,59 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	25 \pm 4	57 \pm 7	1,5 \pm 0,20	13,7 \pm 0,14	0,77 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,4 \pm 0,4	1295 \pm 70
		MO	3,57 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	21 \pm 4	52 \pm 7	1,4 \pm 0,20	13,7 \pm 0,14	0,76 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	1250 \pm 70
	6 mb	T	3,65 \pm 0,04	4,7 \pm 0,1	11 \pm 4	22 \pm 7	1,2 \pm 0,20	14,3 \pm 0,14	0,72 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,3 \pm 0,4	1320 \pm 70
		MO	3,62 \pm 0,04	4,7 \pm 0,1	17 \pm 4	26 \pm 7	1,2 \pm 0,20	14,3 \pm 0,14	0,73 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,1 \pm 0,4	1265 \pm 70
	12 mb	T	3,55 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	11 \pm 4	21 \pm 7	1,3 \pm 0,20	13,4 \pm 0,14	0,65 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,5 \pm 0,4	1225 \pm 70
		MO	3,52 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	19 \pm 4	27 \pm 7	1,3 \pm 0,20	13,5 \pm 0,14	0,67 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,3 \pm 0,4	1195 \pm 70
Tempranillo	12 mb	T	3,49 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	24 \pm 4	60 \pm 7	1,6 \pm 0,20	13,7 \pm 0,14	0,75 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,4 \pm 0,4	1155 \pm 70
		MO	3,49 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	25 \pm 4	57 \pm 7	1,6 \pm 0,20	13,8 \pm 0,14	0,81 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	1110 \pm 70
	6 mb	T	3,51 \pm 0,04	4,9 \pm 0,1	15 \pm 4	36 \pm 7	1,2 \pm 0,20	14,4 \pm 0,14	0,73 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	1105 \pm 70
		MO	3,54 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	12 \pm 4	38 \pm 7	1,3 \pm 0,20	14,1 \pm 0,14	0,96 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,0 \pm 0,4	1025 \pm 70
	12 mb	T	3,50 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	14 \pm 4	36 \pm 7	1,9 \pm 0,20	13,4 \pm 0,14	0,65 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,2 \pm 0,4	945 \pm 70
		MO	3,50 \pm 0,04	4,8 \pm 0,1	14 \pm 4	36 \pm 7	2,0 \pm 0,20	13,4 \pm 0,14	0,68 \pm 0,06	0,1 \pm 0,01	1,0 \pm 0,4	925 \pm 70

Tabla 11. Parámetros enológicos clásicos de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las distintas variedades elaboradas en la vendimia del 2003. Todos los datos están expresados como la media de dos réplicas ± la incertidumbre del método.

VENDIMIA 2003		pH	A. Total	SO2 L	SO2 T	Azúcar	Grado alc	A.V.	Málico	Tartárico	Potasio
12 mB	T	3,63 ± 0,04	4,6 ± 0,1	15 ± 4	31 ± 7	1,7 ± 0,20	15,4 ± 0,14	0,70 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,0 ± 0,4	1170 ± 70
	MO	3,58 ± 0,04	4,8 ± 0,1	11 ± 4	17 ± 7	1,6 ± 0,20	15,5 ± 0,14	0,77 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,1 ± 0,4	1180 ± 70
6 mb	T	3,54 ± 0,04	4,9 ± 0,1	18 ± 4	26 ± 7	1,9 ± 0,20	14,9 ± 0,14	0,71 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,9 ± 0,4	1010 ± 70
	MO	3,50 ± 0,04	5,2 ± 0,1	14 ± 4	26 ± 7	1,8 ± 0,20	15,1 ± 0,14	0,77 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,9 ± 0,4	1145 ± 70
12 mb	T	3,68 ± 0,04	4,8 ± 0,1	19 ± 4	26 ± 7	1,8 ± 0,20	15,1 ± 0,14	0,74 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,4	1445 ± 70
	MO	3,62 ± 0,04	5,1 ± 0,1	15 ± 4	26 ± 7	1,7 ± 0,20	15,1 ± 0,14	0,79 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,8 ± 0,4	1390 ± 70
12 mB	T	3,61 ± 0,04	4,6 ± 0,1	11 ± 4	25 ± 7	1,3 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,83 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,9 ± 0,4	900 ± 70
	MO	3,56 ± 0,04	4,6 ± 0,1	13 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	14,5 ± 0,14	0,81 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,9 ± 0,4	975 ± 70
6 mb	T	3,53 ± 0,04	5,0 ± 0,1	18 ± 4	22 ± 7	1,5 ± 0,20	14,3 ± 0,14	0,73 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,0 ± 0,4	1075 ± 70
	MO	3,55 ± 0,04	4,9 ± 0,1	15 ± 4	26 ± 7	1,4 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,75 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,9 ± 0,4	1160 ± 70
12 mb	T	3,72 ± 0,04	4,8 ± 0,1	17 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	14,2 ± 0,14	0,88 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,4 ± 0,4	1265 ± 70
	MO	3,74 ± 0,04	4,7 ± 0,1	16 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	14,3 ± 0,14	0,88 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,4 ± 0,4	1335 ± 70
12 mB	T	3,60 ± 0,04	4,5 ± 0,1	16 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	14,6 ± 0,14	0,64 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1185 ± 70
	MO	3,65 ± 0,04	4,7 ± 0,1	13 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	14,7 ± 0,14	0,73 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,0 ± 0,4	1240 ± 70
6 mb	T	3,55 ± 0,04	4,9 ± 0,1	19 ± 4	26 ± 7	1,6 ± 0,20	14,3 ± 0,14	0,66 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,0 ± 0,4	1020 ± 70
	MO	3,57 ± 0,04	5,0 ± 0,1	15 ± 4	26 ± 7	1,5 ± 0,20	14,2 ± 0,14	0,71 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,9 ± 0,4	1230 ± 70
12 mb	T	3,68 ± 0,04	4,8 ± 0,1	17 ± 4	26 ± 7	1,5 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,63 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,9 ± 0,4	1415 ± 70
	MO	3,68 ± 0,04	4,9 ± 0,1	16 ± 4	25 ± 7	1,4 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,75 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,4	1490 ± 70
12 mB	T	3,55 ± 0,04	4,6 ± 0,1	16 ± 4	31 ± 7	1,2 ± 0,20	13,0 ± 0,14	0,66 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,4	935 ± 70
	MO	3,56 ± 0,04	4,6 ± 0,1	17 ± 4	36 ± 7	1,2 ± 0,20	13,0 ± 0,14	0,67 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,9 ± 0,4	860 ± 70
6 mb	T	3,45 ± 0,04	5,1 ± 0,1	15 ± 4	26 ± 7	1,4 ± 0,20	12,7 ± 0,14	0,67 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,1 ± 0,4	1070 ± 70
	MO	3,41 ± 0,04	5,1 ± 0,1	16 ± 4	26 ± 7	1,4 ± 0,20	12,6 ± 0,14	0,68 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,1 ± 0,4	1015 ± 70
12 mb	T	3,68 ± 0,04	4,8 ± 0,1	15 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	12,6 ± 0,14	0,80 ± 0,06	0,1 ± 0,01	2,0 ± 0,4	1235 ± 70
	MO	3,62 ± 0,04	4,8 ± 0,1	15 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	12,5 ± 0,14	0,73 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,7 ± 0,4	1165 ± 70
12 mB	T	3,58 ± 0,04	4,7 ± 0,1	19 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	14,5 ± 0,14	0,70 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,3 ± 0,4	1150 ± 70
	MO	3,57 ± 0,04	4,8 ± 0,1	17 ± 4	27 ± 7	1,3 ± 0,20	14,6 ± 0,14	0,78 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1115 ± 70
6 mb	T	3,50 ± 0,04	5,1 ± 0,1	18 ± 4	26 ± 7	1,6 ± 0,20	14,2 ± 0,14	0,69 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,3 ± 0,4	1120 ± 70
	MO	3,46 ± 0,04	5,1 ± 0,1	15 ± 4	27 ± 7	1,6 ± 0,20	14,3 ± 0,14	0,75 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,6 ± 0,4	1110 ± 70
12 mb	T	3,61 ± 0,04	5,0 ± 0,1	19 ± 4	26 ± 7	1,5 ± 0,20	14,1 ± 0,14	0,74 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1345 ± 70
	MO	3,61 ± 0,04	5,0 ± 0,1	15 ± 4	25 ± 7	1,4 ± 0,20	14,2 ± 0,14	0,84 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,1 ± 0,4	1350 ± 70

Resultados. Evolución en botella de los vinos varietales envejecidos en barrica

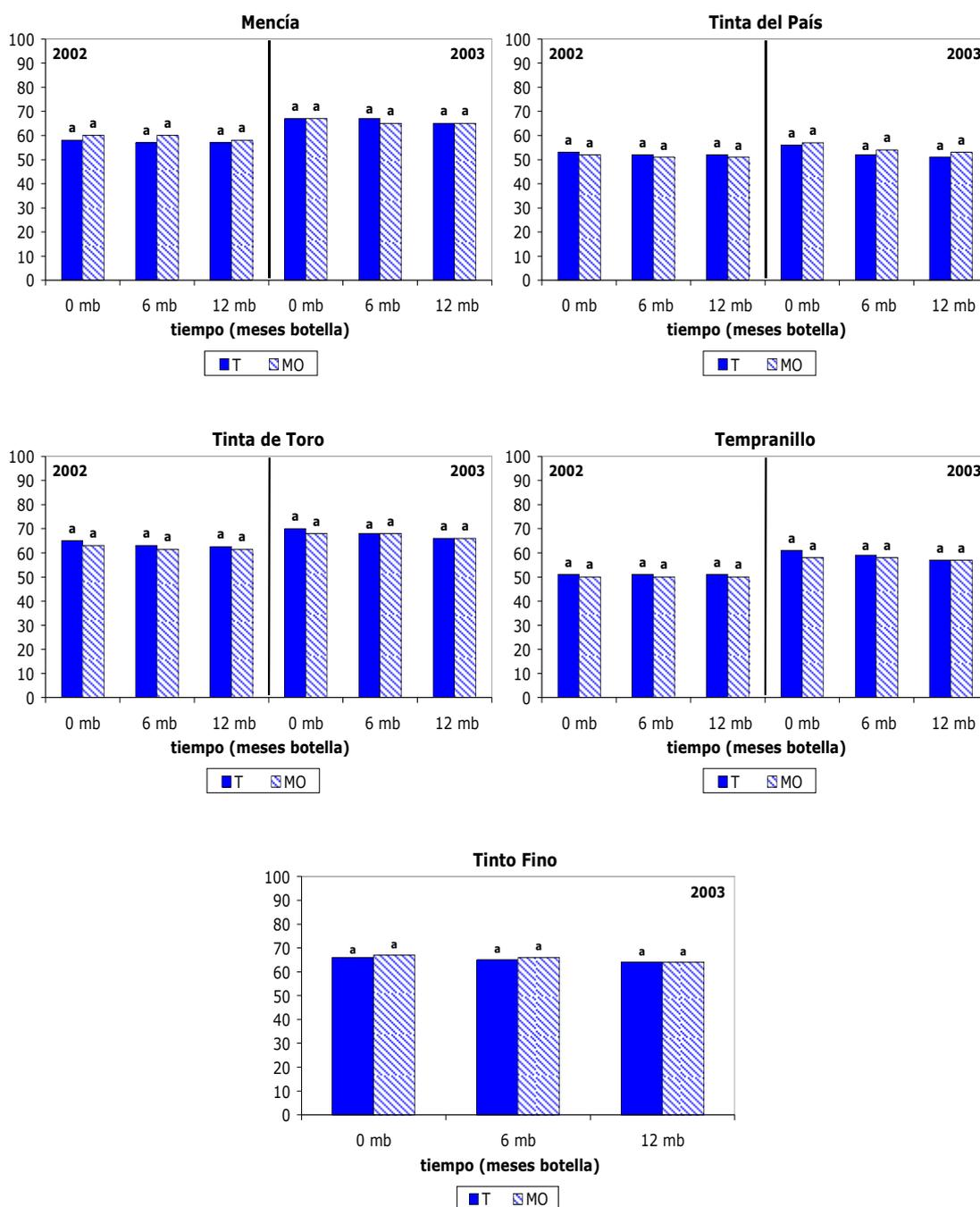


Figura 69. Índice de polifenoles totales durante la permanencia en botella de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) elaborados en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

En general, el contenido de polifenoles totales evaluado por el índice de Folin-Ciocalteu tampoco marcó diferencias significativas por efecto del tratamiento de microoxigenación durante los doce meses de estancia de los vinos en botella (Figura 70). Estos resultados eran previsibles teniendo en cuenta los resultados de la crianza en barrica.

Resultados. Evolución en botella de los vinos varietales envejecidos en barrica

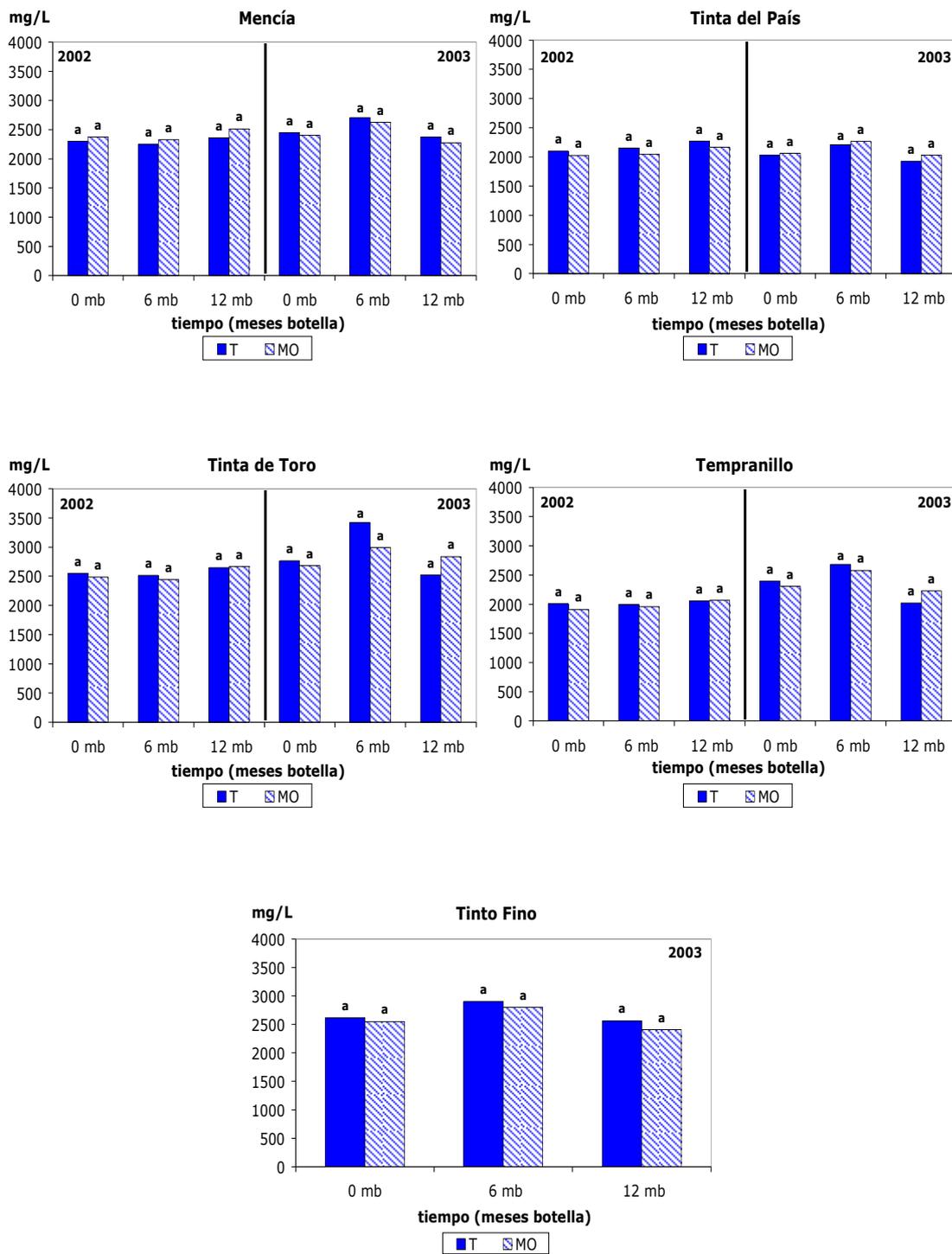


Figura 70. Contenido de polifenoles totales durante la permanencia en botella de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencia, Tinta del País, Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino elaborados en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados similares han sido previamente descritos por Izcara (2004) y Monagas (2004), aunque en el segundo caso los vinos no habían sido envejecidos en bodega y en ninguno de los dos casos se aplicó tratamiento de microoxigenación a los vinos.

En el caso del contenido de antocianos totales, sólo se encontraron diferencias estadísticamente significativas en los vinos de la vendimia del 2003, presentando los vinos microoxigenados concentraciones inferiores a los vinos testigos (Figura 71). Esto concuerda con lo comentado y observado durante la crianza en bodega, manteniéndose la mayoría de las diferencias descritas en ese apartado, con la excepción de los vinos de la variedad Tinta del País y Tempranillo a los doce meses en botella.

Por tanto se puede decir que este periodo no afectó especialmente a las diferencias del efecto de la microoxigenación, aunque cuando estas eran muy pequeñas se terminaron perdieron tras los doce meses de botella.

En todos los casos durante los doce meses de botella, el contenido de antocianos totales continuó reduciéndose, debido probablemente a que estos compuestos continúan reaccionando con otros compuestos del vino, fenólicos o no. Este mismo hecho fue también encontrado por otros autores (Izcara, 2004; Monagas, 2004)

IV.3.2.2.-Antocianos poliméricos

Los niveles de antocianos poliméricos en los vinos elaborados en la vendimia del 2003 siguieron aumentando durante el envejecimiento en botella, y manteniéndose las diferencias estadísticamente significativas encontradas entre los vinos testigos y microoxigenados tras los doce meses de crianza en bodega, con las únicas excepciones de los vinos de la variedad Tinta de Toro y Tinta del País que a los doce meses en botella no mostraron diferencias (Figura 72).

Así, en general los vinos microoxigenados mantuvieron contenidos de antocianos poliméricos superiores, resultados que también fueron encontrados por Cano-López et al. (2007) en vinos microoxigenados durante seis meses de envejecimiento en botella.

Resultados. Evolución en botella de los vinos varietales envejecidos en barrica

Por lo tanto, los resultados obtenidos permiten afirmar que el efecto positivo de la microoxigenación sobre las reacciones de polimerización de los antocianos se mantuvo durante el envejecimiento en botella.

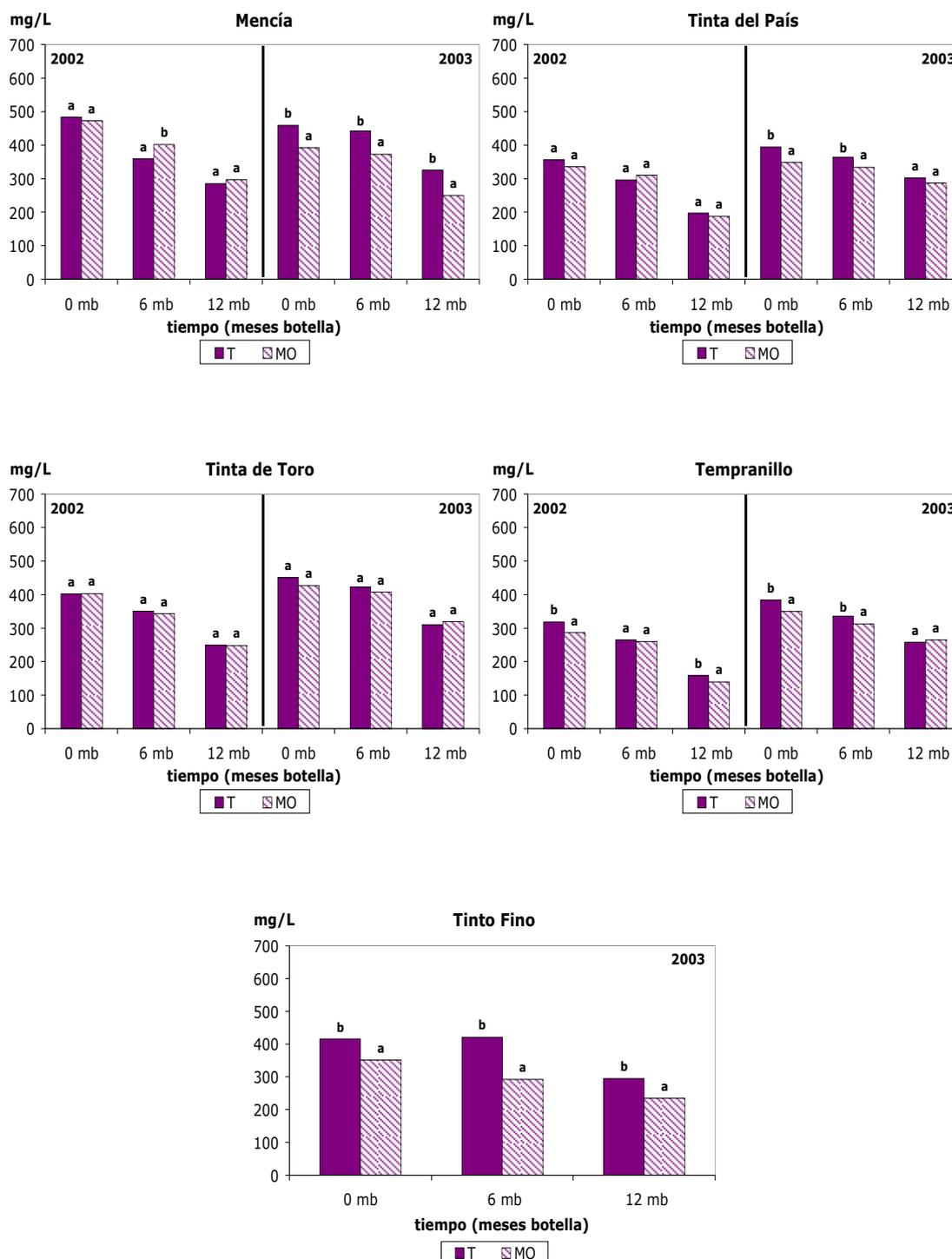


Figura 71. Contenido de antocianos totales durante la permanencia en botella de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencia, Tinta del País, Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino elaborados en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados. Evolución en botella de los vinos varietales envejecidos en barrica

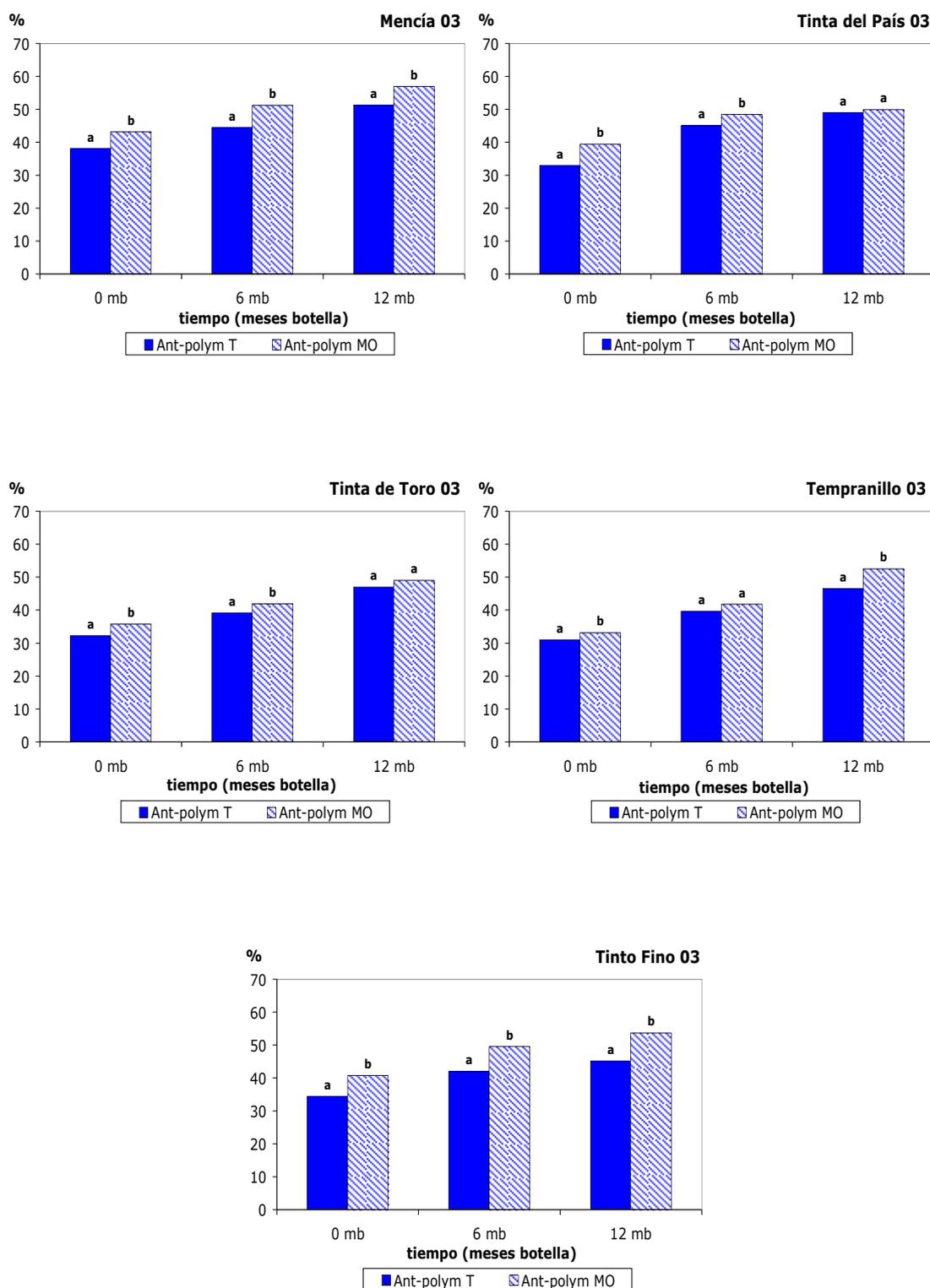


Figura 72. Porcentaje de antocianos poliméricos durante el periodo de botella de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las cinco variedades elaboradas en la vendimia de 2003. Los valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.3.2.3.-Catequinas y Proantocianidinas

Al igual que se observó durante la crianza en barrica, se encontraron pocas diferencias estadísticamente significativas entre los vinos testigos y microoxigenados en el contenido de catequinas y proantocianidinas. Cuando se detectaron diferencias, éstas fueron principalmente en los vinos de la vendimia del 2003, especialmente en los vinos de Mencía, Tinto Fino y Tempranillo, presentando los vinos microoxigenados concentraciones significativamente inferiores a los vinos testigos en dichos compuestos (Figuras 73 y 74).

Además, se observó de forma generalizada un ligero descenso en las concentraciones de catequinas durante los últimos seis meses, mientras que las proantocianidinas se mantuvieron relativamente constantes en la mayoría de los vinos, lo que puede ser debido a que las catequinas reaccionaron en las condiciones reductoras que se dan durante el envejecimiento en botella consigo mismas o con otros compuestos, como los antocianos. Resultados similares fueron obtenidos por Izcara (2004).

IV.3.3.-COMPOSICIÓN ANTOCIÁNICA PORMENORIZADA

Se carece de datos relativos a los vinos de la vendimia del 2003, por problemas analíticos.

IV.3.3.1.-Antocianos glucósidos, acéticos y cinámicos

En general, se observó que durante el envejecimiento en botella, las diferencias encontradas en el contenido de antocianos glucósidos hasta los doce meses de barrica entre vinos testigos y microoxigenados se redujeron hasta desaparecer a los doce meses de botella. Por tanto, con el tiempo se pierde el efecto de la microoxigenación (Figura 75).

Resultados. Evolución en botella de los vinos varietales envejecidos en barrica

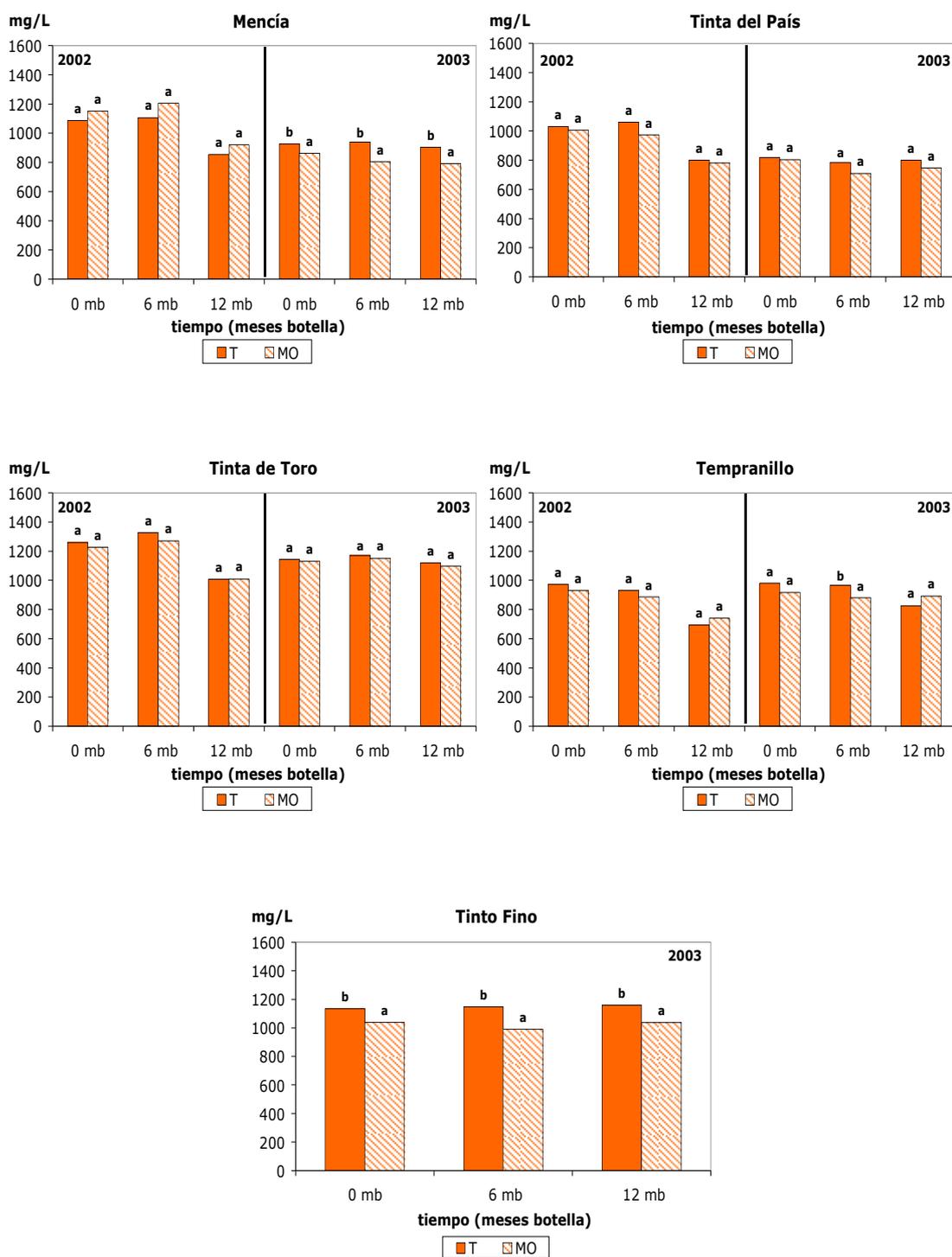


Figura 73. Contenido de catequinas durante el periodo de botella del vino testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencía, Tinta del País, Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino (2002 y 2003). Los valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados. Evolución en botella de los vinos varietales envejecidos en barrica

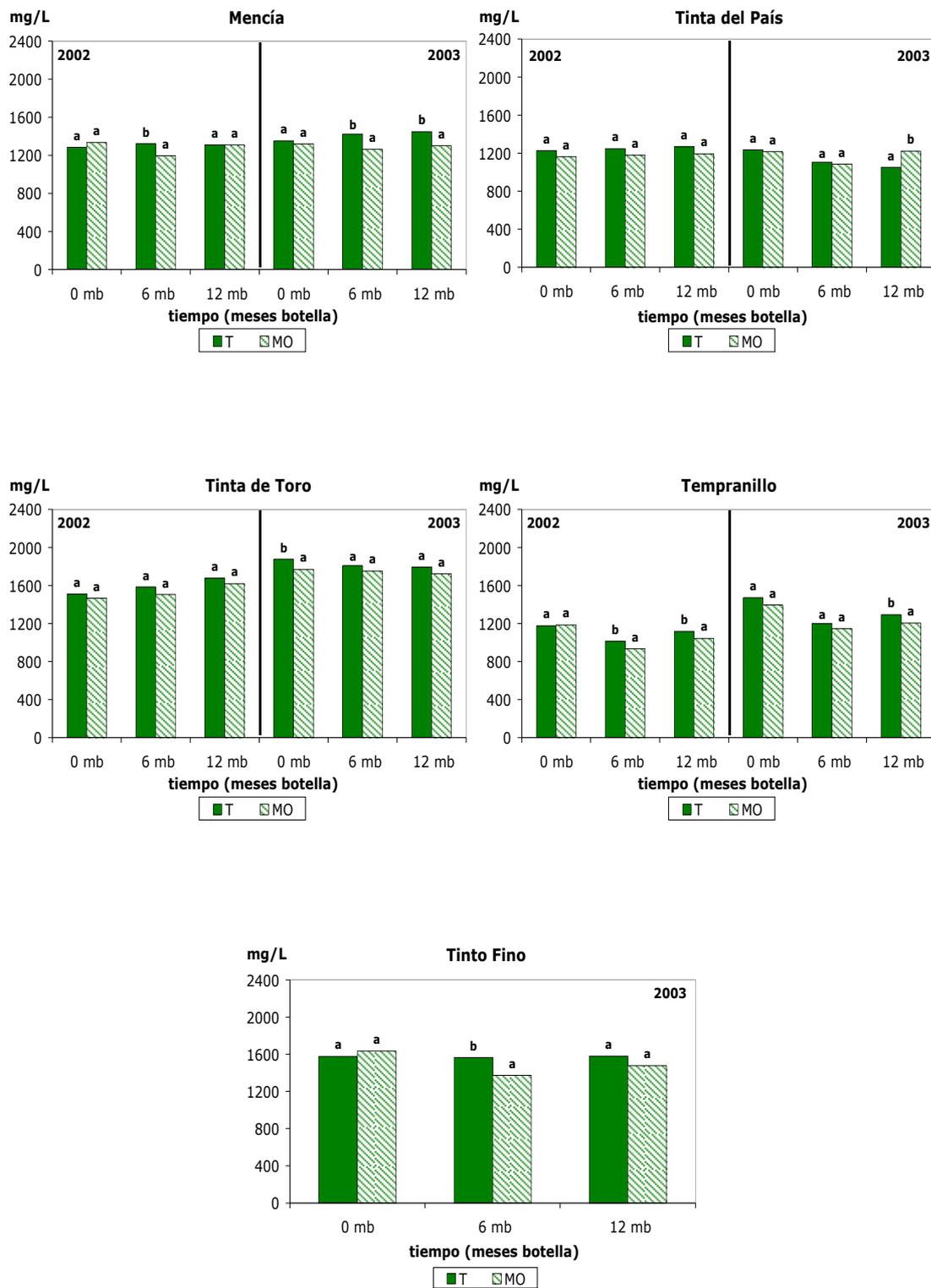


Figura 74. Contenido proantocianidinas durante el periodo de botella del vino testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencía, Tinta del País, Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino (2002 y 2003). Los valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados. Evolución en botella de los vinos varietales envejecidos en barrica

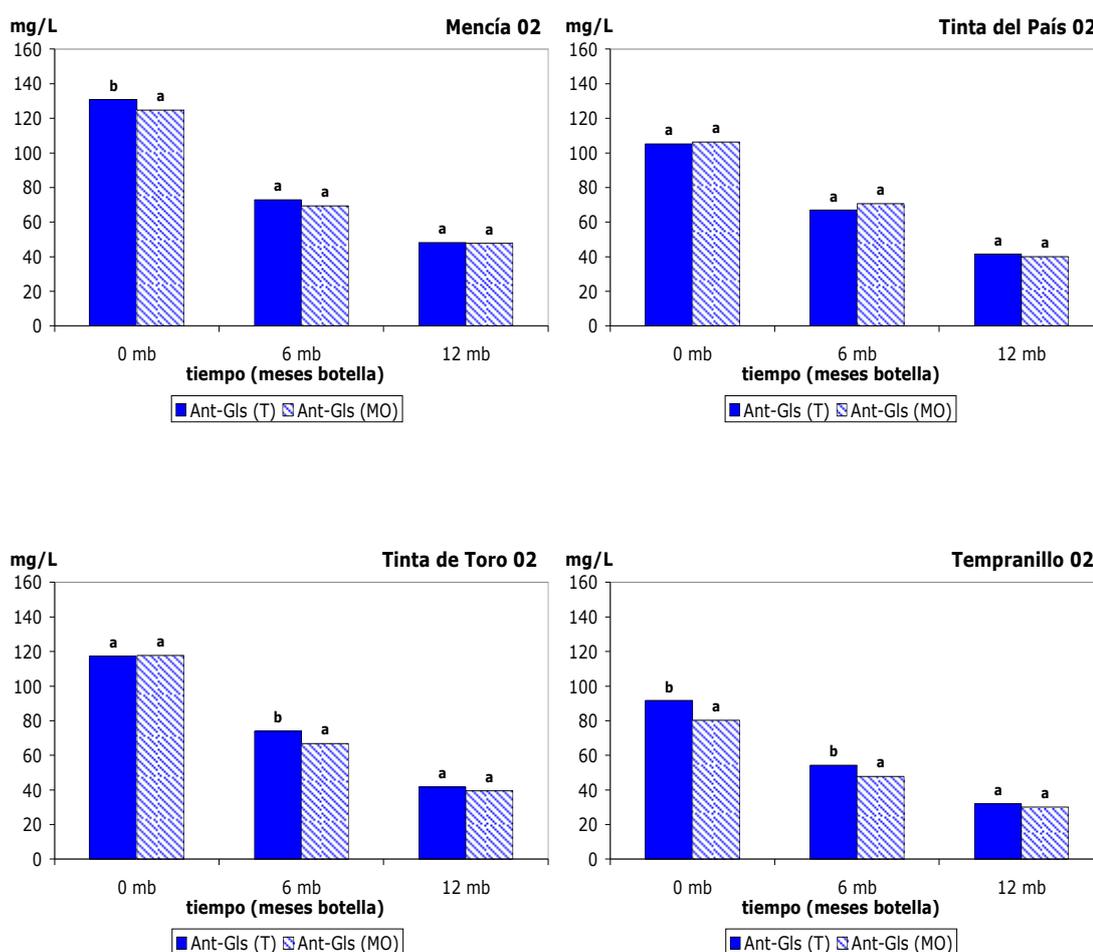


Figura 75. Contenido de antocianos glucósidos durante el periodo de botella de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencía, Tinta del País, Tinta de Toro y Tempranillo elaborados en la vendimia de 2002. Los valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados similares se encontraron con los contenidos de antocianos acéticos y cinámicos, manteniéndose en general, las diferencias entre vinos testigos y microoxigenados hasta los seis meses de botella y perdiéndose al año, salvo en los vinos de Tinta de Toro (Figura 76). Recuérdese que las diferencias entre los niveles de antocianos acilados en los vinos testigos y microoxigenados, durante la crianza oxidativa, se acentuaron de forma más marcada que las de los antocianos monoglucósidos. Es por ello que estos pigmentos muestran diferencias significativas durante más tiempo, o lo que es lo mismo que es necesario un tiempo más prolongado de envejecimiento para anular esas diferencias. Por tanto, como en los resultados anteriores, el envejecimiento en botella termina eliminando los efectos de la microoxigenación.

Resultados. Evolución en botella de los vinos varietales envejecidos en barrica

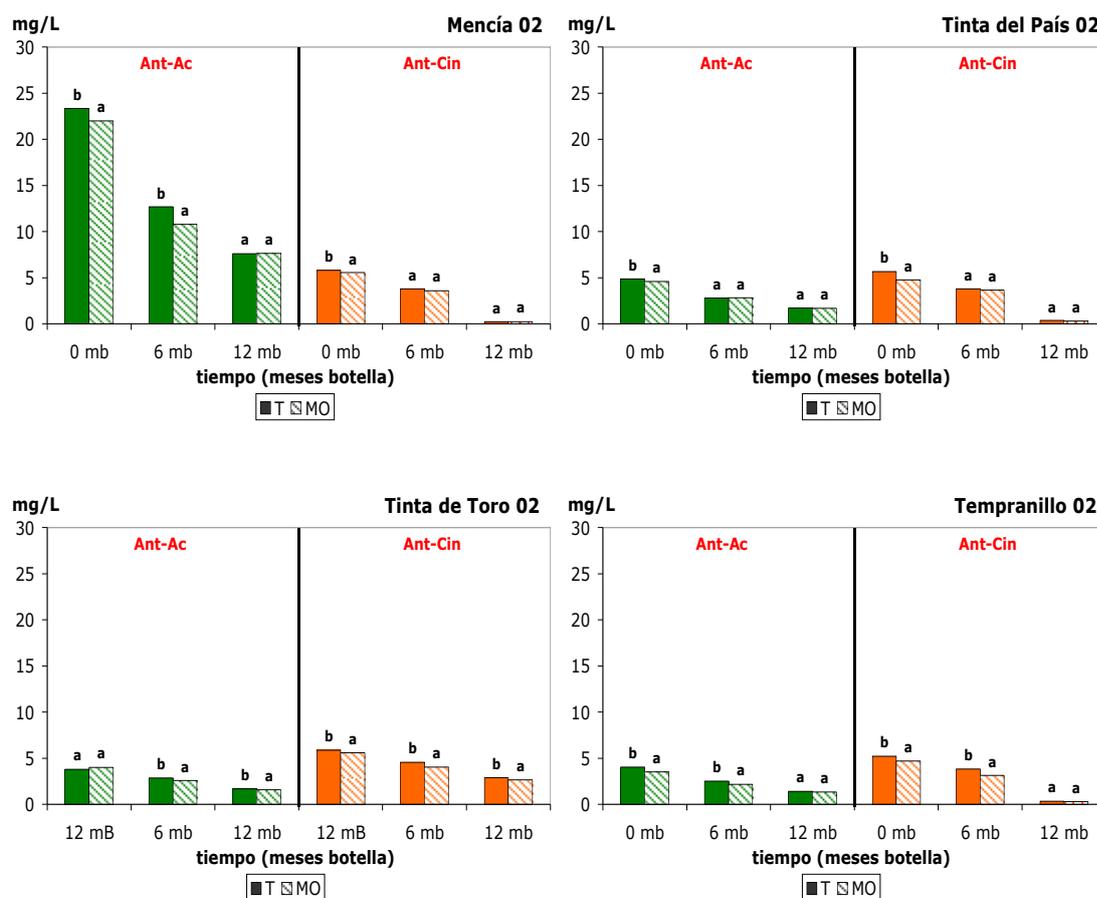


Figura 76. Contenido de antocianos acéticos (Ant-Ac) y antocianos cinámicos (Ant-Cin) durante el periodo de botella de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencía, Tinta del País, Tinta de Toro y Tempranillo elaborados en la vendimia de 2002. Los valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Los antocianos libres continuaron disminuyendo durante el envejecimiento en botella, resultados que coinciden con los obtenidos por Izcara (2004), Monagas (2004) y Cano-López et al. (2007). Esta pérdida sigue asociada a reacciones de condensación y/o polimerización, que en medio reductor transcurren de modo más lento.

IV.3.3.2.-Derivados pirúvicos de los antocianos

Las diferencias entre el contenido de estos compuestos en los vinos microoxigenados y vinos testigos se redujeron cuantitativamente, aunque se mantuvieron en todos los vinos estudiados y durante toda la etapa de envejecimiento en botella (Figura 77), siendo los vinos microoxigenados los que presentaron concentraciones estadísticamente superiores a los vinos testigos. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Cano-López et al. (2007).

Resultados. Evolución en botella de los vinos varietales envejecidos en barrica

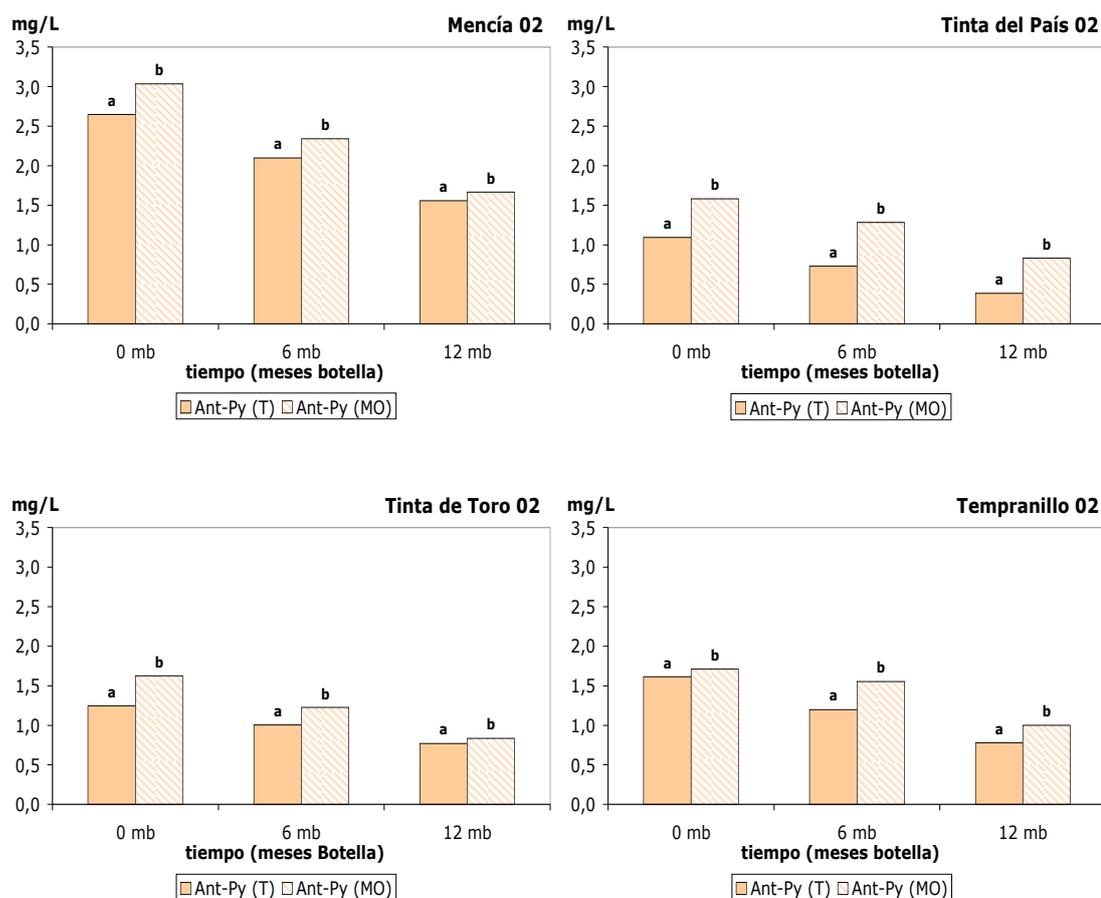


Figura 77. Contenido de antocianos pirúvicos (Ant-Py) durante el periodo de botella de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencía, Tinta del País, Tinta de Toro y Tempranillo elaborados en la vendimia de 2002. Los valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

La estabilidad de estos compuestos es sin duda la causa de que el efecto positivo de la microoxigenación se mantuviera durante toda la crianza y envejecimiento en botella, a diferencia de lo que ocurrió con los antocianos libres.

Al igual que en el resto de antocianos monoméricos se observó una disminución progresiva de los derivados pirúvicos durante el envejecimiento en botella. Monagas et al. (2005) también señalaron un descenso del malvidin-3-glucósido y la vitisina B en vinos no microoxigenados en botella.

IV.3.3.3.-Derivados condensados de los antocianos

El descenso de los derivados condensados de los antocianos continuó de forma generalizada en todos los vinos durante el periodo de envejecimiento en

botella. De manera, que al igual que ocurrió durante la crianza en barrica no fue posible detectarlos

IV.3.3.4.-Porcentaje de nuevos pigmentos

El porcentaje de nuevos pigmentos continuó siendo significativamente superior en los vinos sometidos a microoxigenación, excepto en los vinos de la variedad Tinta de Toro que no mostraron diferencias significativas (Figura 78).

Este porcentaje continuó aumentando durante el envejecimiento en botella, debido a su estabilidad que evita que se pierdan o transformen, suponiendo por tanto cada vez una mayor fracción respecto al total.

Por tanto, el periodo de botella no influyó en el efecto de la microoxigenación sobre los vinos, pero sí se observó que siguió favoreciendo el aumento del porcentaje de estos nuevos pigmentos, que como se verá a continuación serán en gran parte responsables del mantenimiento del color durante esta etapa.

IV.3.4.-EVOLUCIÓN DEL COLOR

IV.3.4.1.-Intensidad Colorante y Tonalidad

Los vinos microoxigenados que tras doce meses en barrica tenían valores de intensidad colorante superiores a los de los vinos testigos, continuaron manteniendo estas diferencias durante el envejecimiento en botella (Figura 79). El tiempo sólo anuló las diferencias de algunos vinos tras el año de permanencia en botella.

Por tanto es factible afirmar que el efecto positivo del tratamiento de microoxigenación sobre la intensidad colorante de los vinos tintos se mantiene durante toda la crianza, oxidativa y reductora. Cano-López et al. (2007) encontraron resultados similares, aunque estos autores no envejecieron los vinos microoxigenados en barricas.

Resultados. Evolución en botella de los vinos varietales envejecidos en barrica

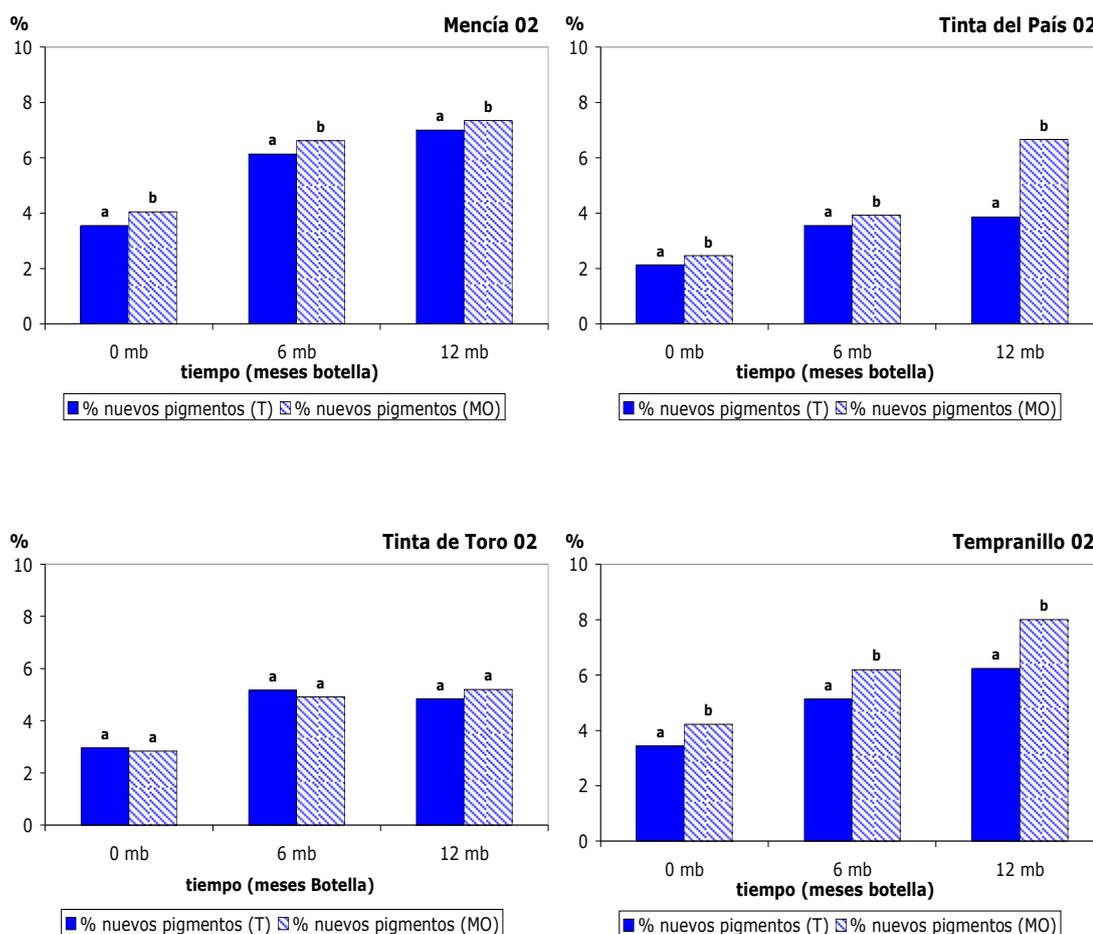


Figura 78. Valores del porcentaje de nuevos pigmentos durante el periodo de botella de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de las cuatro variedades elaboradas en la vendimia de 2002. Los valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

La estabilidad, e incluso el aumento de la intensidad colorante, durante la permanencia en botella están directamente correlacionadas con el aumento del porcentaje de nuevos pigmentos y de antocianos poliméricos comentados anteriormente, ya que son los principales responsables del color de los vinos envejecidos.

La mayoría de los vinos no mostraron diferencias estadísticamente significativas entre el testigo y microoxigenado para los valores de tonalidad, y en aquellos en que se detectaron éstas fueron cuantitativamente muy pequeñas (Figura 80). Además, en general los vinos no aumentaron su tonalidad, sino que ésta se mantuvo relativamente constante durante el periodo de botella.

Resultados. Evolución en botella de los vinos varietales envejecidos en barrica

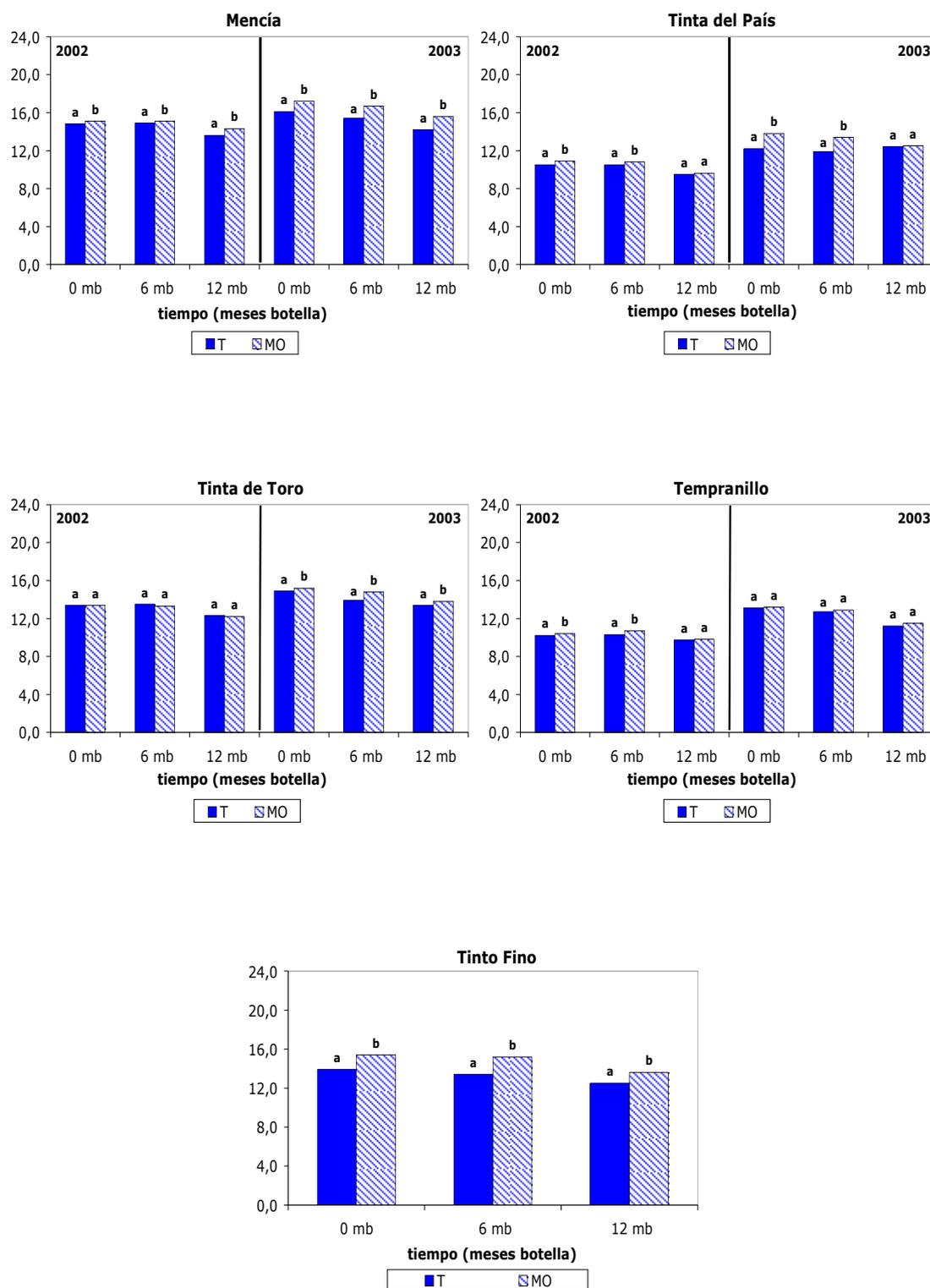


Figura 79. Valores de intensidad colorante durante el periodo de botella del vino testigo (T) y microoxygenado (MO) de las variedades Mencía, Tinta del País, Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino elaborados en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados. Evolución en botella de los vinos varietales envejecidos en barrica

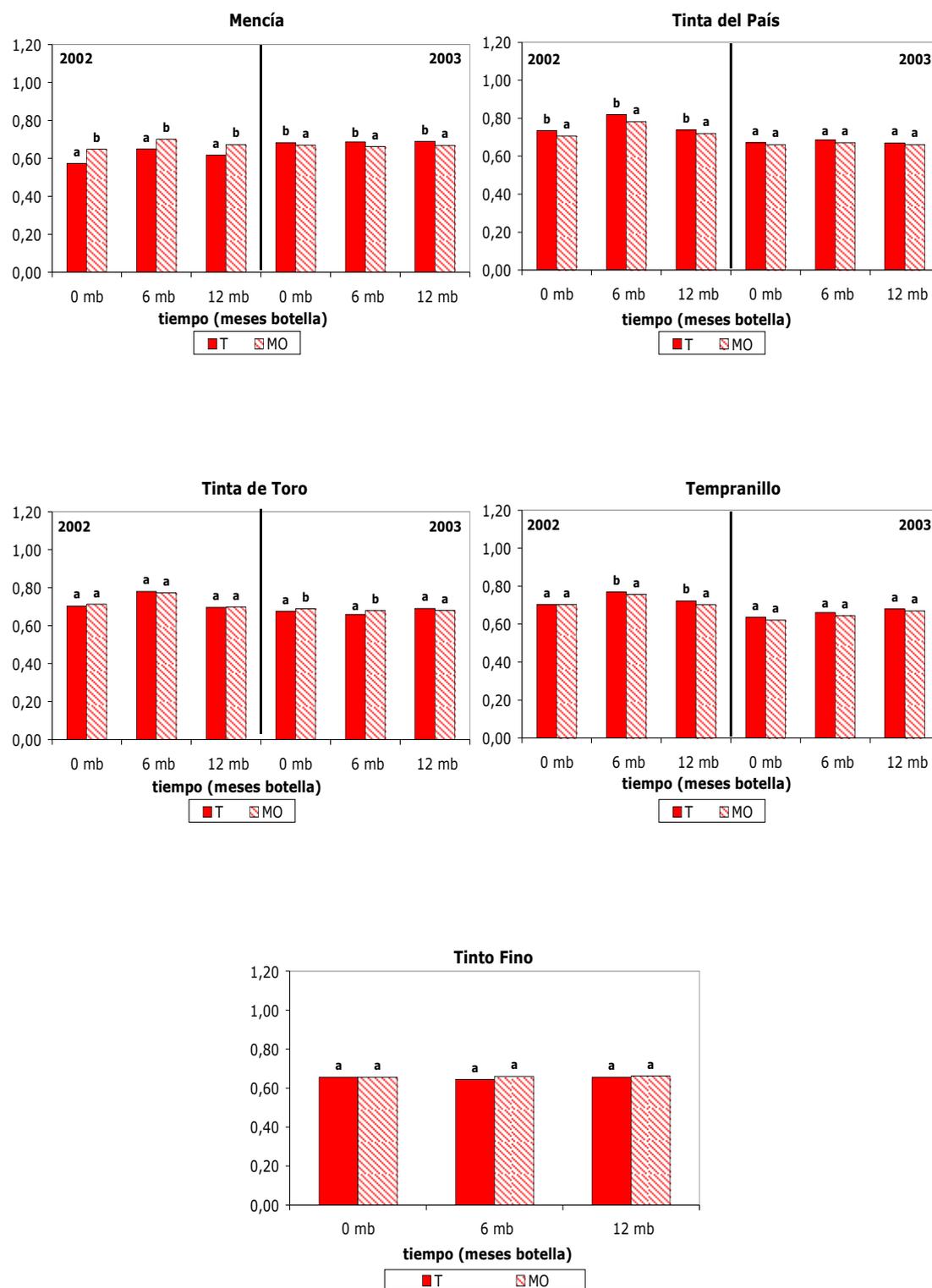


Figura 80. Valores de tonalidad durante el periodo de botella del vino testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencía, Tinta del País, Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino elaborados en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.3.4.2.-Porcentaje Rojo, Amarillo y Azul

En los vinos en los que se encontraron diferencias estadísticamente significativas tras doce meses en barrica de los porcentajes de rojo, amarillo y azul, éstas se mantuvieron tras el envejecimiento en botella. En el resto de los vinos no se encontraron diferencias en botella (Figuras 81 y 82). Las diferencias detectadas, aunque estadísticamente significativas, fueron cuantitativamente poco importantes, y tampoco se observó una tendencia clara. Por ello puede decirse que los cambios en los porcentajes cromáticos inducidos por la microoxigenación permanecen estables durante la crianza en barrica y posteriormente en botella.

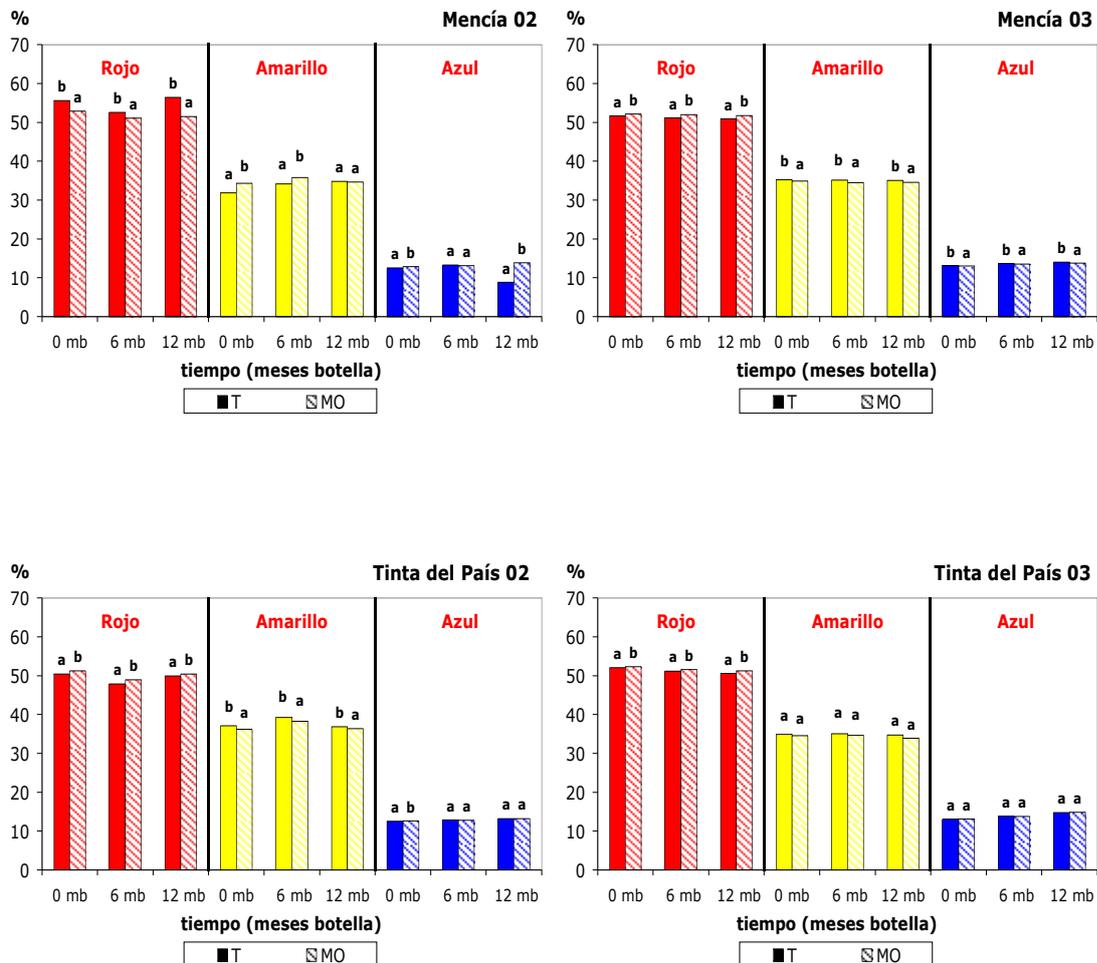


Figura 81. Valores de porcentaje de rojo, amarillo y azul durante el periodo de botella del vino testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Mencía y Tinta del País elaboradas en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados. Evolución en botella de los vinos varietales envejecidos en barrica

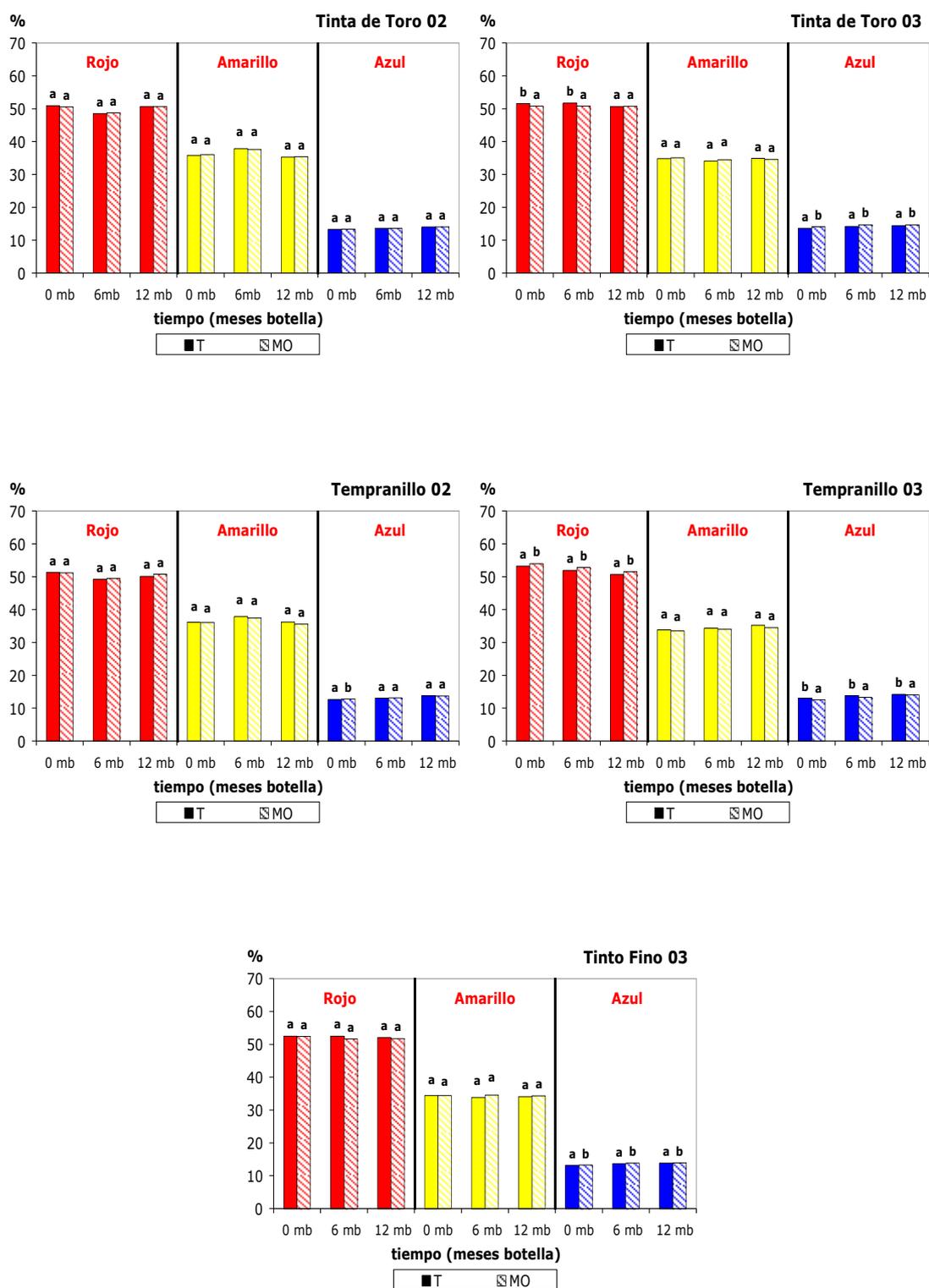


Figura 82. Valores de porcentaje de rojo, amarillo y azul durante el periodo de botella del vino testigo (T) y microoxigenado (MO) de las variedades Tinta de Toro, Tempranillo y Tinto Fino elaboradas en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.3.4.3.-Diferencias de color entre vinos

Recuérdese que tres de los vinos tras doce meses de permanencia en barrica presentaron diferencias de color entre el vino testigo y microoxigenado superior a tres unidades CIELab (Mencía 2002, Tinta del País 2003 y Tinto Fino 2003), los cuales mantuvieron valores de ΔE^* superiores a tres tras los doce meses en botella (Figura 83). De ellos, los vinos del 2003 mantuvieron las diferencias e incluso parecieron aumentar a los seis meses de botella, y en el vino del 2002 estas diferencias disminuyeron paulatinamente.

Por tanto, estos resultados parecen corroborar que durante un año en botella, se mantuvieron las características cromáticas de los vinos, así como las diferencias entre el vino microoxigenado y testigo, aunque se detectó una cierta tendencia a la reducción de esas diferencias.

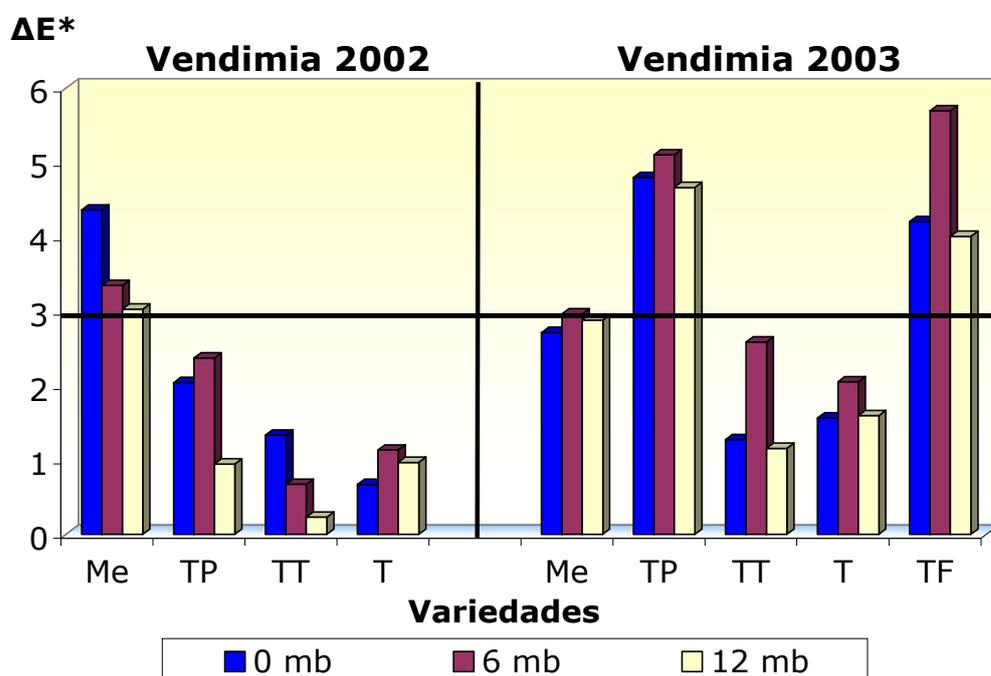


Figura 83. Diferencias de color (ΔE^*) durante el periodo de botella entre los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de cada una de las variedades Mencía (Me), Tinta del País (TP), Tinta de Toro (TT), Tempranillo (T) y Tinto Fino (TF) elaborados en la vendimia de 2002 y 2003.

IV.4.-EVOLUCIÓN DEL VINO TINTA DE TORO DURANTE SU CRIANZA EN BARRICAS DE DISTINTO ORIGEN GEOGRÁFICO

En este apartado se muestra la evolución del vino elaborado con la variedad Tinta de Toro en dos vendimias consecutivas (2002 y 2003), desde la entrada en barrica hasta el final del periodo de crianza oxidativa de veinticuatro meses en barricas de roble de diferentes orígenes geográficos (roble americano, francés, centroeuropeo y español).

IV.4.1.-PARÁMETROS ENOLÓGICOS CLÁSICOS DEL VINO

Las variaciones de los parámetros enológicos clásicos de los vinos fueron equivalentes en todos los vinos microoxigenados y en todos los vinos testigos (Tabla 12).

De manera general no se detectaron diferencias estadísticamente significativas entre el vino testigo y microoxigenado en ninguno de los parámetros analizados independientemente del tipo de roble utilizado, y tampoco se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los vinos en función del origen de la madera.

IV.4.2.-COMPOSICIÓN FENÓLICA GLOBAL

IV.4.2.1.-Polifenoles Totales y Antocianos Totales

Al igual que no hubo diferencias importantes entre el vino microoxigenado y testigo de esta variedad envejecidos en roble americano, tampoco se detectaron diferencias significativas por efecto de la microoxigenación en los vinos envejecidos en los otros tipos de robles.

Respecto al tipo de barrica, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas ni entre vinos testigos, ni entre vinos microoxigenados envejecidos en los distintos tipos de robles, relativas al contenido de polifenoles totales evaluados por ambos métodos (índice de polifenoles totales (IPT) e índice de Folin-Ciocalteu) (Figuras 84 y 85). Sin embargo, los resultados mostraron diferencias significativas en el contenido de antocianos en los vinos testigos entre los distintos robles de ambas vendimias a partir de los doce meses de barrica,

encontrándose a los veinticuatro meses de barrica valores significativamente superiores de antocianos en los vinos en roble español en las dos vendimias, mientras que el vino en roble americano presentó valores significativamente inferiores en la vendimia del 2002 y en roble centroeuropeo en la vendimia del 2003 (Figura 85).

Tabla 12. Parámetros enológicos clásicos de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) elaborados con la variedad Tinta de Toro en dos vendimias consecutivas (2002 y 2003), y envejecidos durante 24 meses en barricas de roble americano, francés, centroeuropeo y español. Todos los datos están expresados como la media de dos réplicas ± la incertidumbre del método.

VENDIMIA 2002		pH	A. Total	SO2 L	SO2 T	Azúcar	Grado alc	A. V.	Málico	Tartárico	Potasio
T	MO										
Tinta de Toro	EB	3,70 ± 0,04	4,6 ± 0,1	27 ± 4	63 ± 7	1,2 ± 0,20	13,6 ± 0,14	0,34 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,7 ± 0,4	1405 ± 70
	MO	3,76 ± 0,04	4,5 ± 0,1	24 ± 4	60 ± 7	1,2 ± 0,20	13,7 ± 0,14	0,49 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,1 ± 0,4	1405 ± 70
Roble Americano	12 mb	3,59 ± 0,04	4,8 ± 0,1	25 ± 4	57 ± 7	1,5 ± 0,20	13,7 ± 0,14	0,77 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,4 ± 0,4	1295 ± 70
	MO	3,57 ± 0,04	4,8 ± 0,1	21 ± 4	52 ± 7	1,4 ± 0,20	13,7 ± 0,14	0,76 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1250 ± 70
Roble Francés	12 mb	3,67 ± 0,04	4,7 ± 0,1	23 ± 4	53 ± 7	1,2 ± 0,20	14,1 ± 0,14	0,76 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,1 ± 0,4	1135 ± 70
	MO	3,65 ± 0,04	4,7 ± 0,1	20 ± 4	55 ± 7	1,2 ± 0,20	14,1 ± 0,14	0,76 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,0 ± 0,4	1060 ± 70
Roble Centroeuropeo	12 mb	3,64 ± 0,04	4,7 ± 0,1	25 ± 4	56 ± 7	1,2 ± 0,20	13,5 ± 0,14	0,68 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1240 ± 70
	MO	3,56 ± 0,04	4,8 ± 0,1	23 ± 4	55 ± 7	1,2 ± 0,20	13,5 ± 0,14	0,69 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1180 ± 70
Roble Español	12 mb	3,63 ± 0,04	4,6 ± 0,1	23 ± 4	55 ± 7	1,2 ± 0,20	14,0 ± 0,14	0,76 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,0 ± 0,4	1220 ± 70
	MO	3,61 ± 0,04	4,7 ± 0,1	23 ± 4	55 ± 7	1,2 ± 0,20	14,1 ± 0,14	0,65 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,1 ± 0,4	1140 ± 70
Tinta de Toro	EB	3,60 ± 0,04	4,6 ± 0,1	25 ± 4	56 ± 7	1,2 ± 0,20	13,5 ± 0,14	0,68 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,3 ± 0,4	1195 ± 70
	MO	3,58 ± 0,04	4,7 ± 0,1	23 ± 4	55 ± 7	1,2 ± 0,20	13,5 ± 0,14	0,67 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,3 ± 0,4	1150 ± 70
Roble Americano	12 mb	3,64 ± 0,04	4,5 ± 0,1	23 ± 4	55 ± 7	1,2 ± 0,20	14,2 ± 0,14	0,76 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,9 ± 0,4	1225 ± 70
	MO	3,67 ± 0,04	4,5 ± 0,1	24 ± 4	56 ± 7	1,2 ± 0,20	13,9 ± 0,14	0,69 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,1 ± 0,4	1140 ± 70
Roble Francés	12 mb	3,61 ± 0,04	4,6 ± 0,1	22 ± 4	57 ± 7	1,2 ± 0,20	13,4 ± 0,14	0,65 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,3 ± 0,4	1365 ± 70
	MO	3,69 ± 0,04	4,6 ± 0,1	20 ± 4	56 ± 7	1,2 ± 0,20	13,8 ± 0,14	0,69 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,1 ± 0,4	1195 ± 70
VENDIMIA 2003											
		pH	A. Total	SO2 L	SO2 T	Azúcar	Grado alc	A. V.	Málico	Tartárico	Potasio
T	MO										
Tinta de Toro	EB	3,65 ± 0,04	4,9 ± 0,1	19 ± 4	36 ± 7	1,5 ± 0,20	14,6 ± 0,14	0,53 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,6 ± 0,4	1325 ± 70
	MO	3,65 ± 0,04	4,8 ± 0,1	22 ± 4	34 ± 7	1,5 ± 0,20	14,7 ± 0,14	0,59 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,5 ± 0,4	1350 ± 70
Roble Americano	12 mb	3,60 ± 0,04	4,5 ± 0,1	16 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	14,6 ± 0,14	0,64 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1185 ± 70
	MO	3,65 ± 0,04	4,7 ± 0,1	13 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	14,7 ± 0,14	0,73 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,0 ± 0,4	1240 ± 70
Roble Francés	12 mb	3,70 ± 0,04	5,0 ± 0,1	14 ± 4	27 ± 7	1,4 ± 0,20	14,9 ± 0,14	0,82 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,6 ± 0,4	1485 ± 70
	MO	3,71 ± 0,04	5,0 ± 0,1	15 ± 4	30 ± 7	1,3 ± 0,20	15,0 ± 0,14	0,80 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,6 ± 0,4	1495 ± 70
Roble Centroeuropeo	12 mb	3,60 ± 0,04	4,6 ± 0,1	13 ± 4	26 ± 7	1,4 ± 0,20	14,6 ± 0,14	0,66 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,9 ± 0,4	970 ± 70
	MO	3,65 ± 0,04	4,7 ± 0,1	18 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,74 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,4	1100 ± 70
Roble Español	12 mb	3,62 ± 0,04	4,9 ± 0,1	14 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	15,0 ± 0,14	0,75 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,8 ± 0,4	1180 ± 70
	MO	3,66 ± 0,04	5,0 ± 0,1	13 ± 4	26 ± 7	1,2 ± 0,20	15,1 ± 0,14	0,91 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,8 ± 0,4	1235 ± 70
Tinta de Toro	EB	3,62 ± 0,04	4,7 ± 0,1	19 ± 4	24 ± 7	1,3 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,66 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,8 ± 0,4	1080 ± 70
	MO	3,64 ± 0,04	4,6 ± 0,1	16 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,68 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,8 ± 0,4	1115 ± 70
Roble Americano	12 mb	3,62 ± 0,04	4,9 ± 0,1	14 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	15,1 ± 0,14	0,76 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,0 ± 0,4	1150 ± 70
	MO	3,65 ± 0,04	4,9 ± 0,1	13 ± 4	25 ± 7	1,2 ± 0,20	15,1 ± 0,14	0,80 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,4	1150 ± 70
Roble Francés	12 mb	3,62 ± 0,04	4,6 ± 0,1	16 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	14,2 ± 0,14	0,65 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,8 ± 0,4	1080 ± 70
	MO	3,66 ± 0,04	4,5 ± 0,1	10 ± 4	16 ± 7	1,3 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,66 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,4	1105 ± 70
Roble Centroeuropeo	12 mb	3,64 ± 0,04	4,8 ± 0,1	17 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	15,1 ± 0,14	0,69 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,0 ± 0,4	1180 ± 70
	MO	3,68 ± 0,04	4,8 ± 0,1	13 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	15,2 ± 0,14	0,73 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,6 ± 0,4	1205 ± 70

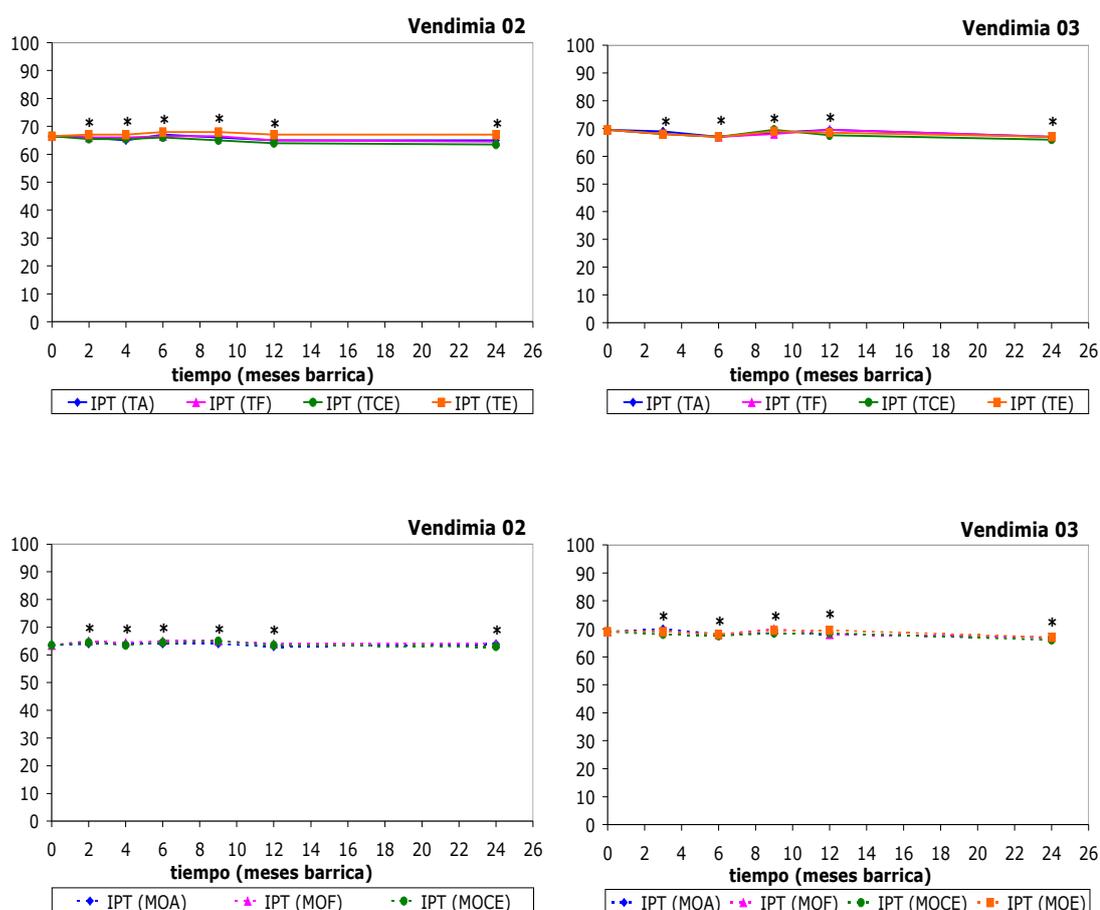


Figura 84. Índice de polifenoles totales (IPT) de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) de la variedad Tinta de Toro en la vendimia del 2002 y 2003, en barrica de roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E). Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

No se han encontrado referencias de estudios de envejecimiento de vinos microoxigenados en robles de distinto origen geográfico, pero sí que los hay de vinos sin microoxigenar. Los trabajos de Del Alamo et al. (2002) indicaron diferencias en el contenido de polifenoles totales a partir del tercer mes de crianza de vinos envejecidos en barricas de tres orígenes diferentes, americano, francés y húngaro, pero no encontraron diferencias estadísticas en cuanto al contenido de antocianos totales se refiere. Fernández de Simón et al. (2003) no encontraron diferencias estadísticamente significativas en la concentración de polifenoles totales de vinos envejecidos en barricas de distintos orígenes (4 especies de roble español, 2 especies de roble francés y el roble americano). Sin embargo, sí encontraron estos autores diferencias en el contenido de antocianos totales, presentando el roble americano concentraciones significativamente inferiores a las de las cuatro especies del roble español y las dos del roble francés, los cuales no

presentaron diferencias entre ellos. Martínez (2006) no encontró diferencias estadísticamente significativas en vinos envejecidos en roble americano y francés en el contenido de antocianos totales, ni a los doce, ni a los veinticuatro meses de crianza en barrica. Pomar y González-Mendoza (2001), Retali (2003), Martínez (1999, 2000 y 2006) encontraron diferencias estadísticas en el índice de polifenoles totales de vinos envejecidos en robles americanos y franceses, presentando los vinos envejecidos en barricas francesas un índice significativamente superior al de los envejecidos en barrica americana, si bien las diferencias en función de la procedencia (Allier o Nevers) fueron escasas.

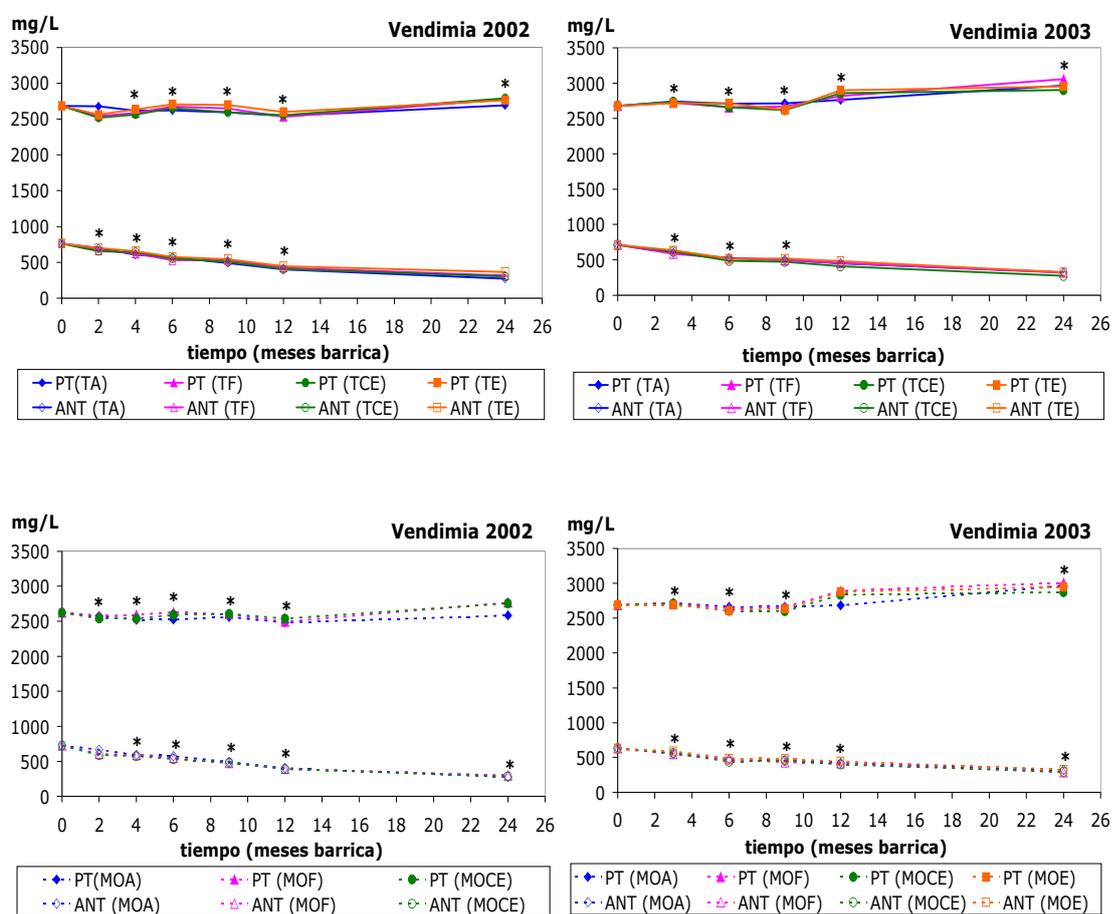


Figura 85. Contenido de polifenoles totales (PT) y antocianos totales (ANT) de los vinos testigos (T) y microoxygenados (MO) de la variedad Tinta de Toro en la vendimia del 2002 y 2003, en barrica de roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E). Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Por tanto, los resultados obtenidos en este trabajo no difieren de los obtenidos en otros trabajos que se desarrollaron en tiempos paralelos a éste. De todo ello, puede deducirse que el tipo de vino incide notablemente en los

resultados finales, no obstante, en general parece que el factor origen de la madera no va a afectar de forma significativa a la concentración de polifenoles y antocianos totales presentes en el vino, y este efecto parece independiente de que el vino haya sido o no microoxigenado antes de la fermentación maloláctica.

IV.4.2.2.-Antocianos poliméricos

Las diferencias detectadas entre el vino microoxigenado y testigo descritas con anterioridad para los vinos de Tinta de Toro envejecidos en roble americano, se repitieron idénticamente para los robles francés, centroeuropeo y español.

Se encontraron diferencias estadísticamente significativas de estos compuestos en función del origen geográfico del roble utilizado para la elaboración de las barricas en las que se envejeció el vino Tinta de Toro (Figura 86). Estas diferencias no se observaron hasta pasados los tres primeros meses de envejecimiento, tanto en los vinos testigos como microoxigenados. Hasta los nueve meses de barrica los vinos, tanto testigos como microoxigenados, envejecidos en el roble americano, francés y centroeuropeo evolucionaron paralelamente, sin mostrar diferencias estadísticas entre ellos, pero sí con los vinos envejecidos en roble español, que presentaron un porcentaje significativamente inferior de antocianos poliméricos. A partir de este momento las diferencias entre robles aumentaron, presentando en general un porcentaje significativamente superior de estos compuestos los vinos envejecidos en el roble centroeuropeo, seguido del roble español y por último los robles americano y francés, los cuales no presentaron diferencias estadísticamente significativas entre ellos. Finalmente, los vinos envejecidos en roble centroeuropeo presentaron los mayores niveles de antocianos poliméricos con respecto al resto de vinos que presentaron un contenido semejante.

Por tanto, para crianzas cortas en barricas de distinta especie y origen de roble los vinos en robles españoles presentaron porcentajes de antocianos poliméricos significativamente inferiores, mientras que el resto de robles, americano, francés y centroeuropeo mostraron concentraciones semejantes, indicando una mayor porosidad de estas maderas con respecto a la utilizada para el roble español. Sin embargo, crianzas más largas iguala el porcentaje de estos compuestos en el roble español, francés y americano, mientras que el roble centroeuropeo presentó porcentajes significativamente superiores, indicando que el tipo de madera usada en estas barricas es la más porosa de todas, permitiendo

el paso de concentraciones más altas de oxígeno y favoreciendo por tanto la formación de estos compuestos.

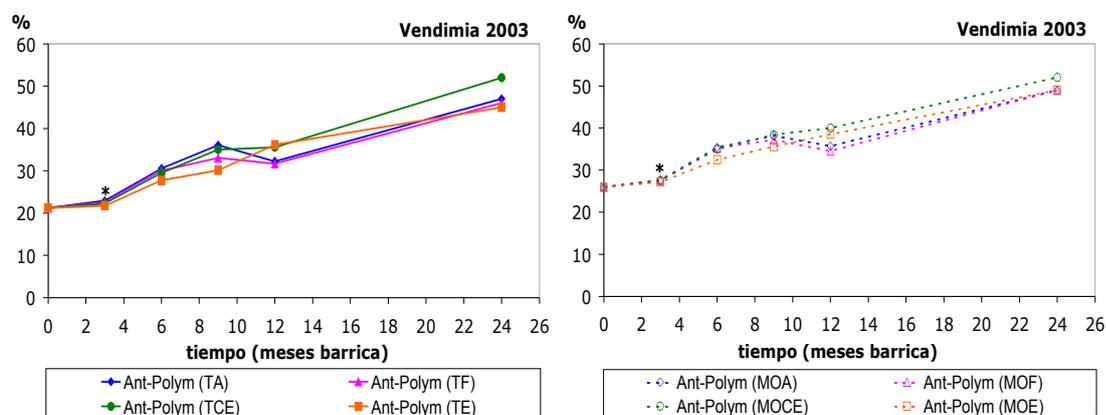


Figura 86. Porcentaje de antocianos poliméricos de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) de la variedad Tinta de Toro en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE), y español (E) en la vendimia del 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.4.2.3.-Catequinas y Proantocianidinas

Tal y como se ha comentado para polifenoles totales y antocianos totales, tampoco se detectó ninguna diferencia entre los vinos microoxigenados y vinos testigos envejecidos en los robles francés, centroeuropeo y español, al igual que para los vinos envejecidos en roble americano.

Respecto al factor madera, no se observó efecto del tipo de roble en el contenido de catequinas a lo largo del envejecimiento en barrica ni en los vinos testigos ni en los vinos microoxigenados. Así, los cuatro vinos testigos presentaron la misma evolución a lo largo del envejecimiento en barrica, no encontrándose diferencias estadísticamente significativas en el contenido de catequinas. Resultados similares se obtuvieron para los vinos microoxigenados (Figura 87). Estos resultados coinciden con los obtenidos por Fernández de Simón et al. (2003) y Martínez (2006).

Respecto al contenido de proantocianidinas sí se encontraron algunas diferencias significativas en algunos momentos del envejecimiento en barrica en los vinos de la vendimia del 2002, tanto en los vinos testigos como microoxigenados, presentando el roble americano concentraciones más bajas que el resto. Estos resultados coinciden con lo propuesto por Fernández de Simón et

al. (2003), y son contrarios a lo observado en los vinos de la vendimia del 2003, en los que a partir de los doce meses en barrica tanto los vinos testigos como microoxigenados envejecidos en el roble americano presentaron concentraciones de proantocianidinas significativamente superiores a los de los vinos en roble francés, centroeuropeo y español.

A pesar de la aleatoriedad de los resultados es afirmable que el tipo de madera afecta más al contenido de taninos de mayor peso molecular (proantocianidinas) que a los monómeros, sobre todo con el paso del tiempo lo que podría tener alguna repercusión en las características sensoriales finales de estos vinos.

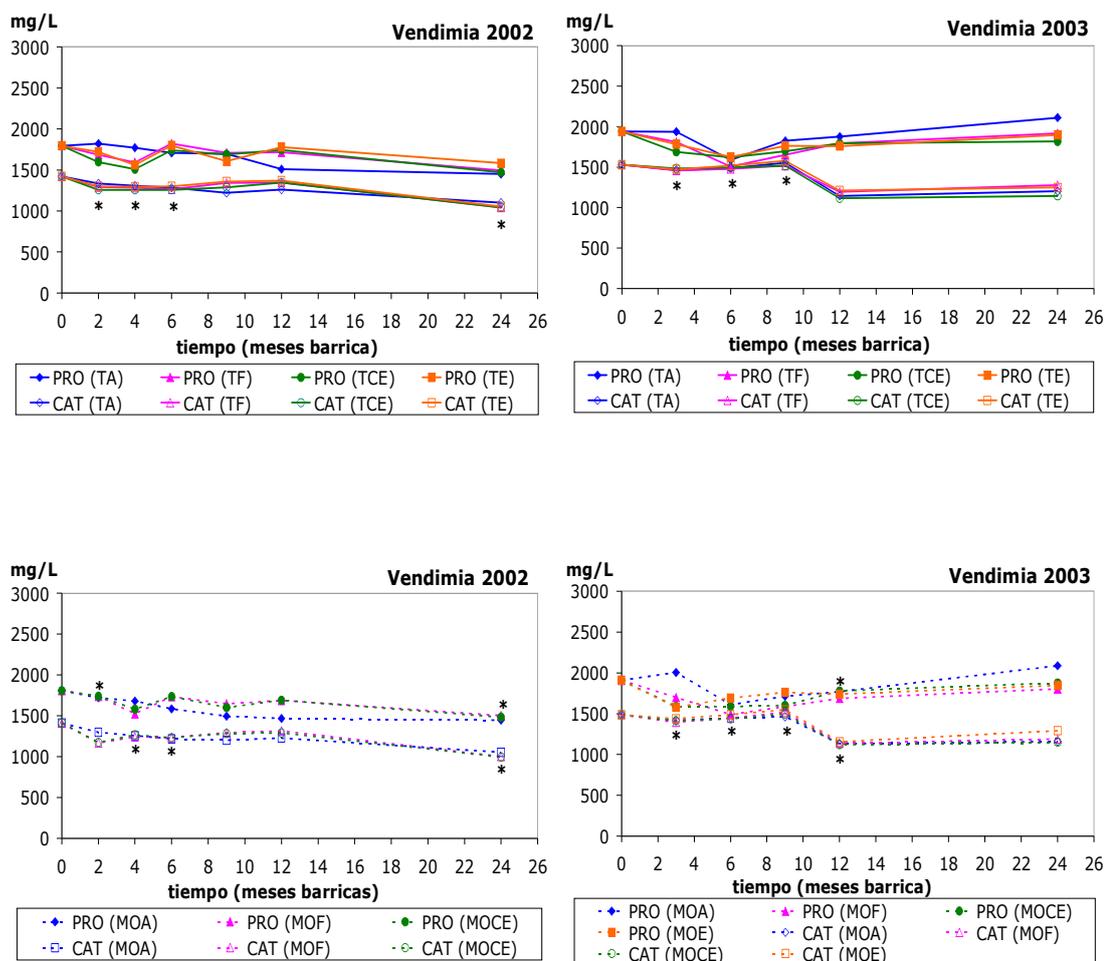


Figura 87. Contenido de catequinas (CAT) y proantocianidinas (PRO) de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) de la variedad Tinta de Toro en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) de la vendimia del 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.4.3.-COMPOSICIÓN ANTOCIÁNICA PORMENORIZADA

No se detectaron cambios en ninguno de los compuestos antociánicos estudiados en los distintos tipos de robles, respecto a las diferencias entre vino testigo y microoxigenado comentadas para los vinos envejecidos en roble americano.

IV.4.3.1.-Antocianos glucósidos, acéticos y cinámicos

El estudio de antocianos monoglucósidos de los vinos testigos envejecidos en las distintas maderas de ambas vendimias (2002 y 2003), mostró diferencias significativas entre los diferentes tipos de robles durante todo el envejecimiento.

De esta forma, en la vendimia del 2002 los vinos testigos a los dos meses de crianza no presentaron diferencias significativas entre robles europeos (francés, centroeuropeo y español), pero sí respecto a los envejecidos en roble americano. A partir de los seis meses en barrica hubo diferencias entre los cuatro tipos de robles estudiados, mostrando los vinos envejecidos en roble español un contenido estadísticamente superior y los de roble americano un contenido significativamente inferior, mientras que los vinos envejecidos en roble francés y centroeuropeo no presentaron diferencias significativas entre ellos (Figura 88). Al final del periodo de crianza estudiado, es decir a los veinticuatro meses en barrica, sólo es significativa la diferencia en el contenido de antocianos monoglucósidos de los vinos envejecidos en el roble americano, francés y centroeuropeo con respecto al roble español.

Las diferencias encontradas en los vinos testigos entre los diferentes tipos de maderas en la vendimia de 2003 variaron con respecto a la vendimia de 2002. Se mantuvieron los niveles superiores de antocianos monoglucósidos en los vinos envejecidos en roble español, pero en este caso los vinos envejecidos en roble francés presentaron durante casi todo el envejecimiento un contenido significativamente menor que el resto de robles.

Así mismo, el comportamiento de los antocianos monoglucósidos en los vinos microoxigenados de las dos vendimias fue similar al de sus testigos. En la vendimia del 2002 el roble americano presentó contenidos significativamente inferiores al roble francés y centroeuropeo, mientras que en la vendimia de 2003 destaca el contenido significativamente superior de antocianos monoglucósidos en

el vino envejecido en el roble español con respecto a los otros tres robles, donde las diferencias entre ellos fueron ligeramente más pequeñas que las encontradas en la vendimia de 2002 (Figura 88).

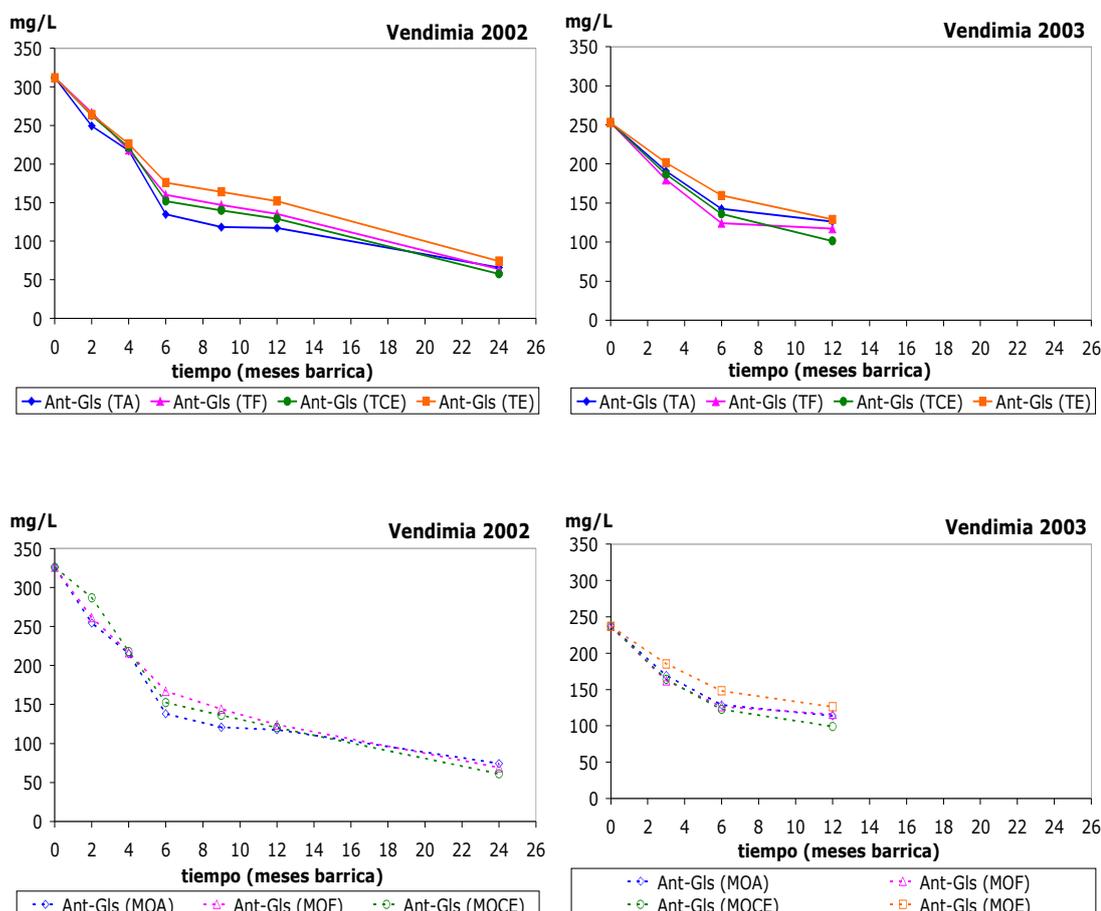


Figura 88. Contenido de antocianos monoglucósidos (Ant-Gls) de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) de la variedad Tinta de Toro en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E), de la vendimia del 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

El comportamiento de los antocianos acéticos y cinámicos en los vinos envejecidos en los distintos robles en las dos vendimias estudiadas fue similar al seguido por los antocianos monoglucósidos (Figuras 89 y 90). Así, en los vinos testigos de la vendimia del 2002, a partir de los seis meses en barrica para los antocianos acéticos y de los cuatro meses de barrica para los antocianos cinámicos, el vino envejecido en roble español presentó las concentraciones más altas de estos compuestos y el vino en roble americano las más bajas, presentando los vinos en roble francés y centroeuropeo concentraciones intermedias y no estadísticamente significativas entre ellos. Igualmente, en los

vinos testigos de la vendimia del 2003, el roble español presentó contenidos significativamente superiores a los encontrados en el roble americano, francés y centroeuropeo, no encontrándose diferencias estadísticamente significativas entre estos robles hasta los doce meses de envejecimiento, momento en el que se observó que el vino envejecido en roble centroeuropeo presentaba las concentraciones más bajas. Los vinos microoxigenados mantuvieron las diferencias encontradas en los vinos testigos en cuanto al contenido de antocianos acéticos y cinámicos. Las diferencias encontradas entre el roble español y los otros tres robles se mantuvieron durante todo el envejecimiento en madera.

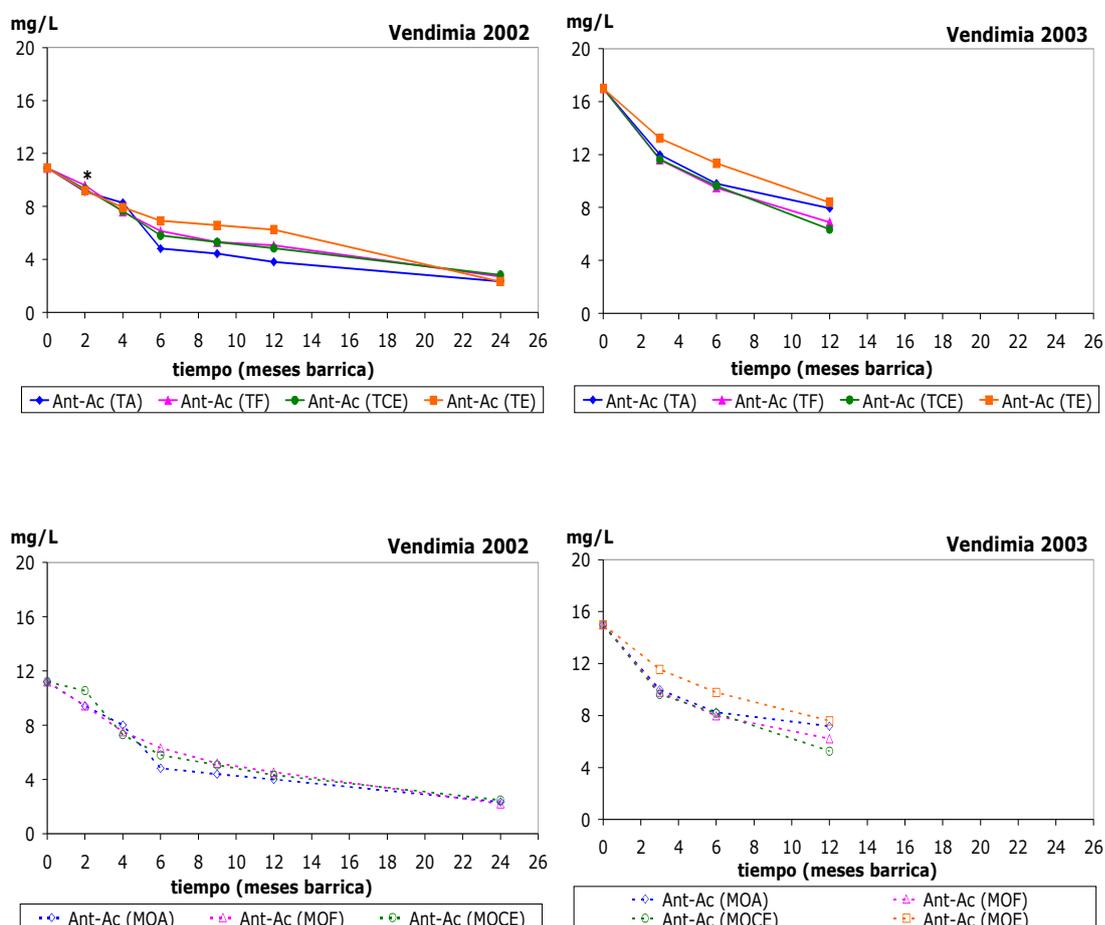


Figura 89. Contenido de antocianos acéticos (Ant-Ac) de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) de la variedad Tinta de Toro en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E), en la vendimia de 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Estos datos parecen indicar un efecto favorable del roble español que permite mantener un mayor contenido de antocianos libres en el vino.

Resultados. Crianza en barricas de distinto origen geográfico del vino Tinta de Toro

El hecho de que los vinos envejecidos en roble americano presenten en general concentraciones más bajas de antocianos libres que el resto de los vinos puede ser debido a que los robles de la especie *Quercus alba* presentan concentraciones más bajas de elagitaninos que el resto de los robles europeos, compuestos con un poder reductor importante y que por tanto protegen a los antocianos de la oxidación. Por esta misma razón, el roble español debería presentar concentraciones más altas de elagitaninos. Sin embargo, estudios realizados por Esteruelas et al. (2007) han mostrado concentraciones de elagitaninos en el roble español superiores al roble americano pero inferiores al francés.

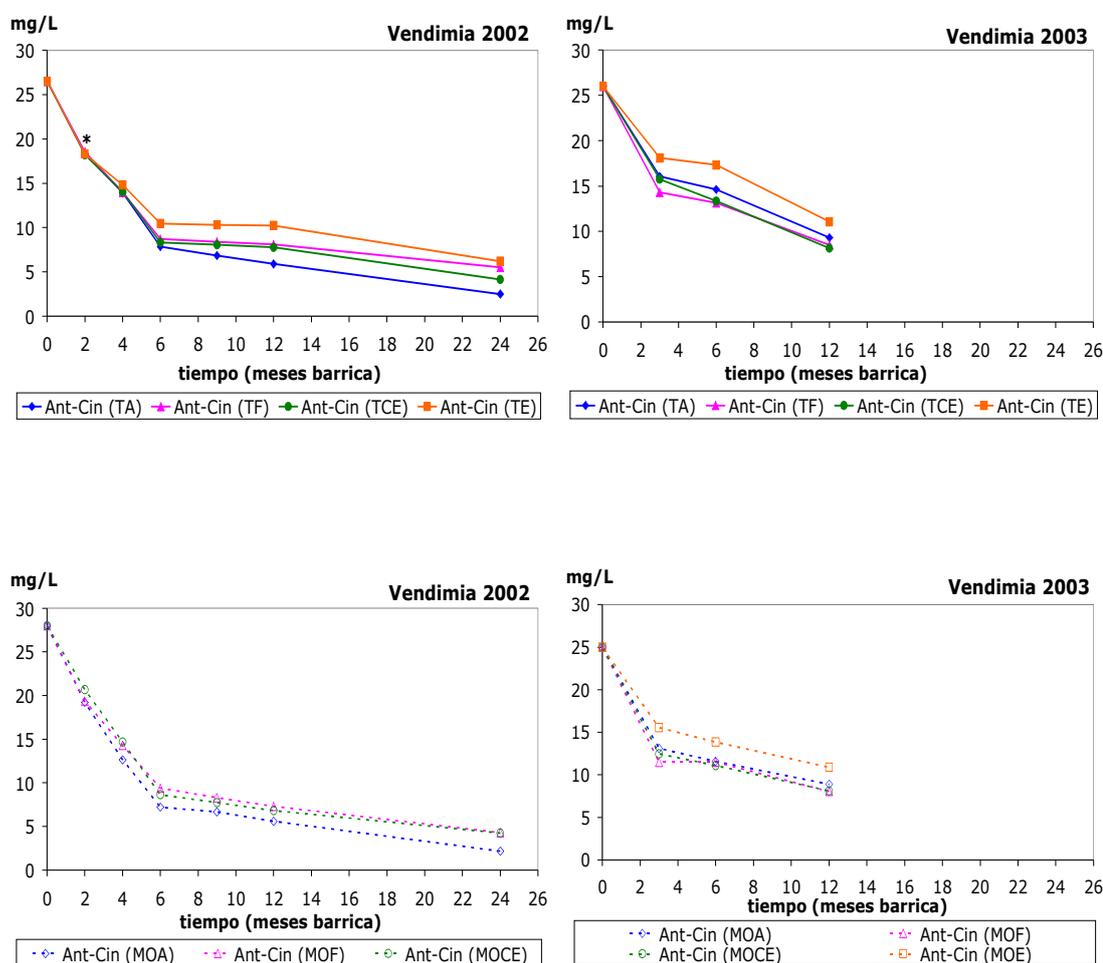


Figura 90. Contenido de antocianos cinámicos (Ant-Cin) de los vinos microoxigenados (MO) de la variedad Tinta de Toro en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E), en la vendimia del 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.4.3.2.-Derivados pirúvicos de los antocianos

La representación conjunta de la evolución de los niveles de los derivados pirúvicos estudiados, mostró diferencias significativas en función del tipo de roble en que ha sido envejecido el vino (Figura 91). En general, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre el vino testigo envejecido en roble francés y centroeuropeo, pero sí entre estos vinos y los envejecidos en roble español y americano entre los que también se encontraron diferencias estadísticamente significativas. Las diferencias entre los vinos microoxigenados fueron algo distintas en los vinos de la vendimia del 2002, estas diferencias fueron cambiando a lo largo del proceso de envejecimiento. Sin embargo, las diferencias encontradas en los vinos microoxigenados del 2003 fueron semejantes a las encontradas en los vinos testigos, de manera que a los doce meses de barrica los vinos en roble francés y centroeuropeo no presentaron diferencias significativas, pero si de estos robles con respecto al roble español y americano.

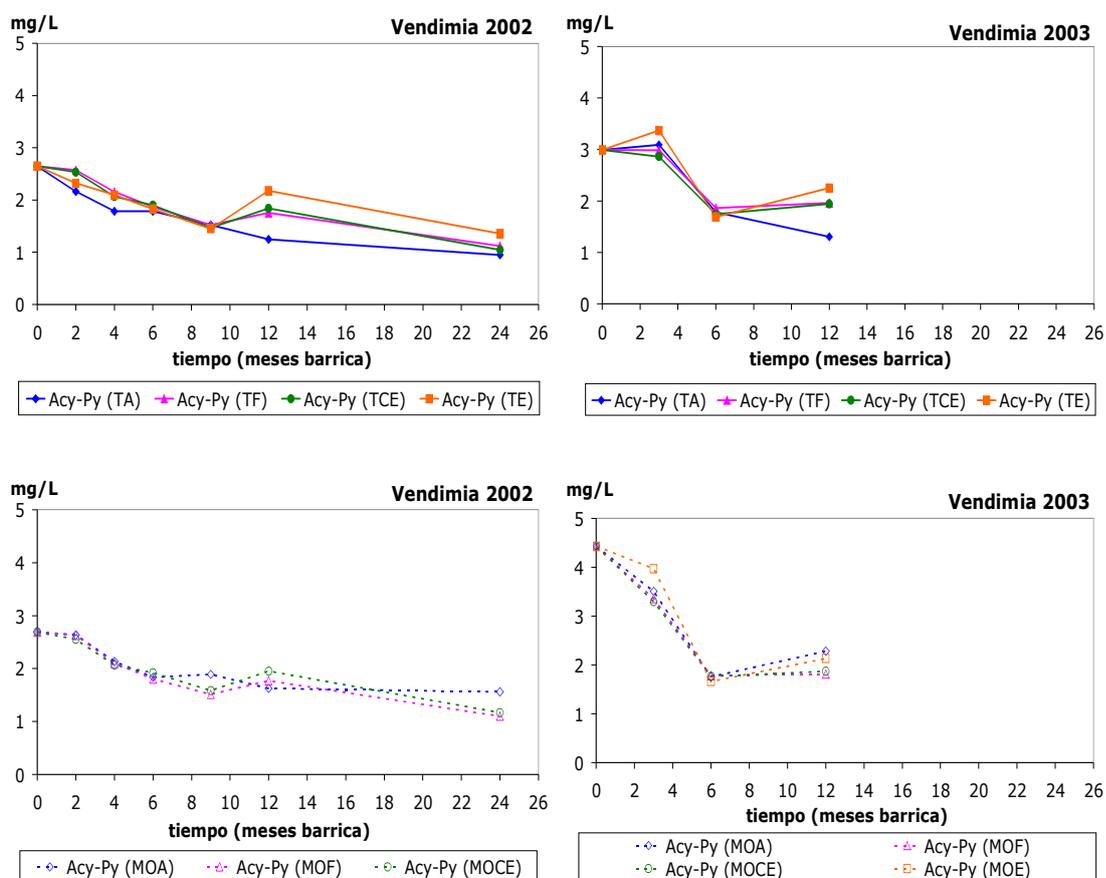


Figura 91. Contenido de derivados pirúvicos de los antocianos (Acy-Py) de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) de la variedad Tinta de Toro en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en la vendimia del 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.4.3.3.-Porcentaje de nuevos pigmentos

En general, también se encontraron diferencias estadísticamente significativas tanto entre los vinos testigos envejecidos en los cuatro tipos de roble como entre los vinos microoxigenados (Figura 92). Sin embargo, y al igual que ocurrió para los derivados pirúvicos fue imposible determinar los robles que tienen un efecto más positivo o más negativo sobre la formación de estos compuestos, ya que los cambios fueron variables según el tiempo de envejecimiento y las vendimias.

A pesar de la variabilidad parece observarse que tanto los vinos testigos como los microoxigenados envejecidos en roble americano tienden a presentar valores de porcentaje de nuevos pigmentos mayores que los otros vinos durante los primeros meses de crianza (hasta los ocho meses). Sin embargo, crianzas más prolongadas reducen las diferencias y otros robles parecen producir concentraciones similares o incluso mayores.

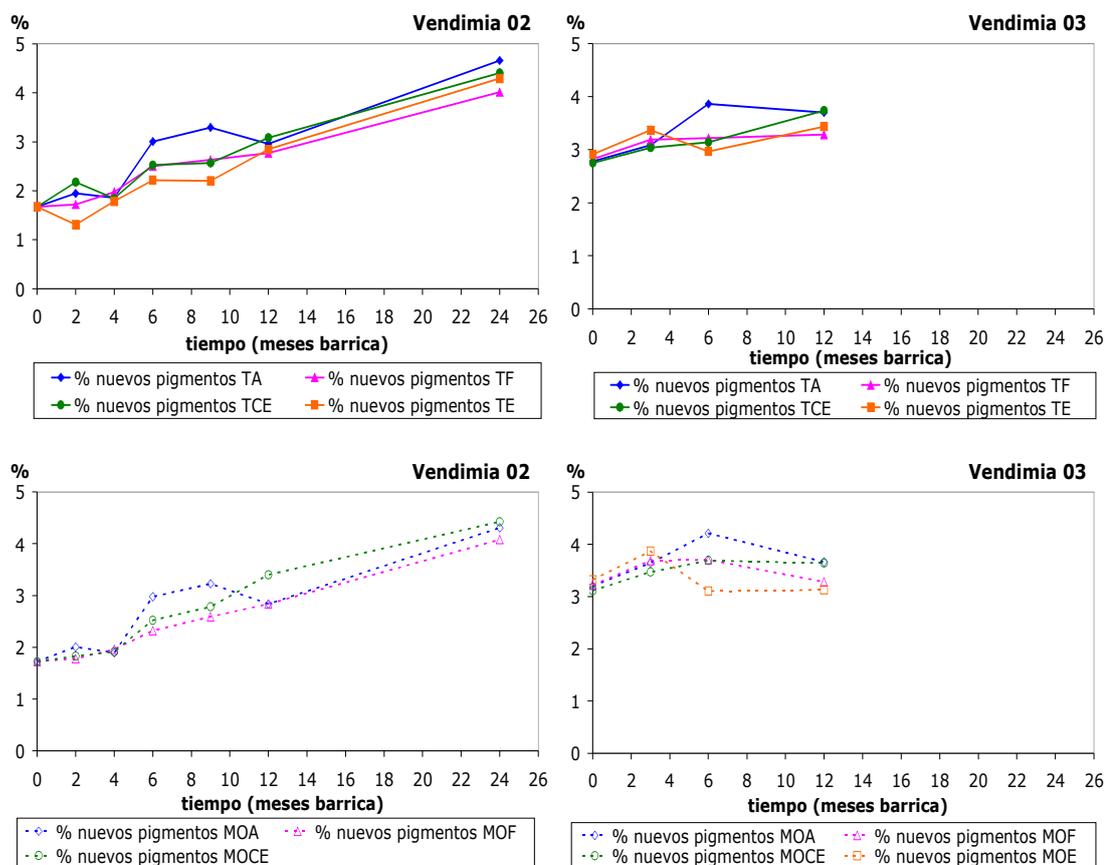


Figura 92. Valores del porcentaje de nuevos pigmentos de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de la variedad Tinta de Toro envejecidos en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en la vendimia del 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.4.4.-EVOLUCIÓN DEL COLOR

IV.4.4.1.-Intensidad Colorante y Tonalidad

Las diferencias entre la intensidad colorante de los vinos microoxigenados frente a los vinos testigos presentó ciertas variaciones en función del tipo de madera en que fueron envejecidos los vinos, aunque sólo se detectó en los vinos de la vendimia del 2002, manteniéndose en el 2003 las diferencias encontradas en el roble americano (Figura 93). Así, en la vendimia del 2002 se encontraron importantes diferencias entre el vino microoxigenado y el testigo criados en barricas de roble francés y centroeuropeo durante todo el primer año de crianza, siendo los vinos microoxigenados los que presentaron valores de intensidad colorante más altos. Estas diferencias no pueden ser atribuidas a una mayor presencia de nuevos pigmentos, ya que como se indicó no se detectaron diferencias entre testigo y microoxigenado. Por lo tanto es probable que estas diferencias estén asociadas con algún compuesto no estudiado en este trabajo y vinculado a la madera, como pueden ser los elagitaninos o flavonoles.

Es interesante también señalar que en estos dos casos, roble francés y roble centroeuropeo, el efecto añada es menor, presentando los vinos de ambas vendimias evoluciones cualitativa y cuantitativamente paralelas.

La tonalidad por el contrario no mostró ninguna diferencia respecto a lo descrito para los vinos envejecidos en roble americano (Figura 93).

Se detectaron diferencias estadísticamente significativas entre el valor de intensidad colorante de los vinos envejecidos en las barricas de los distintos tipos de robles, y éstas permanecieron durante los veinticuatro meses (Figura 94). Estas diferencias se encontraron tanto en el estudio de los vinos testigos como de los vinos microoxigenados. En la vendimia del 2002 el vino testigo en roble americano fue el que presentó los valores más altos de intensidad colorante hasta los doce meses de barrica, y el roble español el que presentó los valores más bajos. Así mismo, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los valores de intensidad colorante del vino envejecido en roble francés y el de roble centroeuropeo, evolucionando ambos paralelamente a lo largo del tiempo (Figura 94).

Resultados. Crianza en barricas de distinto origen geográfico del vino Tinta de Toro

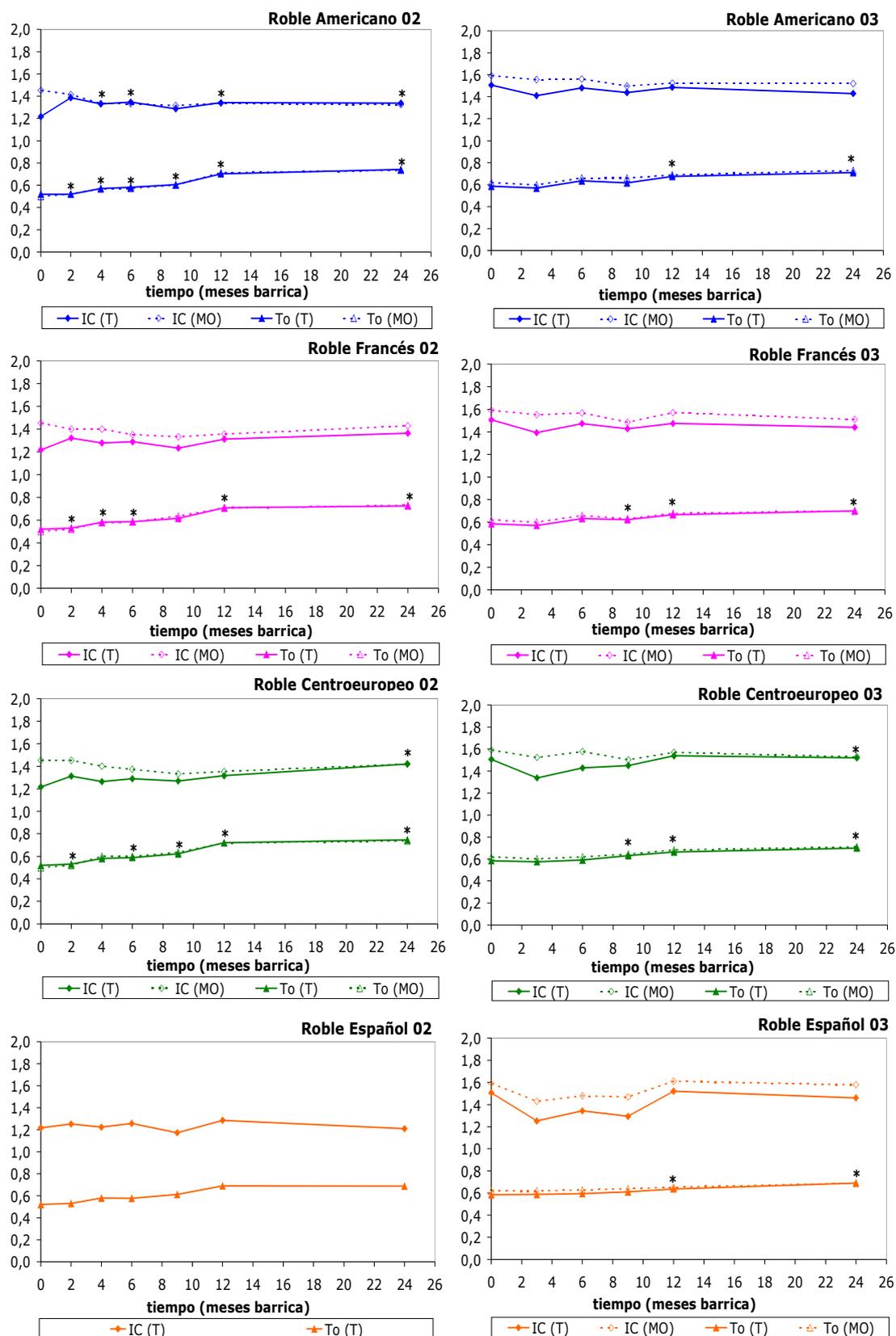


Figura 93. Evolución de la intensidad colorante (IC) y tonalidad (To) de los vinos testigo (T) y microoxygenado (MO) de la variedad Tinta de Toro en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE), y español (E), en la vendimia del 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

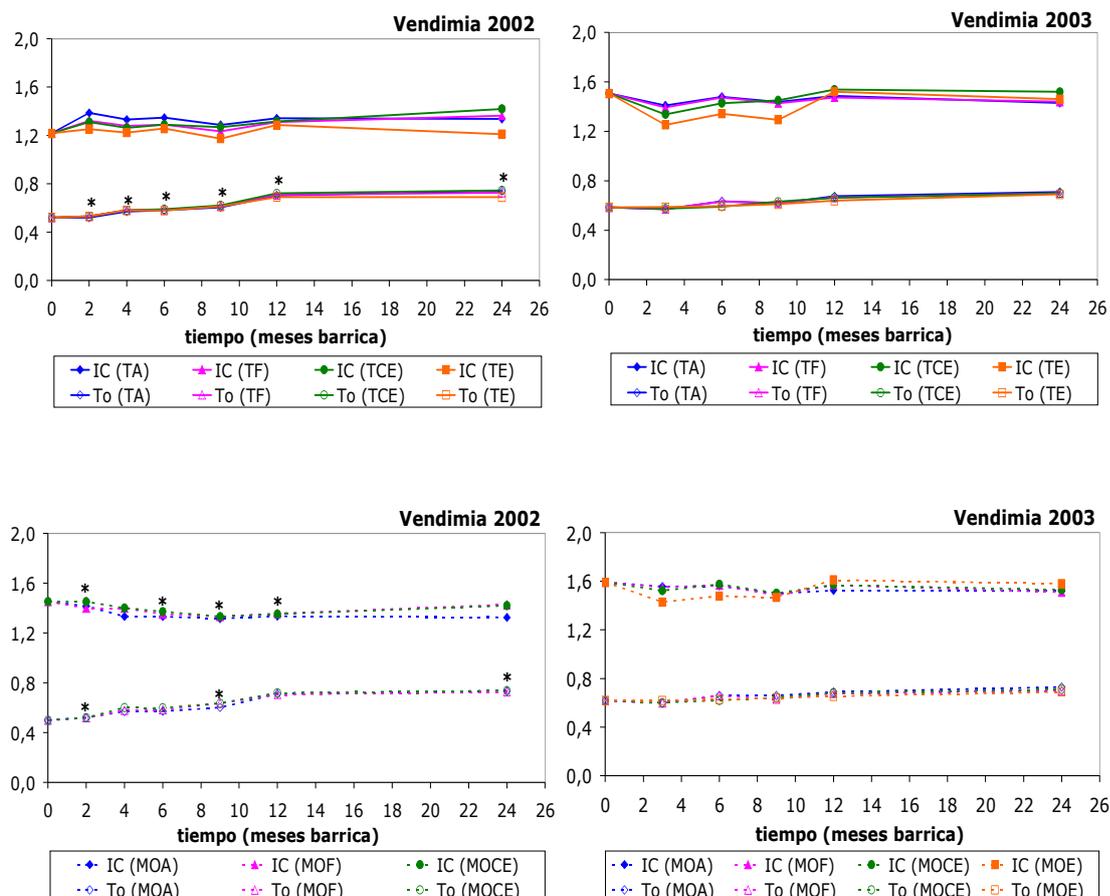


Figura 94. Evolución de la intensidad colorante (IC) y tonalidad (To) de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de la variedad Tinta de Toro en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en la vendimia del 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Lo descrito anteriormente coincide con lo propuesto por Revilla y González-Sanjós (2001b) y Fernández de Simón et al. (2003), quienes señalan que los vinos envejecidos en roble americano presentaron valores superiores de intensidad colorante que el resto de robles estudiados. Sin embargo, los resultados no coincidieron con los obtenidos por Martínez (2006), quien apreció valores de intensidad colorante significativamente superiores en barricas de roble francés respecto al roble americano a los doce meses en barrica, diferencias que desaparecieron a los veinticuatro meses de crianza.

Los vinos microoxigenados de la vendimia del 2002 presentaron pocas diferencias entre sí, aunque de nuevo al final de la crianza (24 meses) el vino envejecido en roble americano presentó los menores valores de intensidad colorante.

En la vendimia del 2003 apenas se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los vinos testigos envejecidos en roble americano, francés y centroeuropeo durante los doce primeros meses del envejecimiento en barrica. Sin embargo sí que se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre estos vinos y el envejecido en roble español, presentando este último los valores más bajos de intensidad colorante durante los doce primeros meses de envejecimiento en barrica. Sin embargo, a los veinticuatro meses de barrica las diferencias cambian de manera que el vino testigo en roble centroeuropeo presentó valores superiores de intensidad colorante, mientras que en los microoxigenados el de mayor valor de intensidad colorante fue el vino en roble español.

Teniendo en cuenta los resultados de ambas vendimias, la diferencia más importante está en el vino, tanto testigo como microoxigenado, envejecido en el roble español, presentando valores estadísticamente menores de intensidad colorante, que el resto de vinos. Estos resultados difieren parcialmente de los obtenidos por Fernández de Simón et al. (2003), quienes al estudiar la evolución de la intensidad colorante en barrica de un vino envejecido veinticuatro meses en roble español, francés y americano encontraron que los valores de intensidad colorante del vino envejecido en roble español eran similares a los de los robles franceses, aunque menores que los del vino envejecido en roble americano.

En cuanto a la tonalidad, no se encontraron diferencias significativas entre los vinos testigos envejecidos en los diferentes robles en la vendimia de 2002, resultados que coinciden con los obtenidos por Martínez (2006). Sin embargo sí que se observaron entre los vinos microoxigenados a partir de los dos meses de crianza y hasta los doce meses, presentando el roble americano el menor valor de tonalidad, coincidiendo con lo establecido por Revilla y González-Sanjosé (2001b) y Fernández de Simón et al. (2003), y el centroeuropeo el mayor. En la vendimia del 2003 se encontraron pequeñas diferencias estadísticas tanto en los vinos testigos como microoxigenados entre los robles americano, francés y centroeuropeo con respecto al roble español, presentando el roble español el menor valor de tonalidad. Estos resultados de nuevo difirieron de los de Fernández de Simón et al. (2003), que encontraron valores inferiores de tonalidad en los vinos envejecidos en roble americano, mientras que los envejecidos en roble español presentaron valores intermedios entre los de roble americano y francés.

IV.4.4.2.-Porcentaje Rojo, Amarillo y Azul

Estos parámetros no mostraron ninguna diferencia entre el vino microoxigenado y el vino testigo distintas a la comentada para los vinos envejecidos en roble americano.

Según los datos obtenidos, el efecto del tipo de roble sobre los porcentajes de color fue más marcado en los vinos de la vendimia del 2003, aunque en ningún caso se detectaron grandes diferencias (Figuras 95, 96 y 97). De esta forma los vinos testigos envejecidos en roble español presentaron los valores más altos de porcentaje de rojo y más bajos de amarillo y azul en las dos vendimias estudiadas, siendo en general estas diferencias estadísticamente significativas.

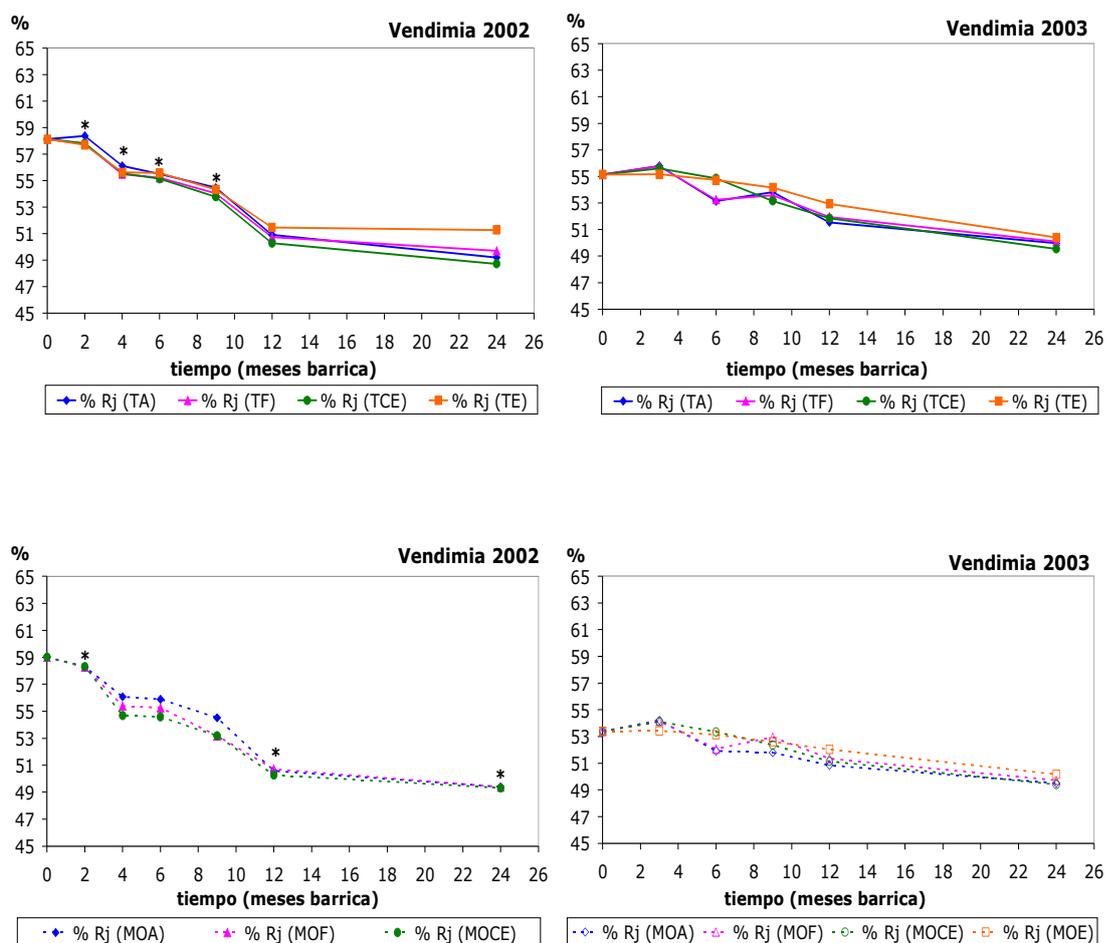


Figura 95. Evolución del porcentaje de rojo (% Rj) de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) de la variedad Tinta de Toro en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en la vendimia del 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados. Crianza en barricas de distinto origen geográfico del vino Tinta de Toro

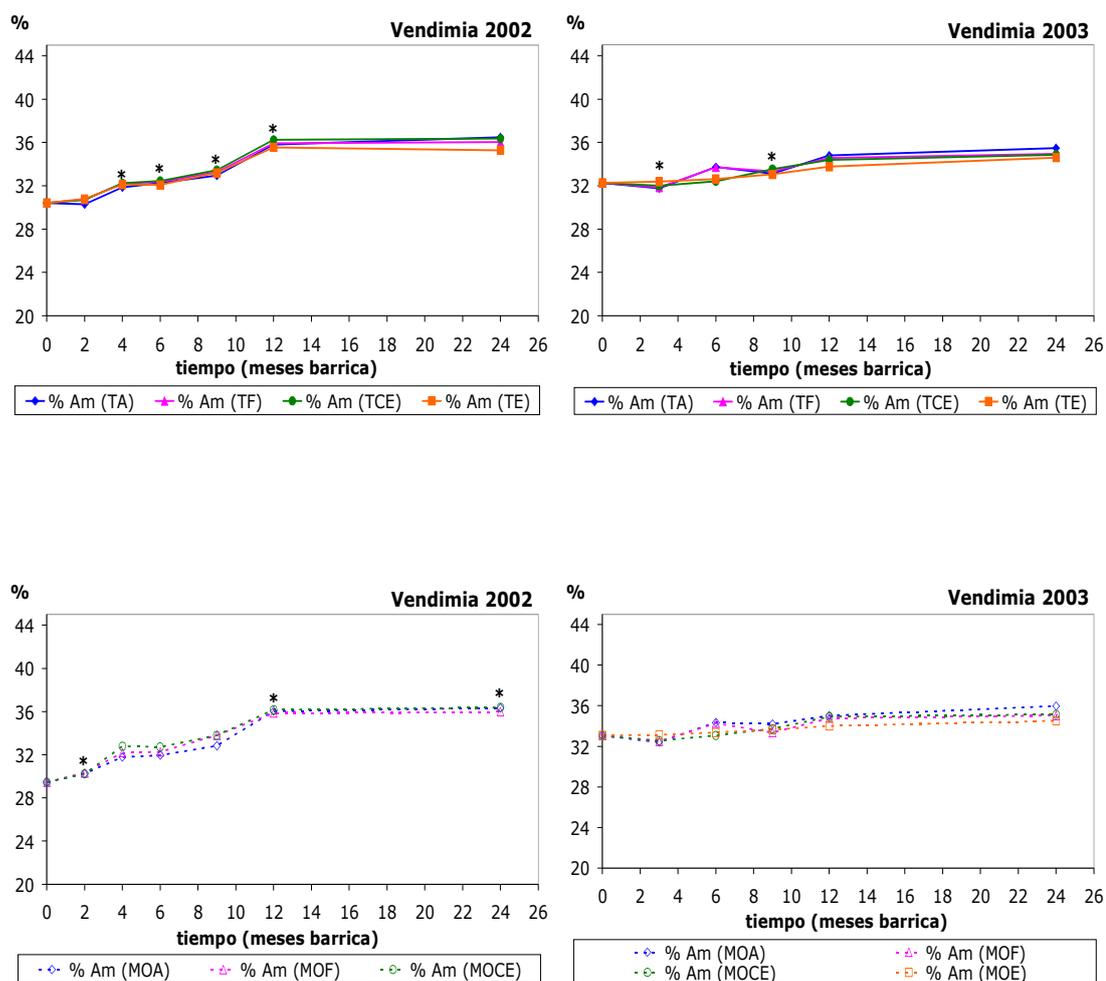


Figura 96. Evolución del porcentaje de amarillo (% Am) de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) de la variedad Tinta de Toro en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en la vendimia del 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

En los vinos microoxigenados se observó una tendencia similar. Sin embargo, es difícil extrapolar un efecto claro del tipo de roble sobre la cromaticidad del vino ya que para los robles francés, centroeuropeo y español no fue posible establecer unas pautas de comportamiento claras a lo largo de la crianza.

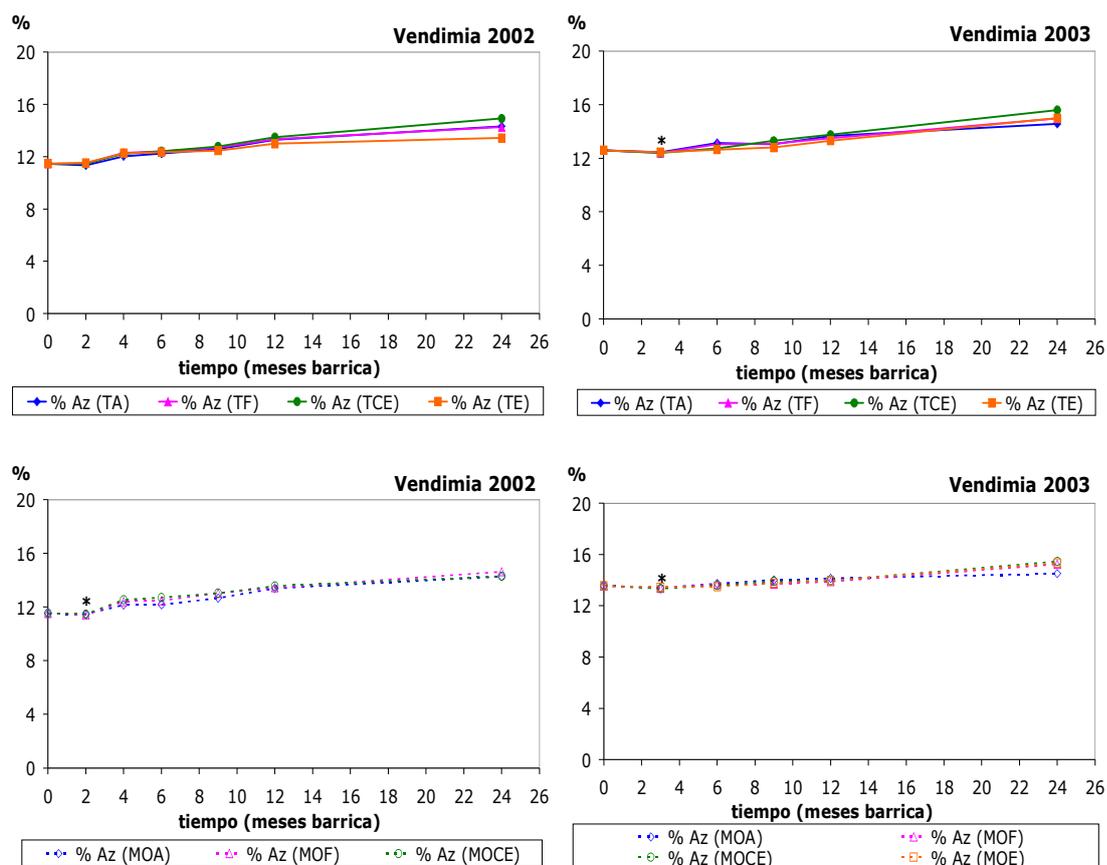


Figura 97. Evolución del porcentaje de azul (% Az) de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) de la variedad Tinta de Toro en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en la vendimia del 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.4.4.3.-Diferencias de color entre vinos

No se detectó un efecto diferente al comentado para el roble americano sobre la diferencia de color (ΔE^*) entre el vino microoxigenado y el vino testigo envejecidos en los otros tres tipos de robles estudiados.

En general, no se encontraron diferencias de color (ΔE^*) entre los vinos envejecidos en los diferentes tipos de maderas (Figura 98). Tan sólo se observaron diferencias de color superior a tres unidades CIELab entre vinos testigos envejecidos en roble americano y español a los nueve meses de barrica en la vendimia del 2002 y entre los vinos testigos de la vendimia del 2003 en roble español y francés a los seis y nueve meses en barrica. Estos datos concuerdan con las diferencias en los parámetros de color comentadas anteriormente entre los vinos envejecidos en los distintos tipos de roble.

Por tanto destacar las diferencias del roble español con respecto a los robles americano y francés.

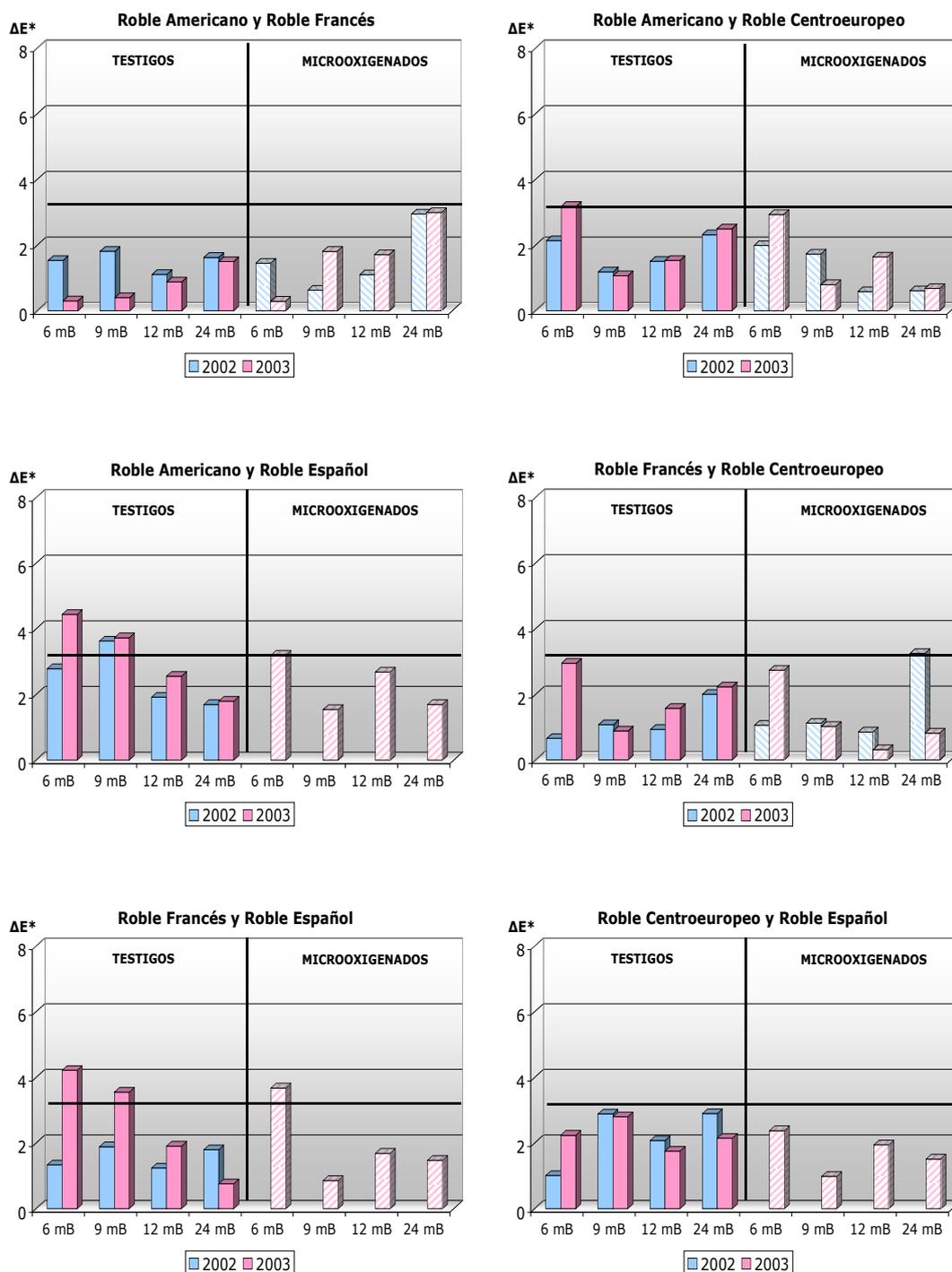


Figura 98. Diferencias de color (ΔE^*) entre los diferentes tipos de robles usados para el envejecimiento de los vinos testigos y microoxygenados en la vendimia 2002 y 2003.

IV.5.-EVOLUCIÓN EN BOTELLA DEL VINO TINTA DE TORO ENVEJECIDO EN ROBLES DE DISTINTO ORIGEN GEOGRÁFICO

La evolución en botella de cada parámetro en cada vino fue similar a lo ya comentado para los vinos varietales, así que no se hará referencia a ello. Por la misma razón, no se volverá a insistir en el efecto de la microoxigenación, a no ser que se detecte algo novedoso.

IV.5.1.-PARÁMETROS ENOLÓGICOS CLÁSICOS DEL VINO

En general, durante esta etapa del estudio, los vinos procedentes del envejecimiento en diferentes maderas no presentaron diferencias estadísticamente significativas en función del tipo de roble utilizado en la crianza en bodega (Tablas 13 y 14).

IV.5.2.-COMPOSICIÓN FENÓLICA GLOBAL

IV.5.2.1.-Polifenoles Totales y Antocianos Totales

No se observaron diferencias estadísticamente significativas en la evolución de los IPT entre los vinos envejecidos en los diferentes tipos de robles durante los 12 meses en botella (Figura 99).

Los valores obtenidos del contenido de polifenoles totales a través del índice de Folin-Ciocalteu no mostraron diferencias significativas entre los vinos envejecidos en los distintos robles hasta los seis meses de botella en las dos vendimias (Figura 100). A partir de este momento, se detectaron diferencias significativas entre algunos vinos. Así, en las dos vendimias los vinos testigos envejecidos en bodega de roble americano, fueron los que menor concentración de polifenoles totales presentaron a los doce meses de botella. En los vinos microoxigenados por el contrario, no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los tres tipos de robles a lo largo de todo el envejecimiento en botella en la vendimia del 2002. Sin embargo, en la del 2003 a los doce meses en botella el vino en roble español presentó valores significativamente más bajos de polifenoles totales que el resto de los vinos.

Resultados. Envejecimiento en botella del vino Tinta de Toro envejecido en distintos robles

Tabla 13. Parámetros enológicos clásicos de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) durante la etapa de botella de los vinos envejecidos durante 12 meses en barricas de roble americano, francés, centroeuropeo y español en la vendimia de 2002. Todos los datos están expresados como la media de dos réplicas ± la incertidumbre del método.

VENDIMIA 2002		pH	A. Total	SO2 L	SO2 T	Azúcar	Grado alc	A.V.	Málico	Tartárico	Potasio
12 mb	T	3,59 ± 0,04	4,8 ± 0,1	25 ± 4	57 ± 7	1,5 ± 0,20	13,7 ± 0,14	0,77 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,4 ± 0,4	1295 ± 70
	MO	3,57 ± 0,04	4,8 ± 0,1	21 ± 4	52 ± 7	1,4 ± 0,20	13,7 ± 0,14	0,76 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1250 ± 70
6 mb	T	3,65 ± 0,04	4,7 ± 0,1	11 ± 4	22 ± 7	1,2 ± 0,20	14,3 ± 0,14	0,72 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,3 ± 0,4	1320 ± 70
	MO	3,62 ± 0,04	4,7 ± 0,1	17 ± 4	26 ± 7	1,2 ± 0,20	14,3 ± 0,14	0,73 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,1 ± 0,4	1265 ± 70
12 mb	T	3,55 ± 0,04	4,8 ± 0,1	11 ± 4	21 ± 7	1,3 ± 0,20	13,4 ± 0,14	0,65 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,5 ± 0,4	1225 ± 70
	MO	3,52 ± 0,04	4,8 ± 0,1	19 ± 4	27 ± 7	1,3 ± 0,20	13,5 ± 0,14	0,67 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,3 ± 0,4	1195 ± 70
12 mb	T	3,64 ± 0,04	4,7 ± 0,1	25 ± 4	56 ± 7	1,2 ± 0,20	13,5 ± 0,14	0,68 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1240 ± 70
	MO	3,56 ± 0,04	4,8 ± 0,1	23 ± 4	55 ± 7	1,2 ± 0,20	13,5 ± 0,14	0,69 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1180 ± 70
6 mb	T	3,85 ± 0,04	4,6 ± 0,1	16 ± 4	32 ± 7	1,2 ± 0,20	14,3 ± 0,14	0,61 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1290 ± 70
	MO	3,75 ± 0,04	4,7 ± 0,1	12 ± 4	33 ± 7	1,2 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,65 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1215 ± 70
12 mb	T	3,60 ± 0,04	4,7 ± 0,1	18 ± 4	31 ± 7	1,3 ± 0,20	13,7 ± 0,14	0,65 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,3 ± 0,4	1320 ± 70
	MO	3,59 ± 0,04	4,8 ± 0,1	16 ± 4	31 ± 7	1,3 ± 0,20	13,8 ± 0,14	0,69 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,1 ± 0,4	1205 ± 70
12 mb	T	3,60 ± 0,04	4,6 ± 0,1	25 ± 4	56 ± 7	1,2 ± 0,20	13,5 ± 0,14	0,68 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,3 ± 0,4	1195 ± 70
	MO	3,58 ± 0,04	4,7 ± 0,1	23 ± 4	55 ± 7	1,2 ± 0,20	13,5 ± 0,14	0,67 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,3 ± 0,4	1150 ± 70
6 mb	T	3,84 ± 0,04	4,6 ± 0,1	15 ± 4	32 ± 7	1,2 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,61 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1245 ± 70
	MO	3,76 ± 0,04	4,6 ± 0,1	12 ± 4	33 ± 7	1,2 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,61 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1240 ± 70
12 mb	T	3,61 ± 0,04	4,6 ± 0,1	16 ± 4	39 ± 7	1,3 ± 0,20	13,8 ± 0,14	0,63 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,3 ± 0,4	1260 ± 70
	MO	3,60 ± 0,04	4,7 ± 0,1	15 ± 4	36 ± 7	1,3 ± 0,20	13,8 ± 0,14	0,65 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,3 ± 0,4	1200 ± 70
12 mb	T	3,61 ± 0,04	4,6 ± 0,1	22 ± 4	57 ± 7	1,2 ± 0,20	13,4 ± 0,14	0,65 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,3 ± 0,4	1365 ± 70
6 mb	T	3,83 ± 0,04	4,6 ± 0,1	19 ± 4	33 ± 7	1,2 ± 0,20	14,2 ± 0,14	0,60 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1265 ± 70
12 mb	T	3,62 ± 0,04	4,7 ± 0,1	20 ± 4	32 ± 7	1,3 ± 0,20	13,7 ± 0,14	0,61 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1260 ± 70

Resultados. Envejecimiento en botella del vino Tinta de Toro envejecido en distintos robles

Tabla 14. Parámetros enológicos clásicos de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) durante la etapa de botella de los vinos envejecidos durante 12 meses en barricas de roble americano, francés, centroeuropeo y español en la vendimia de 2003. Todos los datos están expresados como la media de dos réplicas ± la incertidumbre del método.

VENDIMIA 2003		pH	A. Total	SO₂ L	SO₂ T	Azúcar	Grado alc	A.V.	Málico	Tartárico	Potasio
Roble Americano	12 mb	T	3,60 ± 0,04	16 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	14,6 ± 0,14	0,64 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,2 ± 0,4	1185 ± 70
		MO	3,65 ± 0,04	13 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	14,7 ± 0,14	0,73 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,0 ± 0,4	1240 ± 70
	6 mb	T	3,55 ± 0,04	19 ± 4	26 ± 7	1,6 ± 0,20	14,3 ± 0,14	0,66 ± 0,06	0,1 ± 0,01	1,0 ± 0,4	1020 ± 70
		MO	3,57 ± 0,04	15 ± 4	26 ± 7	1,5 ± 0,20	14,2 ± 0,14	0,71 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,9 ± 0,4	1230 ± 70
	12 mb	T	3,68 ± 0,04	17 ± 4	26 ± 7	1,5 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,63 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,9 ± 0,4	1415 ± 70
		MO	3,68 ± 0,04	16 ± 4	25 ± 7	1,4 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,75 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,4	1490 ± 70
Roble Francés	12 mb	T	3,60 ± 0,04	13 ± 4	26 ± 7	1,4 ± 0,20	14,6 ± 0,14	0,66 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,9 ± 0,4	970 ± 70
		MO	3,65 ± 0,04	18 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,74 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,4	1100 ± 70
	6 mb	T	3,53 ± 0,04	18 ± 4	22 ± 7	1,6 ± 0,20	13,9 ± 0,14	0,71 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,4	1210 ± 70
		MO	3,56 ± 0,04	14 ± 4	26 ± 7	1,5 ± 0,20	14,0 ± 0,14	0,83 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,4	1360 ± 70
	12 mb	T	3,72 ± 0,04	17 ± 4	26 ± 7	1,4 ± 0,20	14,3 ± 0,14	0,69 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,9 ± 0,4	1385 ± 70
		MO	3,76 ± 0,04	14 ± 4	25 ± 7	1,4 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,76 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,4	1425 ± 70
Roble Centroeuropeo	12 mb	T	3,62 ± 0,04	19 ± 4	24 ± 7	1,3 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,66 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,8 ± 0,4	1080 ± 70
		MO	3,64 ± 0,04	16 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,68 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,8 ± 0,4	1115 ± 70
	6 mb	T	3,52 ± 0,04	17 ± 4	26 ± 7	1,6 ± 0,20	13,8 ± 0,14	0,70 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,6 ± 0,4	1215 ± 70
		MO	3,55 ± 0,04	14 ± 4	26 ± 7	1,5 ± 0,20	14,0 ± 0,14	0,77 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,8 ± 0,4	1335 ± 70
	12 mb	T	3,73 ± 0,04	15 ± 4	26 ± 7	1,4 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,62 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,9 ± 0,4	1420 ± 70
		MO	3,76 ± 0,04	12 ± 4	25 ± 7	1,4 ± 0,20	14,3 ± 0,14	0,75 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,8 ± 0,4	1445 ± 70
Roble Español	12 mb	T	3,62 ± 0,04	16 ± 4	26 ± 7	1,3 ± 0,20	14,2 ± 0,14	0,65 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,8 ± 0,4	1080 ± 70
		MO	3,66 ± 0,04	10 ± 4	16 ± 7	1,3 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,66 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,4	1105 ± 70
	6 mb	T	3,53 ± 0,04	19 ± 4	27 ± 7	1,6 ± 0,20	13,8 ± 0,14	0,63 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,6 ± 0,4	1225 ± 70
		MO	3,57 ± 0,04	16 ± 4	26 ± 7	1,5 ± 0,20	14,0 ± 0,14	0,66 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,6 ± 0,4	1245 ± 70
	12 mb	T	3,74 ± 0,04	19 ± 4	21 ± 7	1,5 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,62 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,8 ± 0,4	1415 ± 70
		MO	3,77 ± 0,04	15 ± 4	25 ± 7	1,4 ± 0,20	14,4 ± 0,14	0,62 ± 0,06	0,1 ± 0,01	0,6 ± 0,4	1440 ± 70

Resultados. Envejecimiento en botella del vino Tinta de Toro envejecido en distintos robles

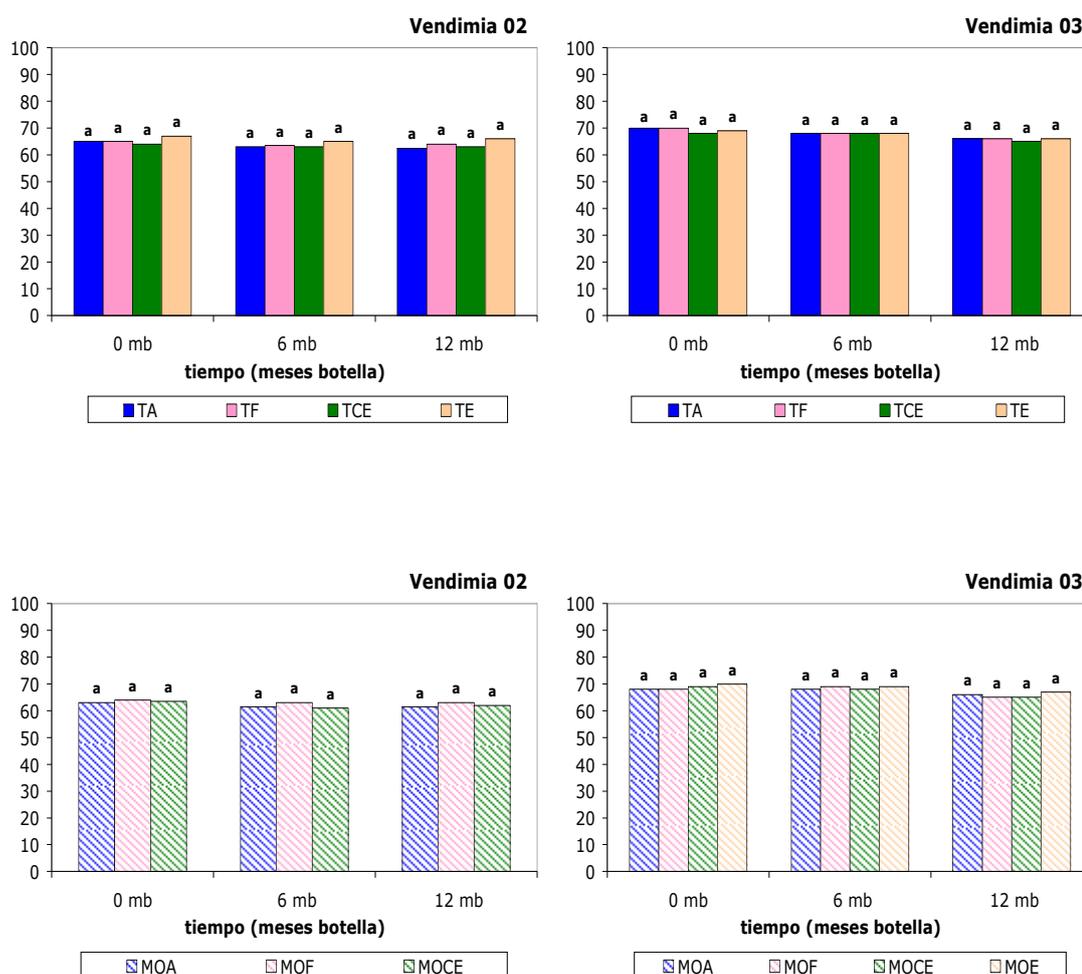


Figura 99. Índice de polifenoles totales durante los 12 meses de evolución en botella de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) envejecidos durante 12 meses en barricas de roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en la vendimia del 2002 y 2003. Valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

En cuanto al contenido de antocianos totales, los vinos testigos mostraron algunas diferencias, de manera que al final del envejecimiento en botella los vinos envejecidos en el roble francés y español fueron los que mayores concentraciones presentaron en ambas vendimias. Por otro lado, los vinos microoxigenados no presentaron diferencias estadísticamente significativas durante todo el envejecimiento en botella en ninguna de las dos vendimias (Figura 100).

Resultados. Envejecimiento en botella del vino Tinta de Toro envejecido en distintos robles

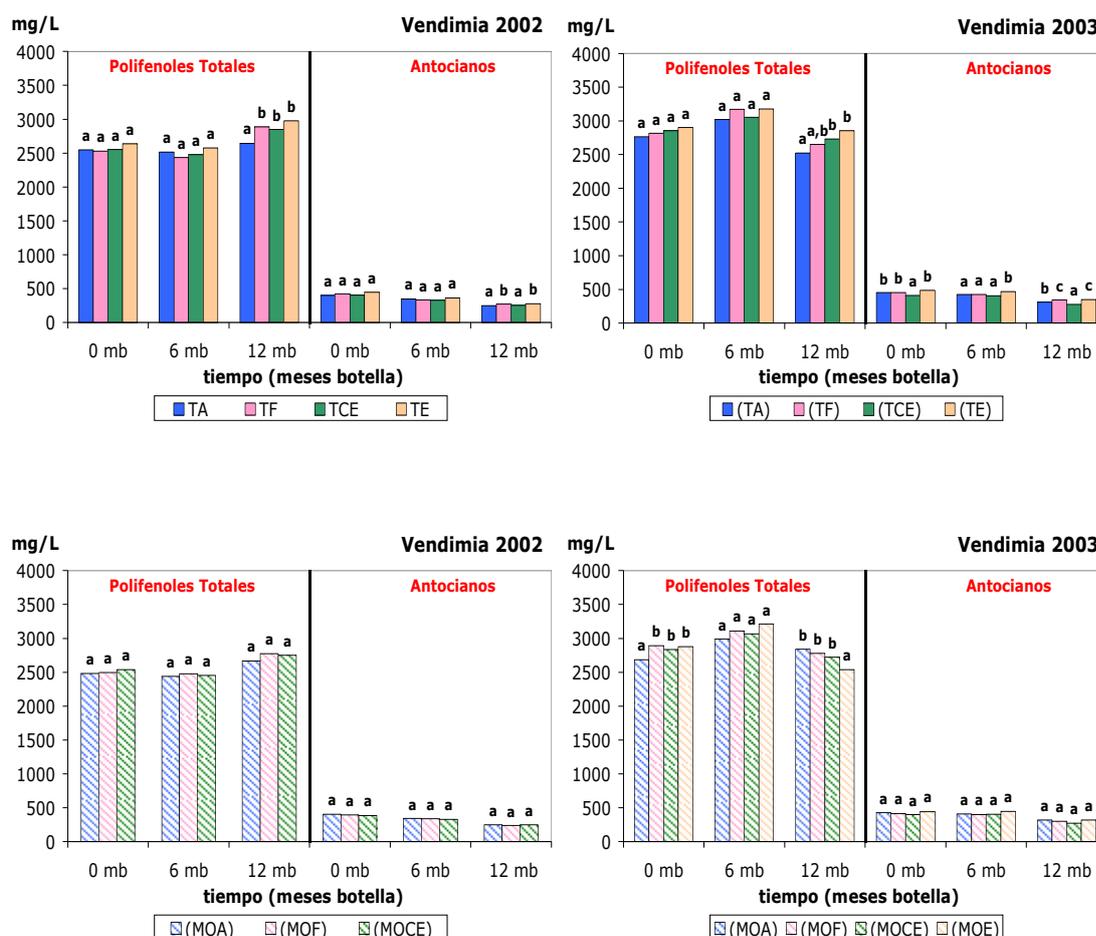


Figura 100. Contenido de polifenoles totales y antocianos totales durante los 12 meses de evolución en botella de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) envejecidos durante 12 meses en barricas de roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en la vendimia del 2002 y 2003. Los valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.5.2.2.-Antocianos poliméricos

Al inicio del embotellado, después de doce meses de barrica, se encontraron diferencias estadísticamente significativas en los niveles de antocianos poliméricos entre los vinos envejecidos en roble americano y francés y los envejecidos en roble centroeuropeo y español, que presentaron estos últimos valores superiores. Sin embargo, al final del envejecimiento en botella, tanto los vinos testigos como los vinos microoxigenados, envejecidos en roble americano, francés y centroeuropeo mostraron valores similares entre si, siendo éstos ligeramente superiores a los de los envejecidos en roble español (Figura 101).

Resultados. Envejecimiento en botella del vino Tinta de Toro envejecido en distintos robles

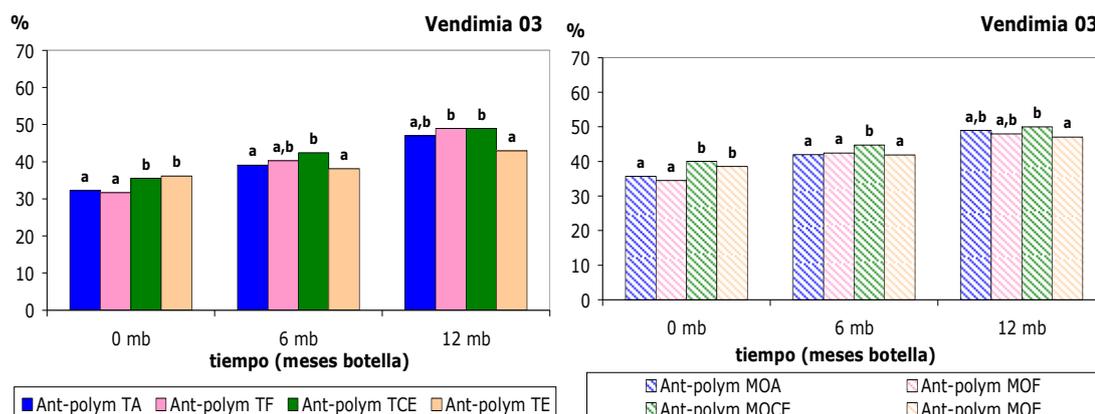


Figura 101. Porcentaje de antocianos poliméricos (Ant-polym) durante la etapa de botella de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) envejecidos durante 12 meses en barricas de roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en la vendimia del 2003. Los valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.5.2.3.-Catequinas y Proantocianidinas

Se encontraron diferencias estadísticamente significativas en el contenido de catequinas al final del envejecimiento en botella de los vinos testigos, presentando en ambas vendimias el vino envejecido en roble español concentraciones significativamente superiores a las de los robles americano, francés y centroeuropeo, los cuales no mostraron diferencias estadísticas entre ellos (Figura 102). En los vinos microoxigenados, en las dos vendimias estudiadas, tras los doce meses en botella no se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre ninguno de los vinos estudiados.

Por otro lado, las diferencias encontradas en los contenidos de proantocianidinas fueron muy variables sin encontrar un comportamiento claro y sin poder establecer cuál es la causa de dicho comportamiento.

IV.5.3.-COMPOSICIÓN ANTOCIÁNICA PORMENORIZADA

IV.5.3.1.-Antocianos glucósidos, acéticos y cinámicos

Los vinos envejecidos en diferentes maderas presentaron diferencias significativas entre ellos en el contenido de antocianos glucósidos durante su evolución en botella, tanto en los vinos testigos como en los vinos microoxigenados (Figura 103).

Resultados. Envejecimiento en botella del vino Tinta de Toro envejecido en distintos robles

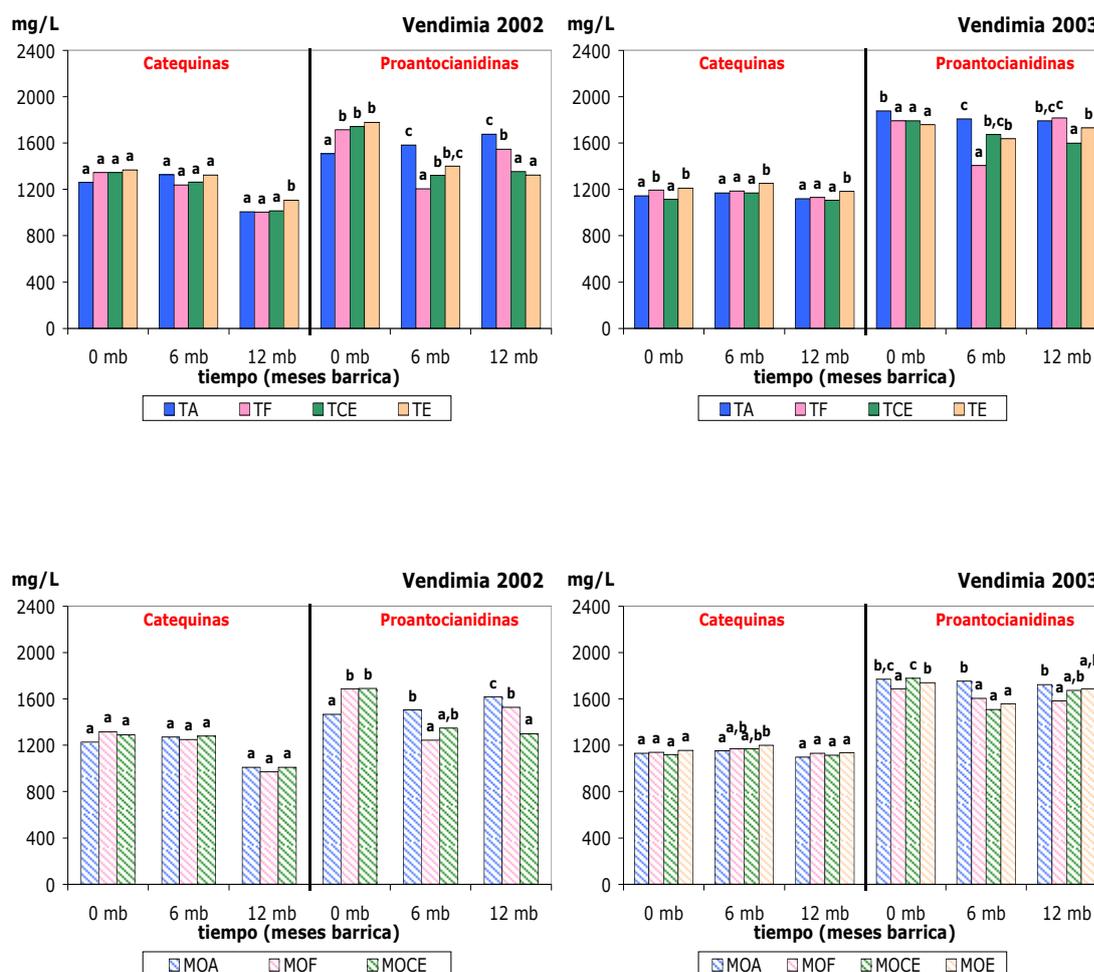


Figura 102. Contenido de catequinas y proantocianidinas durante los 12 meses de evolución en botella de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) envejecidos durante 12 meses en barricas de roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en la vendimia del 2002 y 2003. Valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

El vino testigo envejecido en roble español fue el que mayor concentración de antocianos glucósidos presentó a lo largo de toda la etapa en botella, mientras que los envejecidos en roble americano y centroeuropeo, con concentraciones similares, fueron los de menor contenido de estos compuestos, es decir, se mantuvieron las mismas diferencias detectadas al final de la crianza en barrica. Por otro lado, los vinos microoxigenados mostraron menores diferencias entre los distintos robles, y también se mantuvieron las diferencias detectadas al final de la crianza oxidativa, a favor del roble francés.

Resultados. Envejecimiento en botella del vino Tinta de Toro envejecido en distintos robles

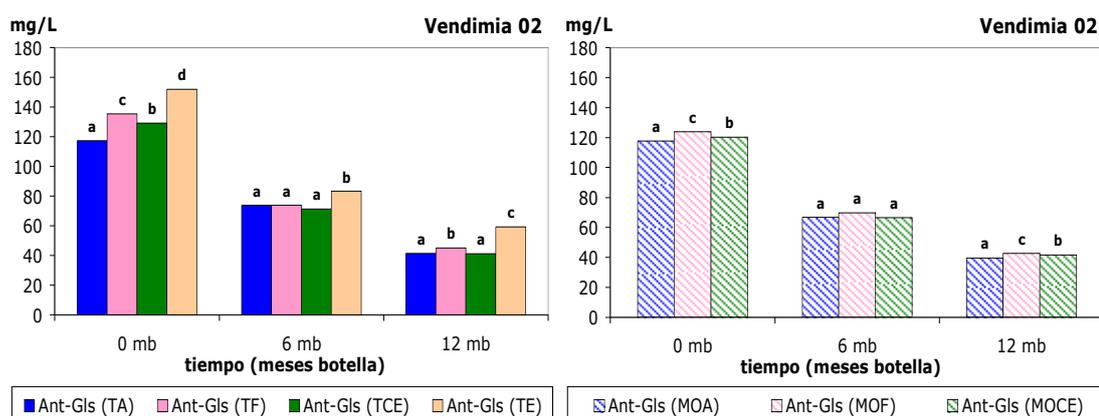


Figura 103. Contenido de antocianos glucósidos (Ant-Gls) durante el periodo de botella de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) envejecidos en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E). Valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

También se observaron diferencias estadísticamente significativas, tanto entre vinos testigos como entre vinos microoxigenados envejecidos en diferentes robles en los contenidos de antocianos acéticos y cinámicos durante el envejecimiento en botella (Figura 104). De esta forma los resultados obtenidos para los derivados cinámicos en los vinos testigos y microoxigenados fueron similares a los encontrados para los antocianos monoglucósidos. Sin embargo, los derivados acéticos presentaron un comportamiento ligeramente diferente siendo los vinos testigos y microoxigenados en roble francés los que presentaron al final de la etapa en botella los valores más bajos de estos compuestos.

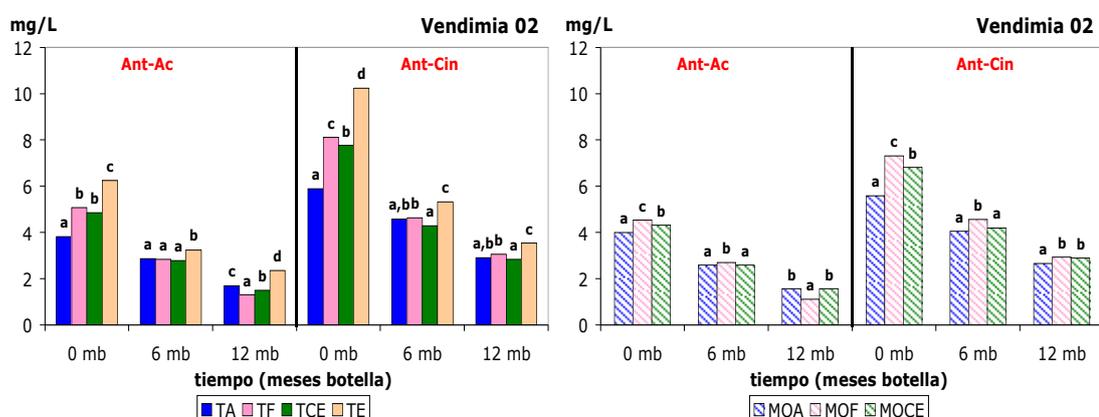


Figura 104. Contenido de antocianos acéticos (Ant-Ac) y antocianos cinámicos (Ant-Cin) durante el periodo de botella de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) envejecidos en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E). Valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.5.3.2.-Derivados pirúvicos de los antocianos

Los resultados mostraron diferencias estadísticamente significativas en el contenido de derivados pirúvicos entre los vinos que fueron envejecidos en los distintos tipos de robles tanto para los vinos testigos como microoxigenados. Sin embargo, éstas fueron diferentes en función del momento de análisis.

Al final de los doce meses de botella el vino testigo envejecido en roble español fue el que presentó una concentración significativamente inferior al resto de robles, y el vino envejecido en roble francés el que mostró mayores concentraciones de estos compuestos. Destacar por tanto la mayor pérdida de antocianos pirúvicos del vino en roble español durante el envejecimiento en botella. En el caso de los vinos microoxigenados fueron los envejecidos en los robles francés y centroeuropeo los que mostraron mayores concentraciones de derivados pirúvicos que el roble americano (Figura 105).

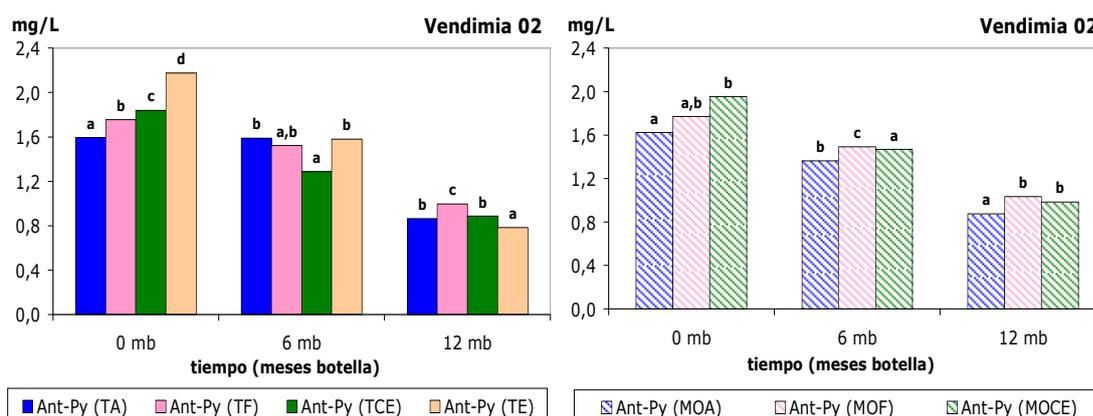


Figura 105. Contenido de antocianos pirúvicos (Ant-Py) durante el periodo de botella de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) envejecidos en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E). Valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.5.3.3.-Porcentaje de nuevos pigmentos

Al final de los doce meses de botella, se encontraron diferencias estadísticamente significativas en el porcentaje de nuevos pigmentos en los vinos testigos en función del tipo de roble usado para el envejecimiento. Estas diferencias fueron distintas a las observadas en los vinos al final de la crianza oxidativa. Así, el vino testigo envejecido en roble español presentó un porcentaje significativamente inferior de nuevos pigmentos que el resto de robles. Esto coincide con el menor contenido en antocianos pirúvicos observado en estos

Resultados. Envejecimiento en botella del vino Tinta de Toro envejecido en distintos robles

vinos. En el caso de los vinos microoxigenados no se encontraron diferencias estadísticamente significativas en los vinos en función del tipo de roble en el que se envejecieron (Figura 106).

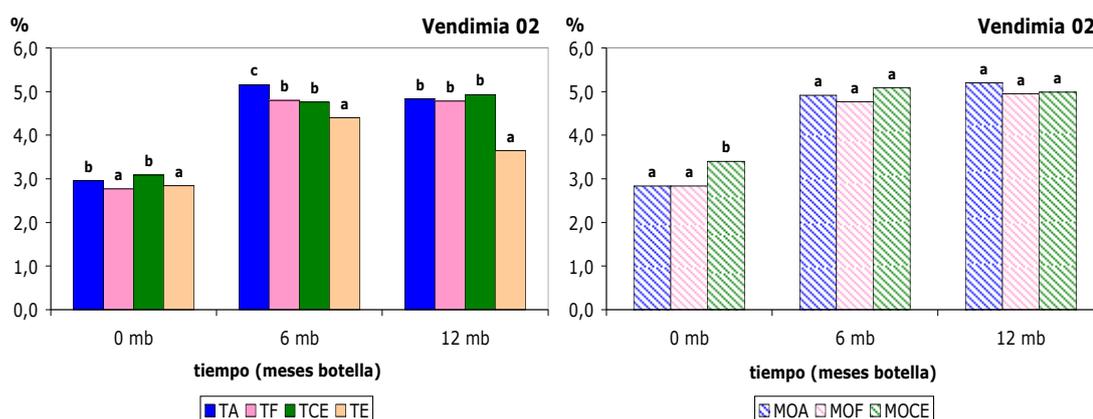


Figura 106. Porcentaje de nuevos pigmentos durante el periodo de botella de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) envejecidos en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E). Valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.5.4.-EVOLUCIÓN DEL COLOR

IV.5.4.1.-Intensidad Colorante y Tonalidad

De modo similar a lo observado durante la crianza oxidativa, todos los vinos microoxigenados envejecidos en los distintos robles y en las dos vendimias (excepto los vinos en roble americano en la vendimia del 2002) mantuvieron durante todo el tiempo de botella valores superiores de intensidad colorante que sus respectivos vinos testigos (Figura 107).

Las diferencias en los valores de tonalidad no fueron estadísticamente significativas entre el vino testigo y el vino microoxigenado en los diferentes tipos de robles usados y en las dos vendimias, como ya se observó en la evolución en bodega, y teniendo en cuenta que en botella el vino se encuentra en un medio reductor, tampoco era probable que se produjeran diferencias.

Resultados. Envejecimiento en botella del vino Tinta de Toro envejecido en distintos robles

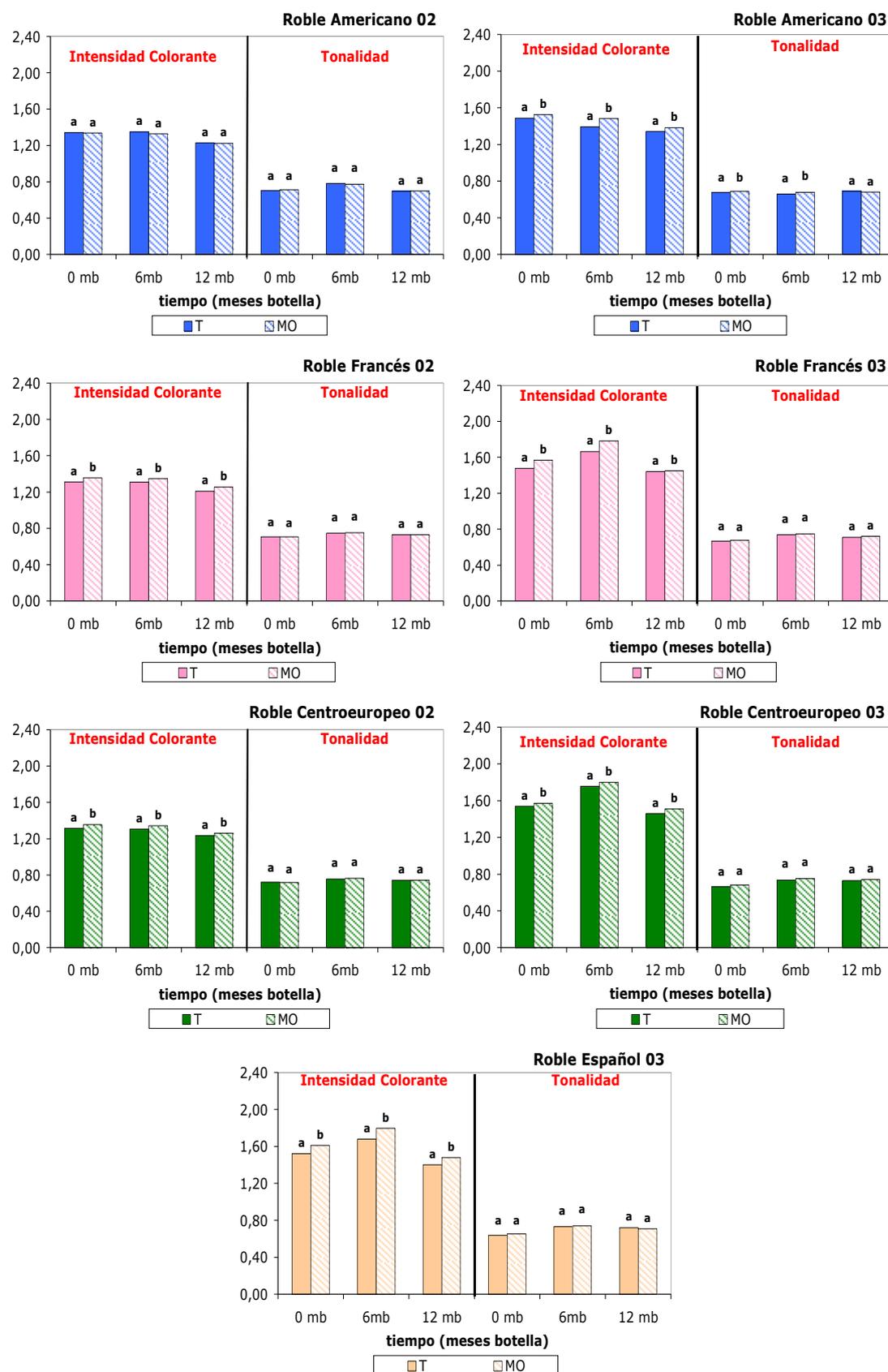


Figura 107. Intensidad colorante y tonalidad durante el periodo de botella de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de la variedad Tinta de Toro en roble americano, francés centroeuropeo, y español, en la vendimia del 2002 y 2003. Valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Resultados. Envejecimiento en botella del vino Tinta de Toro envejecido en distintos robles

Se encontraron diferencias estadísticamente significativas en los valores de intensidad colorante durante el envejecimiento en botella entre los diferentes tipos de roble utilizados para la crianza en barrica, aunque éstas no fueron muy importantes (Figura 108). En general, los vinos testigos que fueron envejecidos en el roble francés y centroeuropeo presentaron valores de intensidades colorantes similares entre sí y superiores a los encontrados en el roble español.

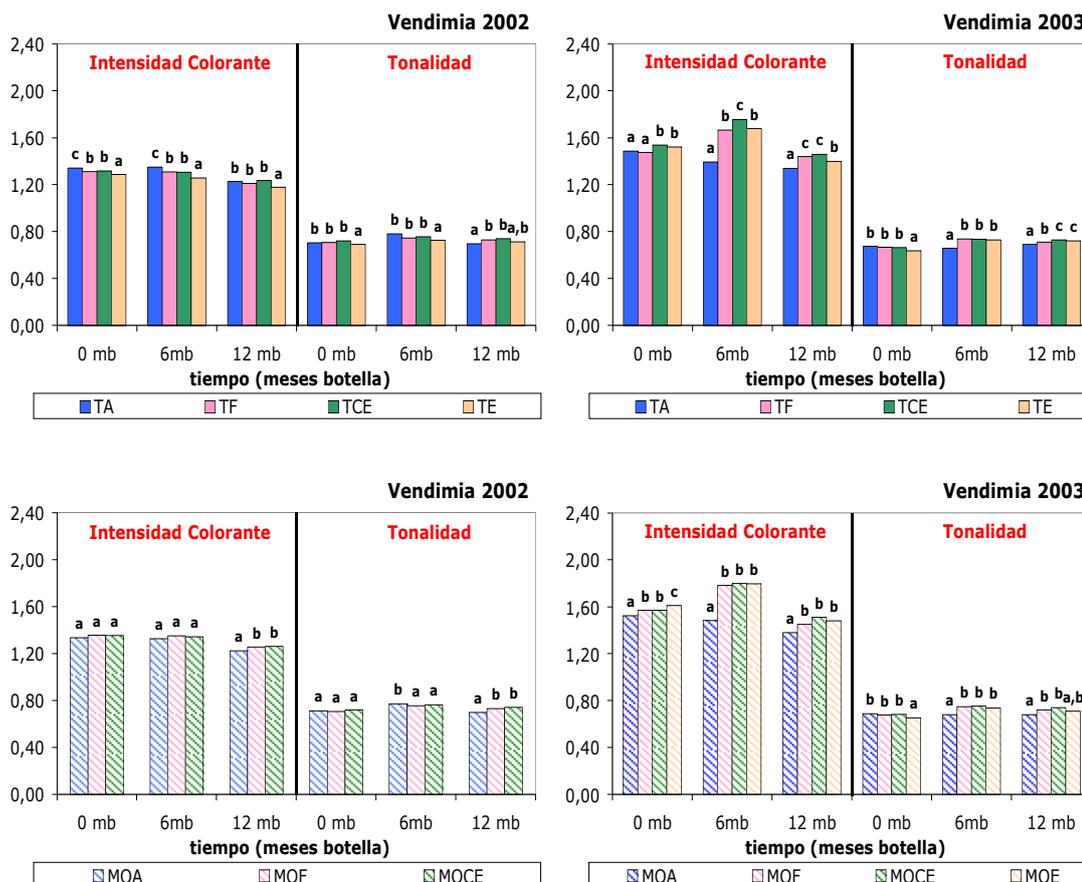


Figura 108. Intensidad colorante y tonalidad durante el periodo de botella de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de la variedad Tinta de Toro en roble americano, francés, centroeuropeo, y español, en la vendimia de 2002 y 2003. Valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

Por otro lado, los vinos microoxigenados también presentaron diferencias tras el envejecimiento en botella en función del tipo de roble usado en la crianza en barrica, encontrándose que los vinos envejecidos en roble americano presentaron valores significativamente inferiores a los encontrados en el resto de robles, los cuales fueron estadísticamente iguales.

También se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los valores de tonalidad de los vinos envejecidos en diferentes tipos de maderas,

aunque también fueron cuantitativamente poco importantes. Los vinos envejecidos en el roble americano tanto testigos como microoxigenados fueron los que presentaron valores estadísticamente inferiores de tonalidad (Figura 108).

IV.5.4.2.-Porcentaje Rojo, Amarillo y Azul

El comportamiento durante los doce meses de botella de los vinos testigos y microoxigenados envejecidos en diferentes tipos de roble fue semejante en las dos vendimias estudiadas. Así, en general al final del periodo de botella en ambas vendimias los vinos, tanto testigos como microoxigenados, y envejecidos en roble americano, presentaron porcentajes de rojo similares a los vinos en roble español y superiores estadísticamente a los encontrados en el roble francés y centroeuropeo (Figura 109). Así mismo, los vinos en roble americano presentaron los menores valores de porcentaje de amarillo y mayores porcentajes de azul. Estos datos podrían indicar una cromaticidad favorable para estos vinos, a pesar de tener una intensidad colorante menor.

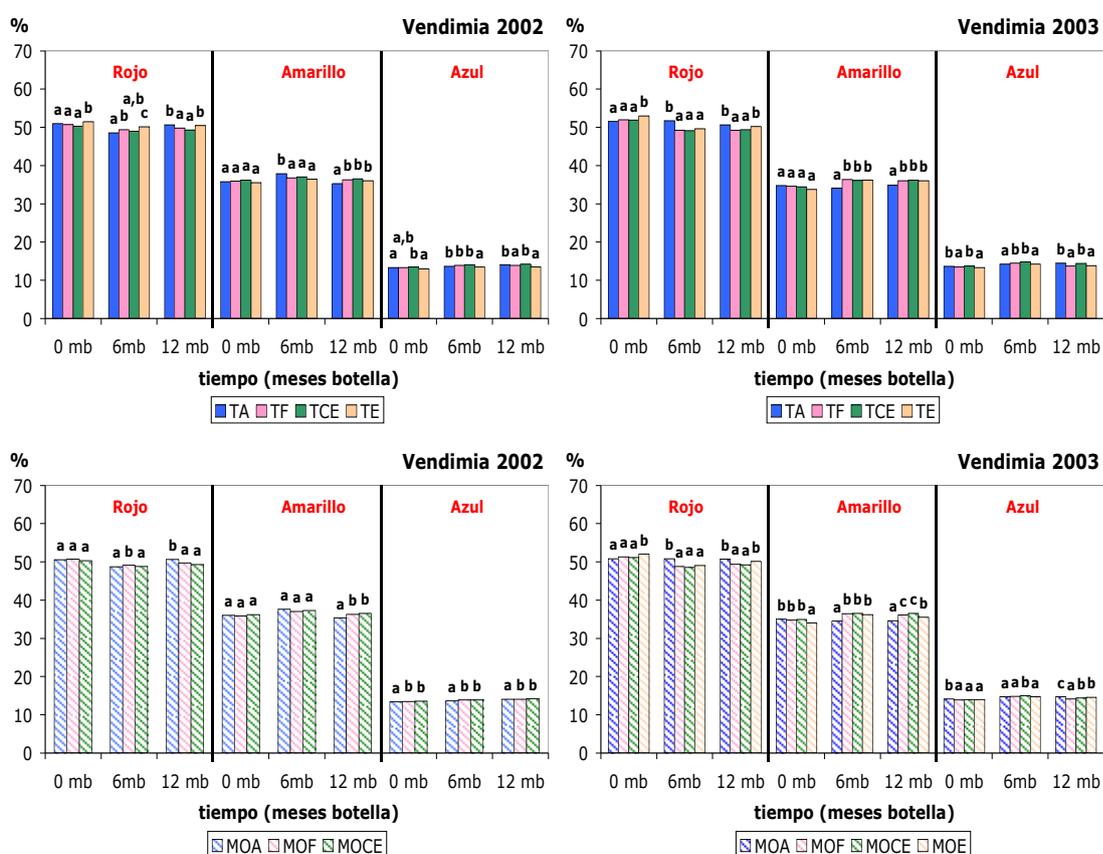


Figura 109. Porcentaje de rojo, porcentaje de amarillo y porcentaje de azul de los vinos testigo (T) y microoxigenado (MO) de la variedad Tinta de Toro en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en la vendimia 2002 y 2003. Valores con igual letra indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

IV.5.4.3.-Diferencias de color entre vinos

Tal y como era de esperar, considerando los resultados de la crianza oxidativa, durante la crianza reductora no se encontraron diferencias de color superiores a las tres unidades CIELab en ninguno de los casos estudiados, aunque sí se detectó cierta intensificación de las diferencias entre vinos, especialmente entre vinos envejecidos en roble americano y los demás (Figura 110).

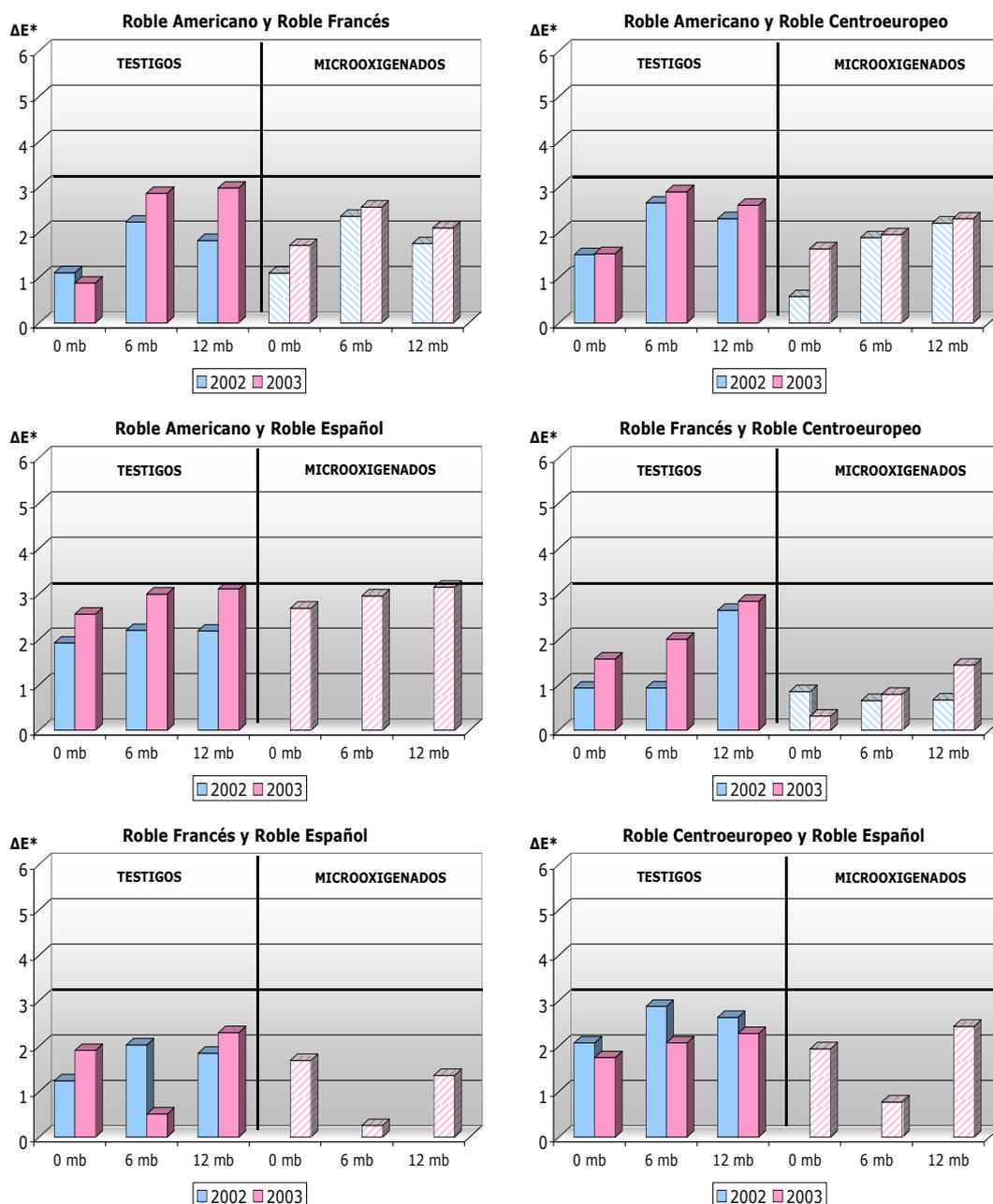


Figura 110. Diferencias de color (ΔE^*) durante el periodo de botella, entre los diferentes tipos de robles usados para el envejecimiento de los vinos testigos y microoxigenados en la vendimia 2002 y 2003.

Resultados. Envejecimiento en botella del vino Tinta de Toro envejecido en distintos robles

En resumen se puede decir que aunque analíticamente se han encontrado en algunos parámetros cromáticos analizados diferencias estadísticamente significativas entre los robles estudiados, especialmente entre el roble español y el resto de los robles estudiados, estas diferencias no parecen que puedan ser percibidas por el ojo humano. Este hecho se verá también reflejado en los datos de análisis sensorial, que se verán posteriormente en el apartado IV.7.2.

IV.6.-ESTUDIO MULTIVARIANTE DE LOS VINOS SOMETIDOS AL TRATAMIENTO DE MICROOXIGENACIÓN

Esta parte del estudio pretende completar y confirmar los resultados obtenidos en el estudio realizado con las variables univariantes sobre la evolución de la composición fenólica y el color de los vinos elaborados. Además, se pretende ver si las variables estudiadas permiten diferenciar y clasificar los vinos en función de si fueron sometidos o no al tratamiento de microoxigenación, o en función del tipo de roble en que fueron envejecidos.

Para ello, en primer lugar se realizó un análisis factorial con el fin de reducir el número de variables y estudiar las relaciones y/o asociaciones entre ellas, facilitando el análisis simultáneo de los datos y la interpretación de los resultados.

En segundo lugar se realizó un análisis discriminante lineal por pasos empleando el estadístico F como criterio de selección de las variables. El objetivo de este análisis es determinar cuáles de las variables estudiadas permiten diferenciar los vinos que han sido microoxigenados de aquellos que no lo han sido, o clasificar los vinos en función del origen del roble.

Para este estudio se usaron todas las variables físico-químicas analizadas que aparecen recogidas en la Tabla 15, eliminando aquellas que están matemáticamente correlacionadas entre sí.

IV.6.1.-Estudio del efecto de la microoxigenación en los vinos monovarietales

Inicialmente, se realizó un análisis factorial con todos los vinos elaborados de las cinco variedades estudiadas y en las dos vendimias (2002 y 2003), el cual proporcionó cinco factores con un valor propio (eigenvalue) superior a la unidad que explicó el 84,6% de la varianza total. La Tabla 16 recoge el porcentaje de varianza explicada por cada factor y los coeficientes de asociación de las distintas variables con cada factor tras la rotación Varimax.

El 46,6% de la varianza total fue explicada por el **factor 1**, en el que se asocian principalmente los parámetros de color que definen la cromaticidad o tipo de color, y las familias antociánicas más relacionadas con las tonalidades rojas. También se asocian gran parte de los parámetros enológicos clásicos: acidez total, sulfuroso libre y total, acidez volátil, ácido tartárico y potasio.

Tabla 15. Variables físico-químicas empleadas en el tratamiento multivariante de los datos

TIPO	VARIABLES
VARIABLES	
Físicas	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <u>Color</u> <p>Intensidad Colorante (IC), Tonalidad (To), porcentaje de rojo (% Rj), azul (% Az)</p>
Químicas	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <u>Parámetros enológicos clásicos</u> <p>pH, acidez total, sulfuroso libre y total, grado alcohólico, acidez volátil, ácido tartárico, potasio</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ <u>Familias Fenólicas</u> <p>Polifenoles totales (PT), antocianos totales (ANT), catequinas (CAT), proantocianidinas (PRO)</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ <u>Compuestos antociánicos</u> <p>Antocianos glucósidos (Ant-Gls), acéticos (Ant-Ac), cinámicos (Ant-Cin) y derivados pirúvicos (Ant-Py)</p> <p>TOTAL VARIABLES DEPENDIENTES = 20</p>
INDIVIDUOS	n_{total} = 248
Tiempo	Inicio microoxigenación, Fin microoxigenación, Fin fermentación maloláctica, entrada en bodega, 3, 4, 6, 9, 12 meses de bodega
Variedad	Mencia (Me), Tinta del País (TP), Tinta de Toro (TT), Tempranillo (T) y Tinto Fino (TF)
Tratamiento	Testigo (T) y Microoxigenado (MO)
Tipo de roble	Roble Americano (A), Francés (F), Centroeuropeo (CE) y Español (E)

La asociación de la acidez total y el sulfuroso con los parámetros cromáticos y composición antociánica determinan la influencia de dichos parámetros enológicos en el color del vino. Por otro lado, la acidez volátil también se asocia en este primer factor con el mismo signo que la tonalidad, lo cual puede ser esperable ya que valores más altos de tonalidad pueden estar relacionados con

una mayor oxidación del vino y por lo tanto valores más altos de acidez volátil. La asociación del ácido tartárico se deberá probablemente a su vínculo con la acidez total, y la del potasio por su relación directa con el citado ácido.

El **factor 2** explicó el 15,5% de la varianza total y a él se asocian las variables responsables de la composición fenólica global y la no antociánica.

Tabla 16. Coeficientes (loadings) de las distintas variables para cada factor tras la rotación varimax. Los valores absolutos menores de 0,250 se han eliminado.

Variables	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5
pH	-	-	-	0,943	-
Acidez Total	0,566	-	-	-0,495	0,270
Sulfuroso libre	0,663	-	-	-	0,632
Sulfuroso total	0,627	-	-	-	0,698
Grado alcohólico	-0,380	-	0,587	-	0,515
Acidez volátil	-0,880	-	-	-	-
Ácido tartárico	0,778	-	-	-	-
Potasio	0,704	-	-	0,379	0,274
Polifenoles totales	-	0,924	-	-	-
Antocianos totales	0,820	-	0,367	-	0,257
Catequinas	-	0,894	-	-	-
Proantocianidinas	-	0,901	-	-	-
Intensidad colorante	-	0,523	0,661	-0,330	-
Tonalidad	-0,895	-	-	-	-
Porcentaje de Azul	-0,899	-	-	-	-
Porcentaje de Rojo	0,917	-	-	-	-
Antocianos glucósidos	0,890	-	-	0,263	-
Antocianos acéticos	0,364	-	0,815	-	-
Antocianos cinámicos	0,834	-	0,257	0,317	-
Antocianos pirúvicos	0,251	-	0,848	-	-
% Varianza explicada	46,6	15,5	9,0	8,2	5,3
Valor propio (eigenvalue)	9,32746	3,10907	1,79408	1,64803	1,0662

El **factor 3** explicó el 9,0% de la varianza total y en él se asocian las variables intensidad cromática, los antocianos acéticos y los derivados pirúvicos, lo que concuerda con la idea de que estos pigmentos, y esencialmente los últimos, están íntimamente ligados a la cromaticidad del vino. Como ya se ha comentado previamente, en los vinos envejecidos los derivados pirúvicos son los

máximos responsables de mantener la intensidad colorante, y debe recordarse que el número de vinos envejecidos considerados en este estudio fue elevado.

La asociación del grado alcohólico a este factor, podría ser un artefacto matemático ó también deberse al posible efecto positivo de la graduación alcohólica superior sobre la formación de estos nuevos pigmentos. Recuérdese que una fermentación alcohólica más intensa supone mayor formación de ácido pirúvico y por tanto de mayores posibilidades de formación de los derivados pirúvicos. Considerando este hecho, se puede decir que esta asociación, derivada del análisis multivariante de los datos, corrobora gran parte de los comentarios enunciados en apartados anteriores sobre la formación de los nuevos pigmentos.

EL **factor 4**, esencialmente vinculado al pH y algo a la acidez total; y el **factor 5**, vinculado esencialmente al contenido de sulfuroso total, son claramente dos factores enológicos bastante independientes, y los menos dispares entre vinos, de ahí que expliquen el menor porcentaje de varianza total.

Trabajos previos han puesto de manifiesto asociaciones similares (Revilla y González-Sanjosé, 2001a y 2002). En estos casos la intensidad colorante tampoco se asociaba a los antocianos totales ni a los libres, que se asociaban a los porcentajes de rojo y a los modificadores cromáticos azul y amarillo de forma negativa, y en general las variables relativas a taninos se aislaban en factores independientes.

Los factores obtenidos pueden asociarse a las dos características de los vinos objeto principal del estudio de este trabajo, el color y la cromaticidad, (factor 1 y factor 3) y a la estructura (factor 2) y por tanto su estudio puede aportar información complementaria a la ya descrita previamente, y corroborar las hipótesis enunciadas.

La evolución de los valores del factor 1 durante el año de crianza oxidativa señala una tendencia descendente continuada y especialmente intensa en las primeras etapas, consecuencia directa de la pérdida de antocianos libres, totales y de la componente roja, y del aumento de la componente azul (Figura 111).

En este caso es fácil observar tendencias similares independientemente de la añada y del tipo de vino varietal, por tanto se pueden generalizar conclusiones o extrapolar las indicadas en el análisis univariante con mayor seguridad como se va a comentar a continuación.

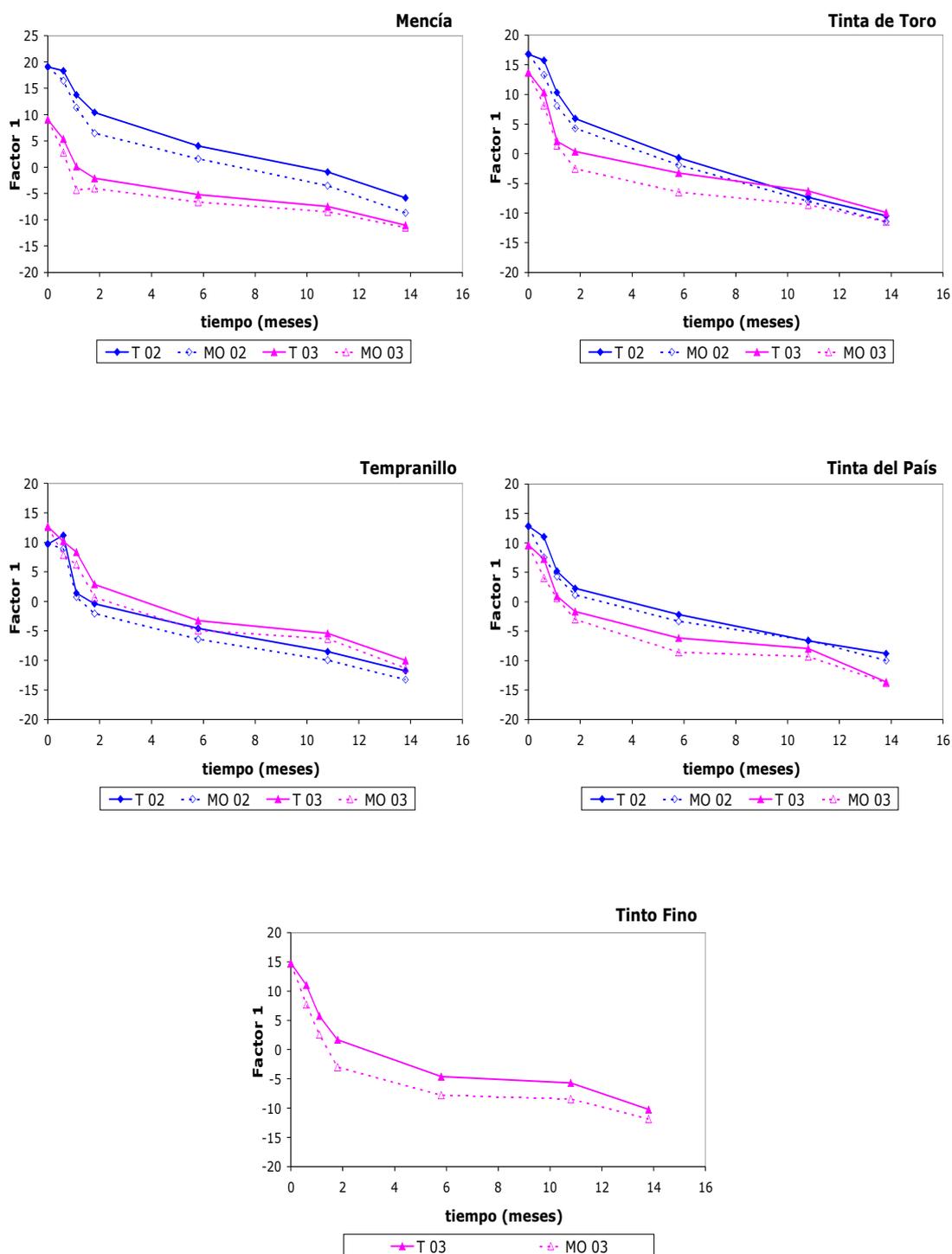


Figura 111. Evolución del factor 1 de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) elaborados con las variedades Mencía, Tinta de Toro, Tempranillo, Tinta del País y Tinto Fino en las vendimias del 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

La disminución de los niveles de antocianos libres ocasionada por el tratamiento de microoxigenación supone una reducción de la componente roja y

una intensificación de la azul. Así, los vinos microoxigenados se diferencian de los testigos y mantienen las diferencias durante la crianza.

Por ello, se confirma y asegura que el tratamiento de microoxigenación modifica notoriamente la cromaticidad del vino y su composición antociánica libre.

Al igual que para el factor 1, los resultados relativos al factor 3 muestran una gran semejanza entre vinos y vendimias (Figura 112), lo que de nuevo permite sacar conclusiones con mayor seguridad. En general, los valores del factor 3 para los vinos microoxigenados fueron superiores a los de los vinos testigos en las dos vendimias, sobre todo en la fase de crianza en bodega, por ello se puede afirmar y corroborar que el tratamiento de microoxigenación favorece la estabilidad de la intensidad colorante de los vinos, e incluso la intensifica notablemente en algunos casos.

Los resultados conjuntos del factor 1 y 3 permiten afirmar que la microoxigenación ejerció un efecto positivo sobre el color de los vinos tintos estudiados.

La evolución del factor 2 es también bastante similar en todos los vinos varietales (Figura 113), detectándose cierto efecto añada en los vinos de Mencía y Tinta del País. En general los valores del factor 2 de los vinos microoxigenados fueron menores que los de los vinos testigos, indicando menores niveles de polifenoles totales, pero sobre todo de taninos, lo que corrobora el efecto estructurante de la microoxigenación, que al favorecer las reacciones de polimerización, sobre todo cruzada, reduce los niveles de taninos en los vinos. Este efecto fue difícil de observar claramente en el análisis univariante, y se pone claramente de manifiesto en la valoración conjunta de todas las variables implicadas.

Como consecuencia de la poca varianza explicada por los factores 4 y 5 y como era de esperar tras el estudio univariante de los parámetros pH, acidez total, sulfuroso libre y total y grado alcohólico no se encontraron grandes diferencias entre los vinos testigos y microoxigenados.

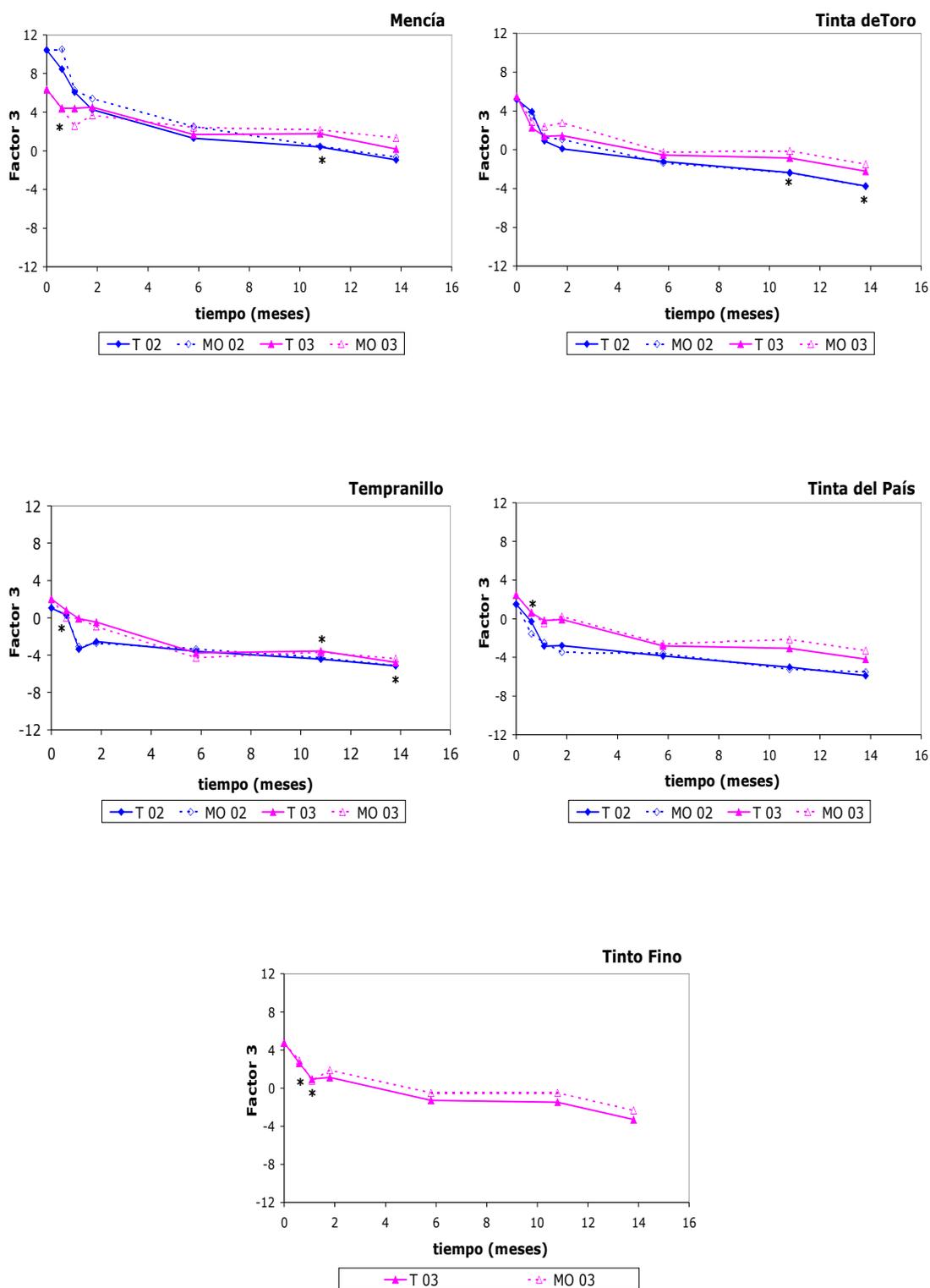


Figura 112. Evolución del factor 3 de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) elaborados con las variedades Mencía, Tinta de Toro, Tempranillo, Tinta del País y Tinto Fino en las vendimias del 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

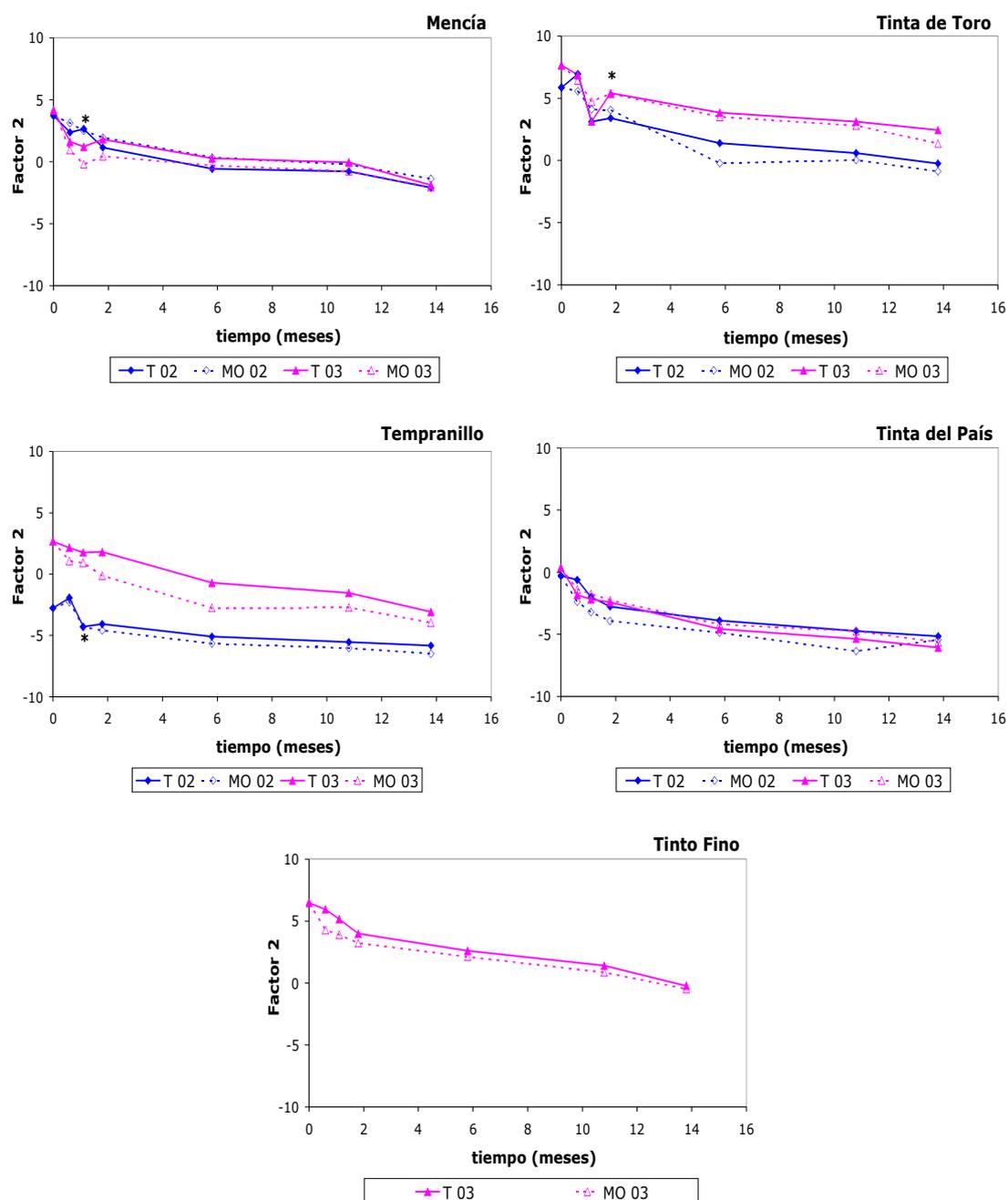


Figura 113. Evolución del factor 2 de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) elaborados con las variedades Mencía, Tinta de Toro, Tempranillo, Tinta del País y Tinto Fino en las vendimias del 2002 y 2003. Los valores marcados con un asterisco (*) indican que las diferencias encontradas no fueron estadísticamente significativas.

La aplicación principal de los análisis multivariante descriptivos, entre los que se encuentra el análisis factorial, es el acercamiento a la realidad buscando nueva información, pero no establece condiciones previas. Por ello, su principal acción es reducir la complejidad, reduciendo el número de variables necesarias para describir la información encerrada en un amplio conjunto de ellas. Una vez

hecho el ejercicio reductivo de las variables, las nuevas variables pueden servir para explorar las agrupaciones entre individuos. Aunque ésta no sea una aplicación propia y principal de este tipo de análisis, suele ser útil hacer esta exploración, y sobre todo visualizarla gráficamente, representando los individuos en los planos definidos por los factores, escogiéndose normalmente aquellos que explican mayor variabilidad total.

Atendiendo a esta utilidad secundaria del análisis factorial, se estudió la distribución de los vinos en el plano definido por el factor 1 y el factor 2 (Figura 114). Aunque a simple vista resulta complejo establecer agrupaciones dada la gran heterogeneidad de los vinos estudiados (momento del proceso de elaboración o envejecimiento (edad), variedad, vendimia y microoxigenación), observando con calma e identificando cada punto, se detecta cierta distribución de los vinos por edades a lo largo del eje X (componente 1), así como cierta separación de los vinos microoxigenados frente a sus testigos respecto a la componente 2 (los vinos microoxigenados están por encima de sus respectivos testigos).

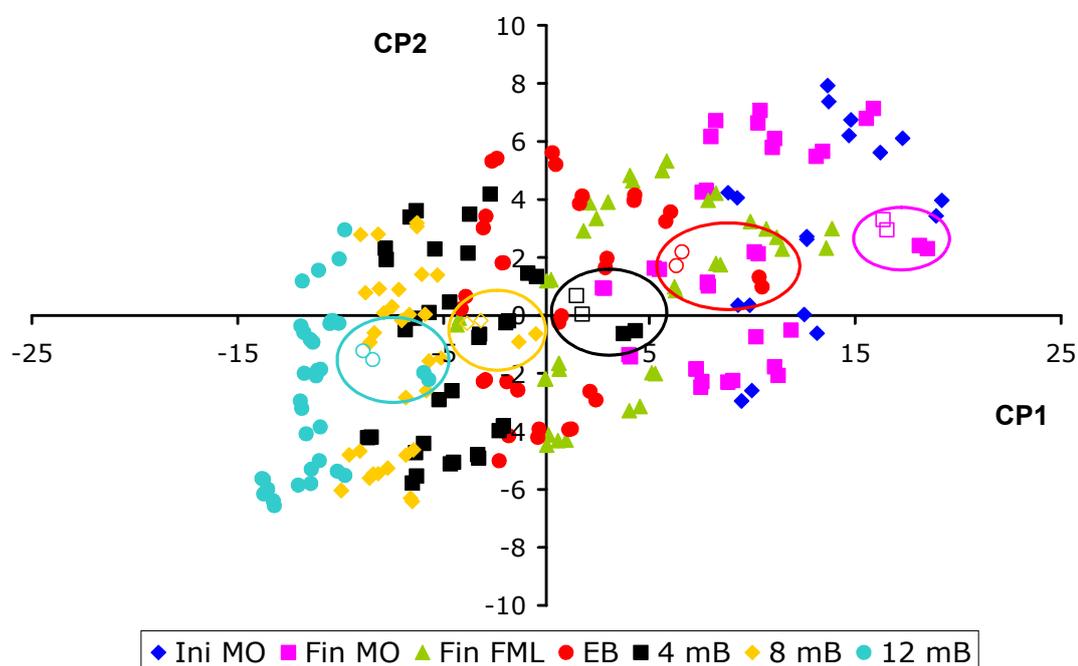


Figura 114. Distribución en el plano definido por los dos primeros factores de los vinos de las vendimias del 2002 y 2003 en los distintos tiempos de muestreo. Los puntos marcados por un círculo son los vinos testigos (con relleno) y microoxigenados (sin relleno) de la variedad Mencía a lo largo del proceso de elaboración y envejecimiento.

Los resultados del análisis factorial hacen intuir que las variables estudiadas pueden ser capaces de diferenciar los vinos microoxigenados de los que no lo han

sido, independientemente de la edad y de la variedad de uva con que hayan sido elaborados.

Los métodos multivariantes apropiados para realizar esta comprobación son los denominados explicativos o también predictivos, entre los que se encuentra el análisis discriminante.

Se realizó un análisis discriminante agrupando todos los vinos en dos categorías testigos y microoxigenados. El factor clasificatorio fue el tratamiento de microoxigenación independientemente de la añada, de la variedad y del tiempo de envejecimiento del vino. De este modo las condiciones de análisis fueron: 248 individuos o muestras, dos grupos y 20 variables (Tabla 15).

El modelo final construido seleccionó 4 variables de las veinte iniciales, que por orden decreciente de su valor de F fueron: antocianos totales, tonalidad, antocianos pirúvicos y potasio. Este modelo dio un porcentaje de casos correctamente clasificados del 71,0% (Tabla 17), porcentaje algo inferior al 75% que es el límite de aceptabilidad con el que nuestro grupo suele trabajar. Por tanto, bajo las premisas de calidad prefijadas para este estudio, el modelo obtenido no se consideró válido para diferenciar adecuadamente entre vinos testigos y microoxigenados.

Tabla 17. Tabla de clasificación de todos los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) elaborados con distintas variedades.

Tratamiento	nº objetos	Tratamiento predicho	
		T	MO
T	124	97 78,2% *	27 21,8% *
MO	124	45 36,3% *	79 63,7% *
* % Predicción		71,0% Clasificación global	

La representación de las frecuencias de los vinos respecto al eje definido por la función discriminante mostró que aunque la mayoría de los vinos microoxigenados están a la derecha del eje y los testigos a la izquierda, en la

franja central se mezclan ambos tipos de vinos, situándose un 29,0% aproximadamente de los vinos dentro de esta franja (Figura 115).

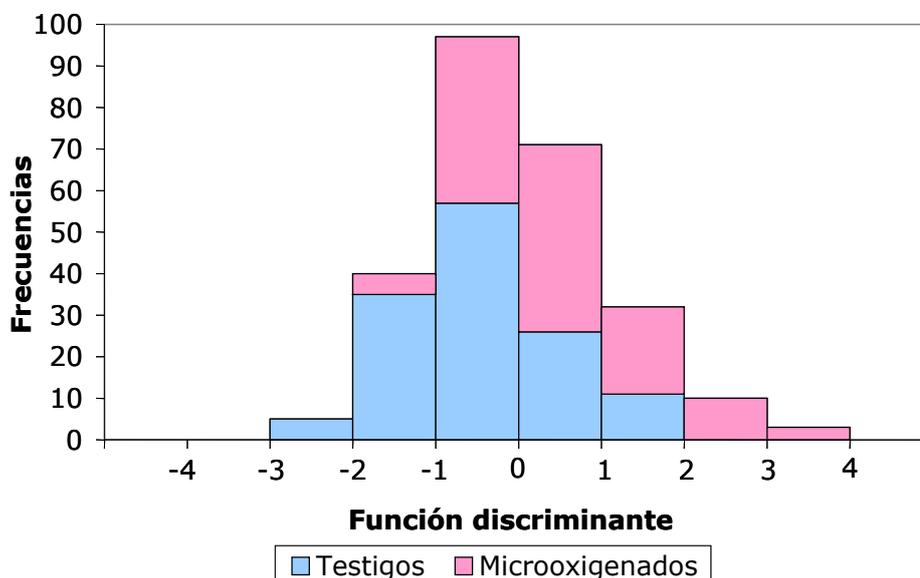


Figura 115. Representación de las frecuencias de los vinos definidas por la función discriminante principal.

Era bastante probable que estos resultados mejorasen si se anulaba alguna de las fuentes de variación intrínsecas de las muestras como la variedad, la edad o la variabilidad debida a la vendimia.

Por ello se construyeron nuevos modelos de clasificación separando los individuos por vendimias, quedando 128 para la vendimia del 2002 y 120 para la del 2003.

El modelo para los vinos del 2002 seleccionó 8 variables: antocianos acéticos, proantocianidinas, intensidad colorante, antocianos pirúvicos, polifenoles totales, acidez total, antocianos glucósidos y acidez volátil, arrojando un 83,6% de casos correctamente clasificados (Tabla 18). El modelo obtenido con los vinos del 2003 seleccionó 9 variables: antocianos acéticos, sulfuroso libre, antocianos pirúvicos, intensidad colorante, proantocianidinas, acidez volátil, porcentaje de azul, polifenoles totales y antocianos totales, arrojando un 94,2% de clasificación correcta (Tabla 18). Ambos modelos fueron satisfactorios, como se observa fácilmente en las representaciones gráficas de la distribución de los vinos respecto al eje definido por la función discriminante obtenida (Figura 116).

Tabla 18. Tabla de clasificación de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) elaborados para la vendimia del 2002 y del 2003.

VENDIMIA 2002				VENDIMIA 2003			
Tratamiento	nº objetos	Tratamiento predicho		Tratamiento	nº objetos	Tratamiento predicho	
		T	MO			T	MO
T	64	53	11	T	60	57	3
		82,8% *	17,2% *			95,0% *	5,0% *
MO	64	10	54	MO	60	4	56
		15,6% *	84,4% *			6,7% *	93,3% *
* % Predicción		83,4% Clasificación global		* % Predicción		94,2% Clasificación global	

El análisis de las funciones discriminantes obtenidas señala que seis de las variables seleccionadas en ambos modelos fueron comunes, antocianos acéticos, antocianos pirúvicos, intensidad colorante, proantocianidinas, polifenoles totales y acidez volátil, lo que indica que estas variables son las que más se modifican por efecto de la microoxigenación, y por tanto serán las mejores para la diferenciación. Estos resultados corroboran algunas de las observaciones desprendidas del análisis univariante, como lo relativo a la intensidad colorante y derivados pirúvicos, y aportan mayor valor a los polifenoles totales y las proantocianidinas, acercándose a los resultados observados y comentados en el análisis factorial (factor 2) respecto a la estructuración de los vinos.

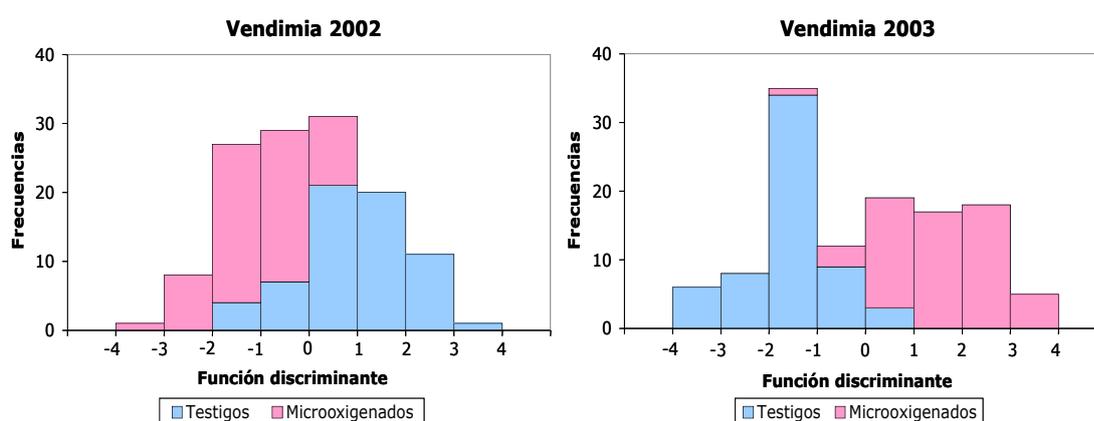


Figura 116. Representación de las frecuencias de los vinos definidas por la función discriminante principal del modelo de la vendimia del 2002 y del modelo de la vendimia del 2003.

Se estudió también el efecto varietal, es decir se construyeron modelos eliminando este factor de variabilidad, es decir se buscaron los modelos discriminantes adecuados para diferenciar los vinos testigos y microoxigenados de cada variedad independientemente de la vendimia. Los modelos para los vinos de Mencía, Tempranillo, Tinta del País y Tinto Fino dieron porcentajes de clasificación correctos superiores al 89,3%, mientras que los modelos para los vinos de Tinta de Toro presentaron un porcentaje de clasificación inferior al 75%. Esto confirma los resultados previos, que indicaban que los vinos de esta variedad fueron los menos afectados o modificados por el tratamiento de microoxigenación.

Estos modelos matemáticos seleccionaron variables discriminatorias diferentes para cada una de las variedades estudiadas, lo que pone de manifiesto la influencia del factor varietal en el efecto de la microoxigenación, debido probablemente a la distinta composición fenólica de cada uno de los vinos.

También se estudió el factor edad, considerando todos los vinos testigos y microoxigenados independientemente de la vendimia y de la variedad. El modelo para los vinos desde el inicio del tratamiento de microoxigenación hasta la entrada en barrica dio un porcentaje de clasificación correcta del 78,4%, mientras que el modelo para los vinos desde los dos a los doce meses de crianza en barrica dio un porcentaje de clasificación correcta del 71,0%, no considerándose por tanto aceptable, ya que fue inferior al 75% establecido. Esto pone de manifiesto que la diferenciación entre vinos testigos y microoxigenados fue más importante durante los primeros meses de elaboración y aplicación del tratamiento de microoxigenación, mientras que durante la crianza las diferencias entre estos vinos disminuyeron, como se desprendía del análisis de los resultados observados durante el análisis univariante.

IV.6.2.-Estudio del efecto del origen de la madera

Este análisis se llevó a cabo con los datos analíticos correspondientes a todos los vinos de la variedad Tinta de Toro envejecidos en barricas de distinto origen geográfico y de ambas vendimias. Por tanto, en esta parte del estudio el factor de clasificación fue el origen geográfico del roble usado para la fabricación de las barricas.

Para construir este modelo de clasificación se tuvieron en cuenta las mismas variables que en los casos anteriores excepto los parámetros enológicos clásicos, ya que estos parámetros no se vieron afectados por el origen de la madera en el estudio univariante. El número de individuos objeto de estudio fue de 128, y el número de grupos evaluados fueron los 4 tipos de robles usados en el envejecimiento de los vinos: roble americano, francés, centroeuropeo y español.

El modelo final incorporó todas las variables, y aun así dio un porcentaje de clasificación muy bajo, lo que indica que las variables consideradas no son adecuadas para diferenciar los vinos en función del tipo de roble en que han envejecido (Tabla 19). Esto a su vez indica que el tipo de roble no tiene una incidencia clara y significativa sobre las variables objeto de este estudio.

Tabla 19. Tabla de clasificación de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) elaborados con la variedad Tinta de Toro en la vendimia del 2002 y del 2003, y envejecidos en robles de distinto origen geográfico.

Tipo de roble	Individuos	Americano	Francés	Centroeuropeo	Español
Americano	32	21	3	8	0
		65,6%*	9,4%*	25,0%*	0,0%*
Francés	32	9	12	8	3
		28,1%*	37,5%*	25,0%*	9,4%*
Centroeuropeo	32	5	7	18	2
		15,6%*	21,9%*	56,2%*	6,5%*
Español	24	2	6	0	16
		8,3%*	25,0%*	0,0%*	66,7%*

* % Predicción

55,8% Clasificación global

La Figura 117 muestra la distribución de los vinos en el plano definido por las dos primeras funciones discriminantes, observándose como los centroides de los grupos correspondientes al roble americano, francés y centroeuropeo están próximos entre sí, mientras que el del roble español se encuentra más separado. Estos resultados no coinciden con los obtenidos por Fernández de Simón et al. (2003), quienes estudiando variables similares en vinos envejecidos durante 21 meses en bodega de robles españoles (4 especies diferentes), franceses (2 especies) y americano (1 especie), establecieron dos grupos, separando claramente los vinos envejecidos en roble americano de los vinos envejecidos en el resto de los robles. Estos autores atribuyen las diferencias a la diferente

estructura del roble americano frente a la de los robles europeos, presentando el roble americano una mayor dificultad a que el vino impregne la madera, reduciendo por tanto la evaporación de éste, al mismo tiempo que reduce la penetración del oxígeno del aire y se dificultan los procesos de condensación en este tipo de madera.

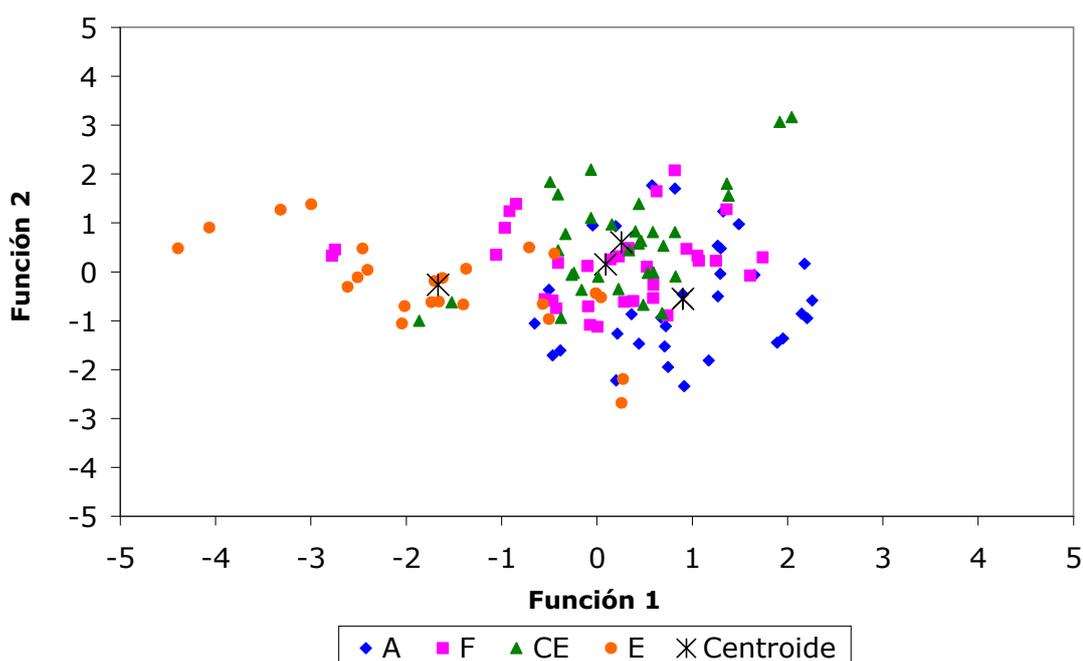


Figura 117. Representación de los vinos envejecidos en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en el plano definido por las dos funciones discriminantes principales del modelo que explicaron el 96,4% de la varianza total explicada.

Estos resultados pueden deberse a las pocas variaciones inducidas por el efecto del roble, que de hecho, en el análisis univariante solo se detectaron en algunas variables y, esencialmente, en los vinos envejecidos en roble español o en roble americano (apartado IV.5).

Para corroborar la variabilidad entre los vinos envejecidos en los distintos robles se recurrió al análisis factorial. Recuérdese que este análisis, al analizar todas las variables a la vez, podría revelar diferencias no detectables en modo univariante.

El análisis factorial de los datos correspondientes a los vinos envejecidos en los cuatro tipos de robles dio como resultado que eran necesarios tres factores para explicar un 80% de la varianza total (Tabla 20).

Tabla 20. Coeficientes (loadings) de las distintas variables para cada factor tras la rotación varimax. Los valores absolutos menores de 0,250 se han eliminado.

Variables	Factor 1	Factor 2	Factor 3
Polifenoles totales	-	0,745	-
Antocianos totales	0,928	-	-
Catequinas	-	-	0,861
Proantocianidinas	-	0,488	-0,532
Intensidad colorante	-	0,811	-
Tonalidad	-0,920	-	-
Porcentaje de Azul	-0,844	0,463	-
Porcentaje de Rojo	0,933	-	-
Antocianos glucósidos	0,925	-	-
Antocianos acéticos	0,659	0,531	0,437
Antocianos cinámicos	0,822	0,297	0,315
Antocianos pirúvicos	0,634	0,436	-
% Varianza explicada	48	20	12
Valor propio (eigenvalue)	5,789	2,410	1,330

La asociación de variables a cada factor difiere ligeramente de la obtenida previamente con los vinos varietales. Sin embargo, los factores parecen estar igualmente asociados, uno a la cromaticidad (factor 1), agrupando esta vez todos los grupos antociánicos, otro a la intensidad colorante (factor 2) que depende esencialmente de la carga fenólica total, y un tercero que claramente muestra la interconversión de catequinas en proantocianidinas, y por tanto probablemente relacionado con el potencial redox que puede ejercer cada tipo de barrica según su permeabilidad al oxígeno, cesión de elagitaninos, etc.

La evolución de estos factores para cada tipo de vino y vendimia (Figuras 118, 119 y 120), muestran que efectivamente las diferencias entre vinos no son muy marcadas, siendo los vinos envejecidos en roble español los que más se diferenciaron respecto al factor 1 especialmente en la vendimia del 2003.

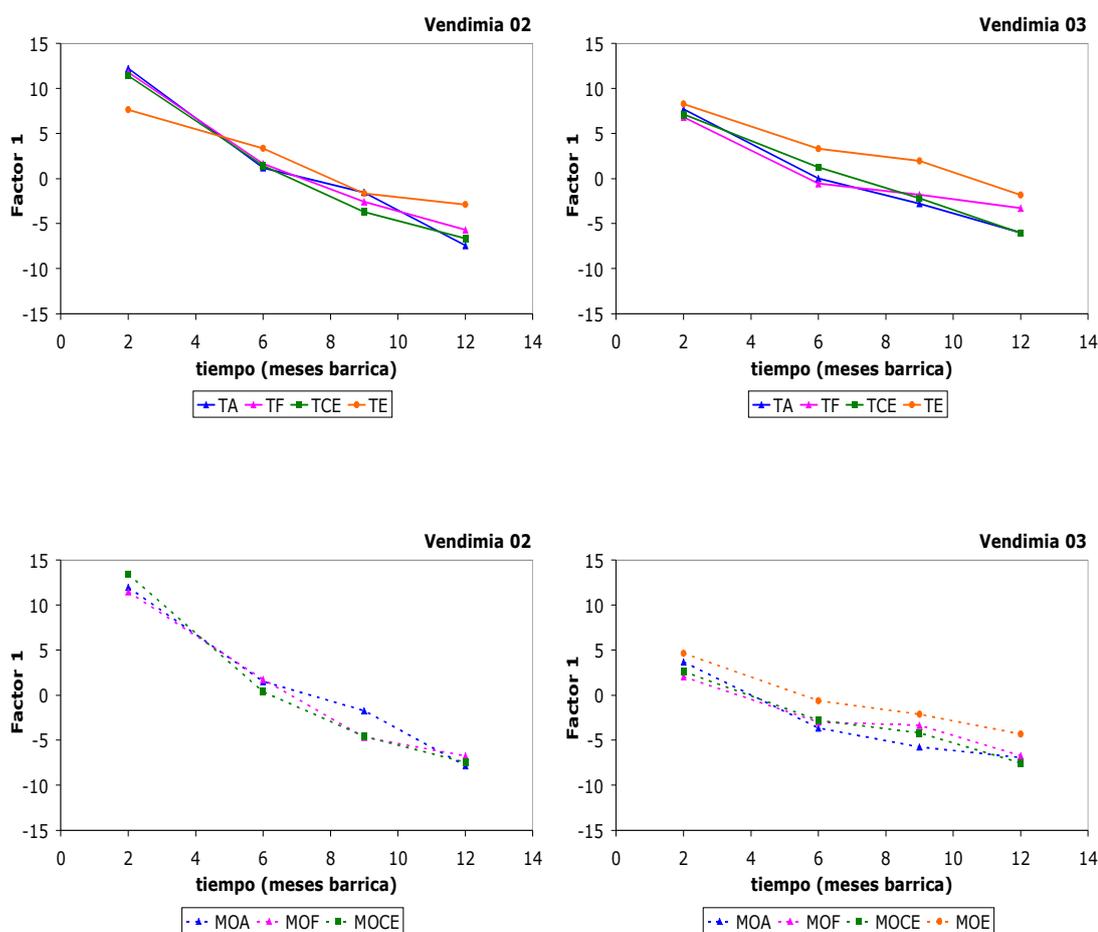


Figura 118. Evolución del factor 1 de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) envejecidos en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en las vendimias del 2002 y 2003.

Dada esta semejanza entre vinos es lógico que con las variables estudiadas no puedan alcanzarse modelos de discriminación satisfactorios por tipo de roble. Además, no debe olvidarse la interferencia del proceso de microoxigenación y de la vendimia.

Estos resultados no mejoraron al reducir la variabilidad intrínseca de la muestras, es decir ni al eliminar factor vendimia, ni al eliminar el factor microoxigenación. Así, puede decirse que el bajo poder discriminante de estas variables puede deberse a las pocas variaciones inducidas por el efecto del roble, que de hecho fueron mínimas salvo en el caso de los vinos envejecidos en roble español o en roble americano (apartado IV.5).

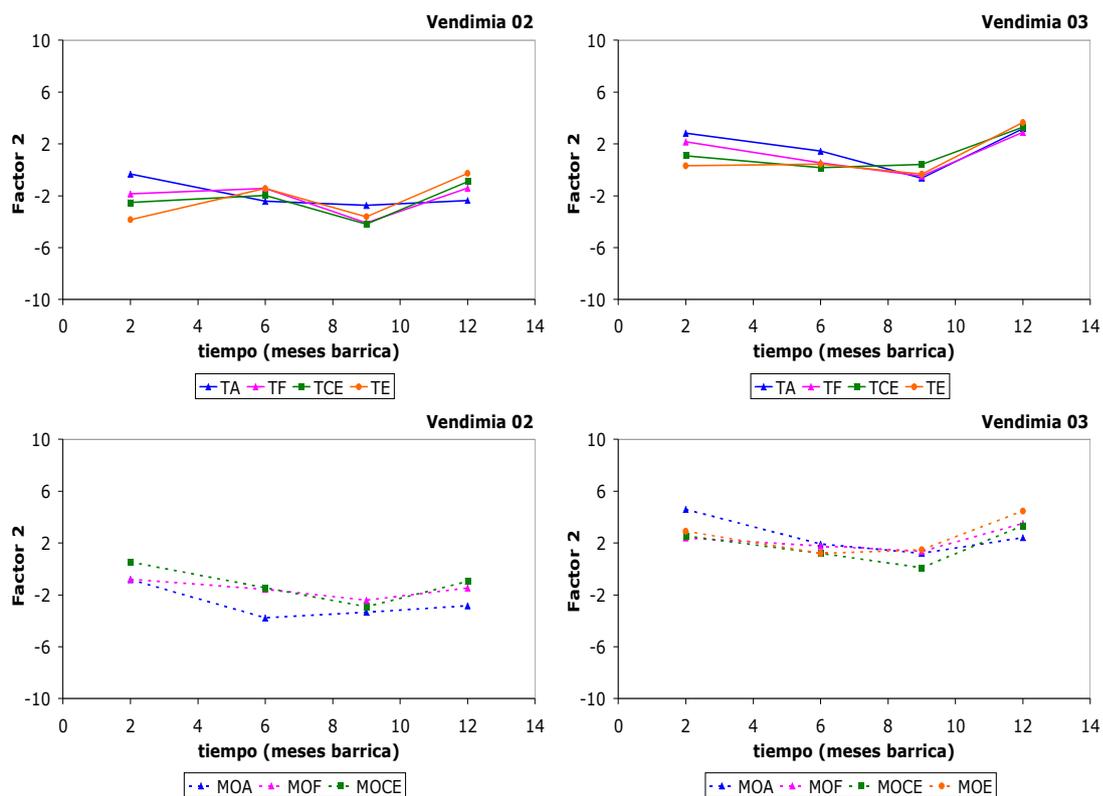


Figura 119. Evolución del factor 2 de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) envejecidos en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en las vendimias del 2002 y 2003.

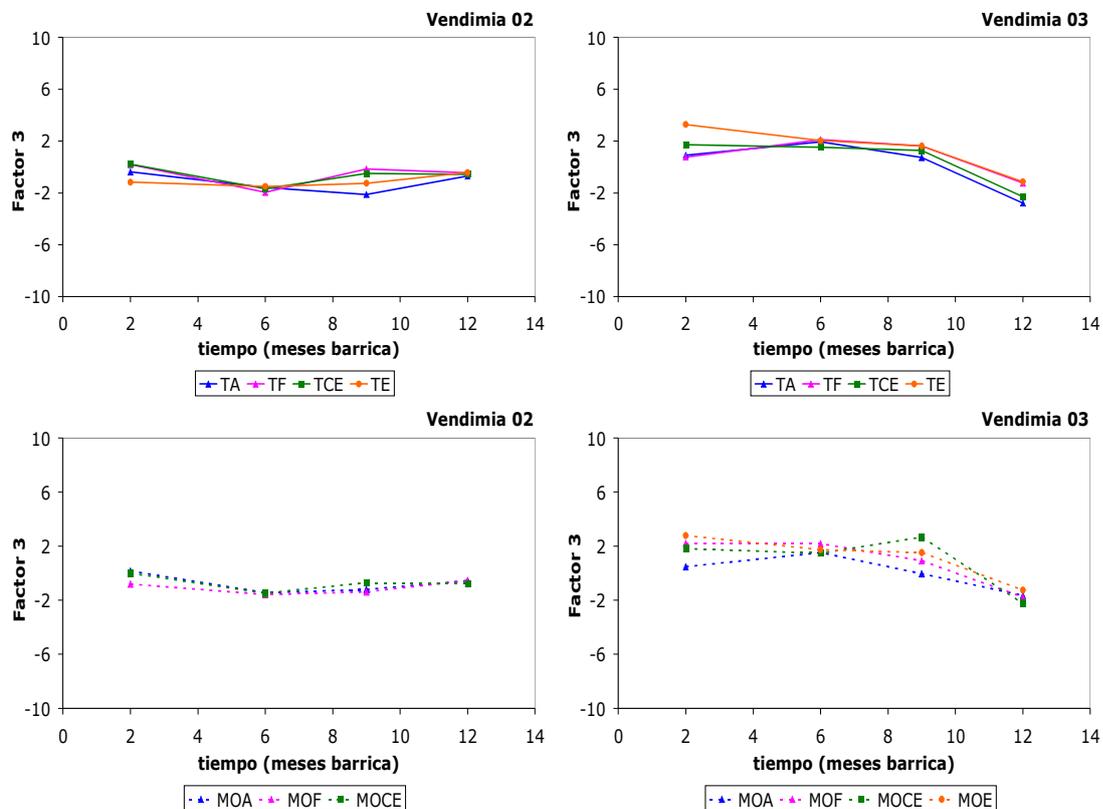


Figura 120. Evolución del factor 3 de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) envejecidos en roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en las vendimias del 2002 y 2003.

IV.7.-ANÁLISIS SENSORIAL

La evaluación organoléptica de los vinos tras el tratamiento de microoxigenación y a lo largo del proceso de crianza se considera un aspecto importante en la valoración final de los vinos.

Los resultados de la cata se representan como valores medios de los otorgados por los catadores.

IV.7.1.-Análisis sensorial de los vinos varietales

IV.7.1.1.-Análisis sensorial antes de la entrada en bodega

En ambas vendimias los datos sobre los parámetros visuales evaluados por los catadores mostraron un efecto claro de la microoxigenación sobre la cromaticidad de los vinos. De manera, que tras el periodo de aporte controlado de oxígeno y después de finalizar la fermentación maloláctica se observaron valores superiores de intensidad colorante y notas azul-violáceas en los vinos microoxigenados de las variedades Mencía (2002), Tinta de Toro (2003), Tempranillo (2002 y 2003) y Tinto Fino (2003). Además, la microoxigenación no acentuó la tonalidad o aparición de tonos teja, ni modificó los tonos granates en ninguno de los vinos tratados (Figuras 121, 122, 123, 124). Los catadores también detectaron en esta fase diferencias de intensidad colorante entre los vinos testigos y microoxigenados de las variedades Tinta del País (2002) y Tinta de Toro (2002). Sin embargo, en este caso los vinos microoxigenados presentaron valores inferiores de intensidad colorante y tonos azul-violetas, no modificándose los tonos teja y granates. Estos resultados están de acuerdo con los de la medida instrumental del color (apartado IV.1.4.3) que indicaba diferencias de color potencialmente detectables en todos los vinos de las dos vendimias después de finalizar la fermentación maloláctica y antes de la entrada en bodega.

Respecto a los parámetros gustativos, sólo varió de forma importante la tanicidad. En general, los vinos microoxigenados presentaron valores de taninos verdes inferiores a los vinos testigos tras la aplicación de la microoxigenación, excepto en los vinos de la variedad Mencía (2002) y Tinta de Toro (2003), siendo las diferencias muy marcadas en algunos casos (Tinta de Toro (2002) y

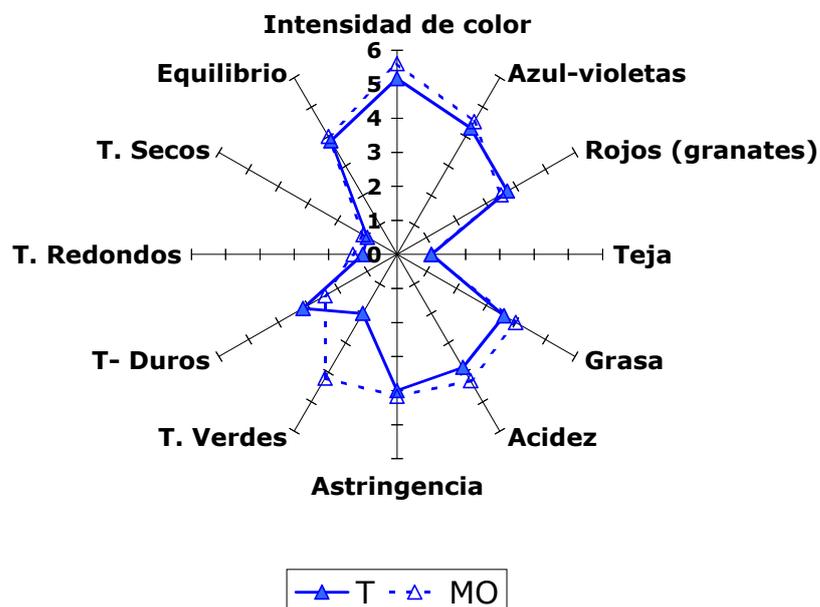
Tempranillo (2003)). Por otro lado, no se detectaron cambios significativos en taninos redondos y secos, que obtuvieron valoraciones mínimas, como también era de esperar considerando que son vinos jóvenes recién elaborados. Sin embargo, las diferencias detectadas por los catadores en cuanto a los diferentes tipos de tanino no se vieron reflejadas de manera importante sobre la astringencia, ya que en la mayoría de los vinos no se encontraron diferencias en las puntuaciones de este parámetro entre el vino testigo y microoxigenado, excepto en los vinos de Mencía, Tinta de Toro y Tempranillo del 2003, en los que los vinos microoxigenados presentaron una astringencia superior a su correspondiente testigo.

Debe tenerse en cuenta que lo que se persigue con la microoxigenación es la estructuración del vino para un adecuado envejecimiento posterior, lo fundamental es conseguir una buena carga de taninos duros que terminen de evolucionar redondeándose, posteriormente durante la crianza.

Por otro lado, las valoraciones de grasa y acidez no presentaron un patrón claro de comportamiento, variando las diferencias de unos vinos varietales a otros e incluso entre vendimias. En principio, estos resultados eran esperables, ya que la microoxigenación no incide directamente sobre las sustancias responsables de estas sensaciones.

Por tanto, los resultados de las catas demostraron claramente que la aplicación de oxígeno no dejó indiferente al vino, modificando notablemente la mayoría de sus características sensoriales. Las modificaciones fueron variables según vinos, pero en la mayoría de los casos existieron patrones comunes de evolución. Así, los resultados obtenidos indicaron una contribución notable de la microoxigenación al aumento de la intensidad colorante y de la estabilidad de color, así como de la estructuración del vino, modificando notablemente la carga tánica y justificando de esta manera las recomendaciones del uso de esta técnica.

Mencía 02



Mencía 03

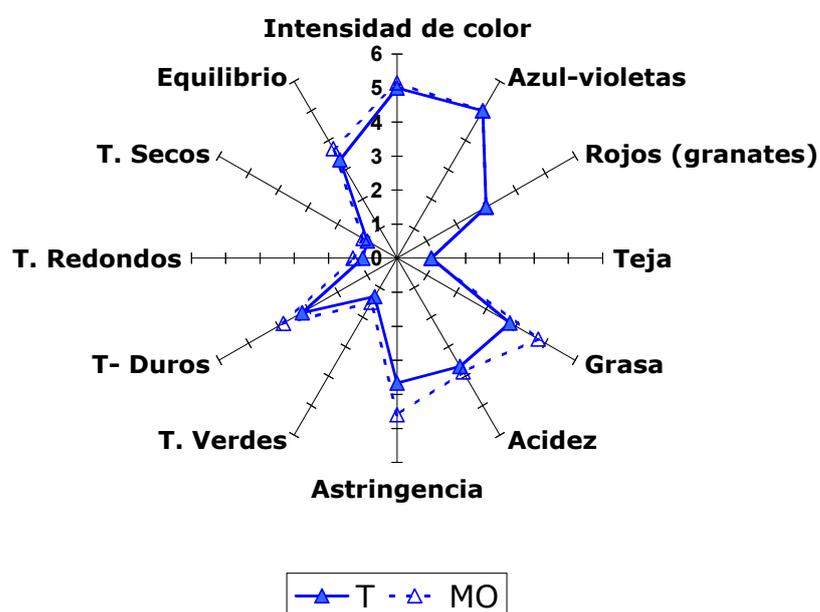
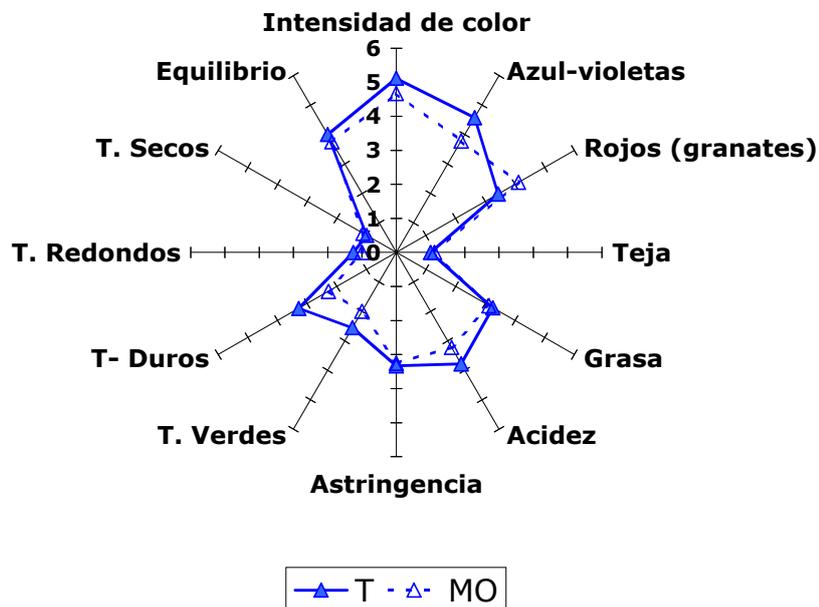


Figura 121. Perfil sensorial de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) elaborados con la variedad Mencía en las vendimias del 2002 y 2003 a la entrada en barrica.

Tinta del País 02



Tinta del País 03

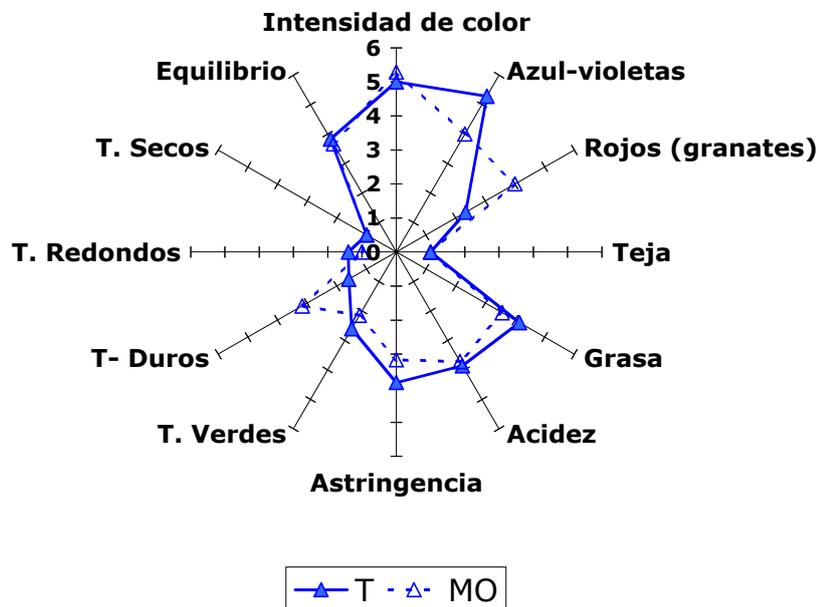
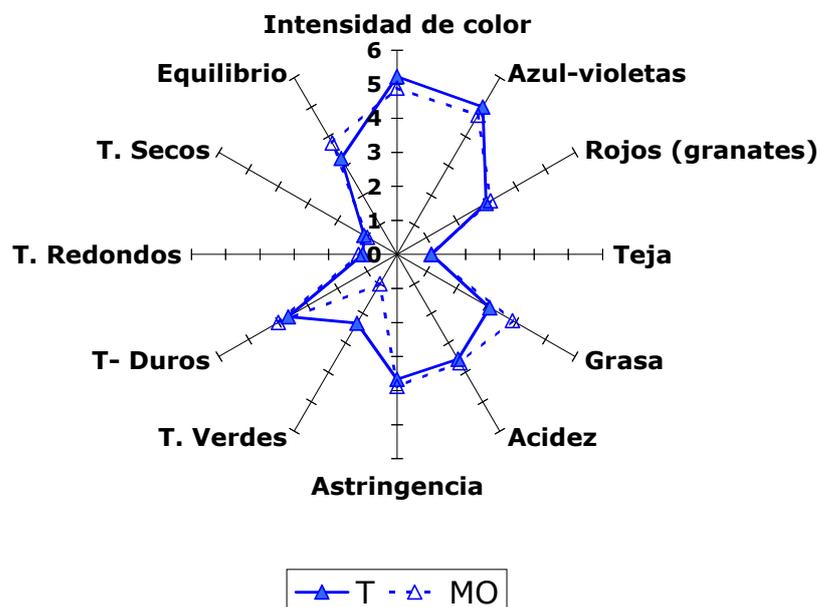


Figura 122. Perfil sensorial de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) elaborados con la variedad Tinta del País en las vendimias del 2002 y 2003 a la entrada en barrica.

Tinta de Toro 02



Tinta de Toro 03

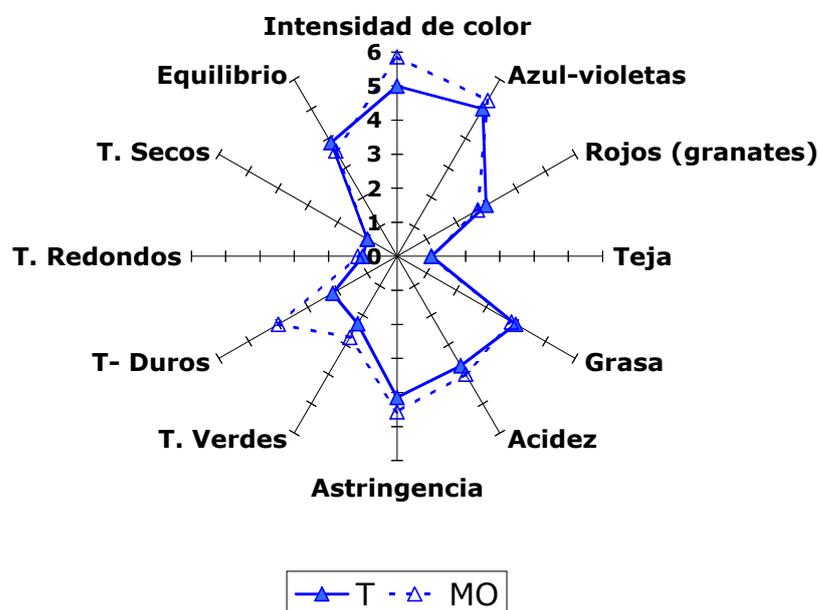
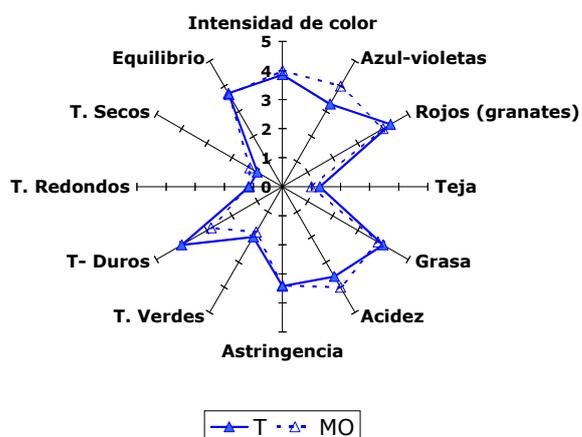
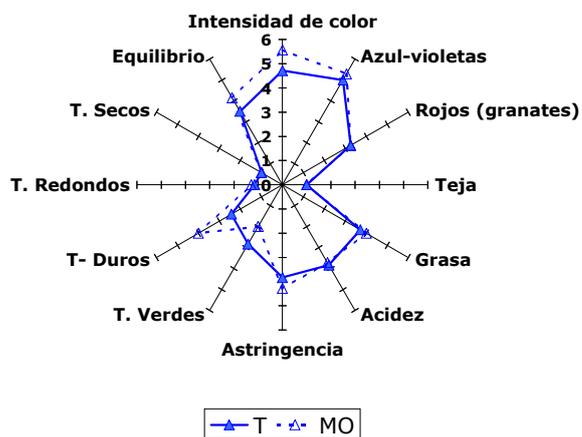


Figura 123. Perfil sensorial de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) elaborados con la variedad Tinta de Toro en las vendimias del 2002 y 2003 a la entrada en bodega.

Tempranillo 02



Tempranillo 03



Tinto Fino 03

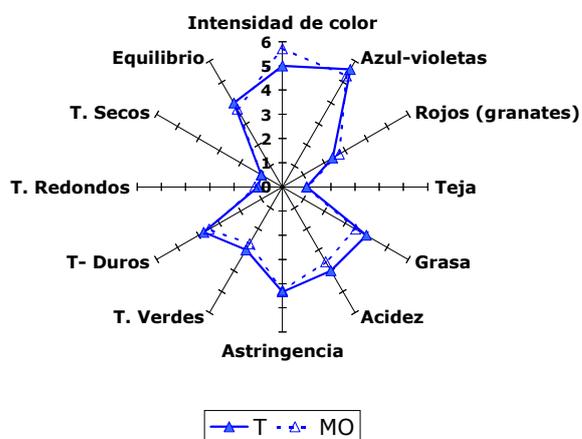


Figura 124. Perfil sensorial de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) elaborados con las variedades Tempranillo y Tinto Fino en las vendimias del 2002 y 2003 a la entrada en bodega.

IV.7.1.2.-Análisis sensorial a los 12 meses de envejecimiento en barrica

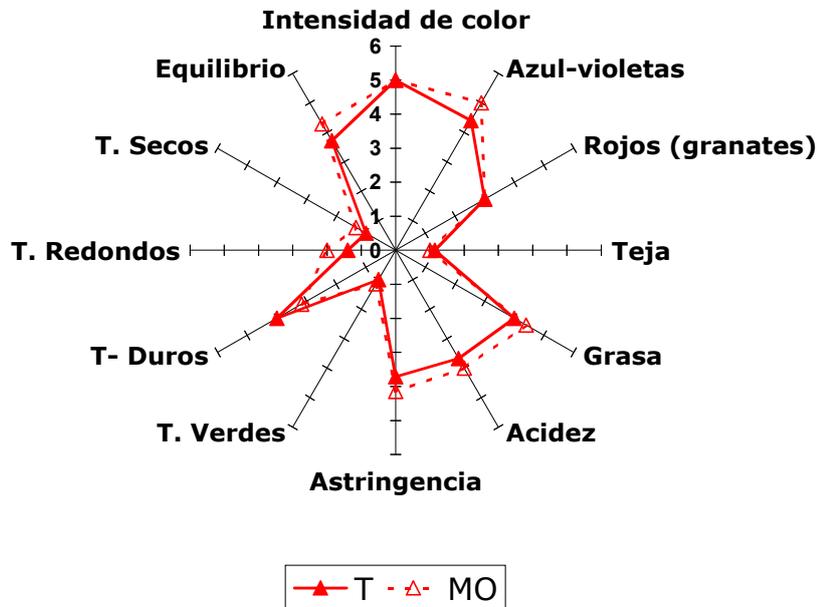
En general, tras doce meses de envejecimiento en barrica, no se detectaron diferencias importantes entre los vinos testigo y microoxigenado respecto a las propiedades cromáticas (Figuras 125, 126, 127, 128), y solamente el vino microoxigenado de la variedad Tinta del País de la vendimia del 2002 presentó valores superiores de intensidad de color que su correspondiente testigo (Figura 126), resultados que se correlacionan positivamente con los valores de ΔE^* superiores a tres unidades CIELab de este vino. Al respecto cabe señalar que los vinos de Mencía de la vendimia del 2002 y Tinto Fino de la del 2003, también presentaron valores de ΔE^* superiores a tres, y en estos casos los catadores no encontraron diferencias significativas de intensidad colorante.

Es importante señalar que los datos de cata no indican ningún grado de oxidación mayor para los vinos microoxigenados.

Respecto a la astringencia, las diferencias detectadas por los catadores entre los vinos testigos y microoxigenados de los vinos del 2003 antes del envejecimiento en barrica se redujeron durante la permanencia de éstos en barrica. En cuanto a la evolución de los taninos, tanto los vinos testigos como los microoxigenados a los doce meses en barrica obtuvieron valores inferiores de taninos verdes que los vinos antes de envejecer, este descenso fue más rápido en los vinos testigos, de manera que en este punto los vinos testigos y microoxigenados presentaron valores iguales de estos taninos. Este descenso de taninos verdes en los vinos testigos coincide con un aumento en general de los valores de taninos duros, presentando en la mayor parte de los casos los vinos testigos valores iguales o superiores a los vinos microoxigenados. Por lo tanto, tras el envejecimiento en barrica se observó un proceso de estructuración y pérdida de astringencia en los vinos testigos como era de esperar, puesto que el efecto oxidativo propio de la barrica con el tiempo terminó produciendo efectos similares a los conseguidos con la aplicación de la microoxigenación. Por el contrario, los vinos microoxigenados entraron en barrica ya estructurados, con pocos taninos verdes y cantidades importantes de taninos duros, y cabría esperar una transformación más rápida de estos taninos en taninos redondos. Sin embargo, las valoraciones de los catadores no indicaron este hecho, lo que podría deberse al largo periodo de envejecimiento en barrica analizado.

Por otro lado, la tendencia a formar taninos secos en los vinos testigos y microoxigenados fue pequeña, no encontrándose diferencias significativas entre ellos.

Mencía 02



Mencía 03

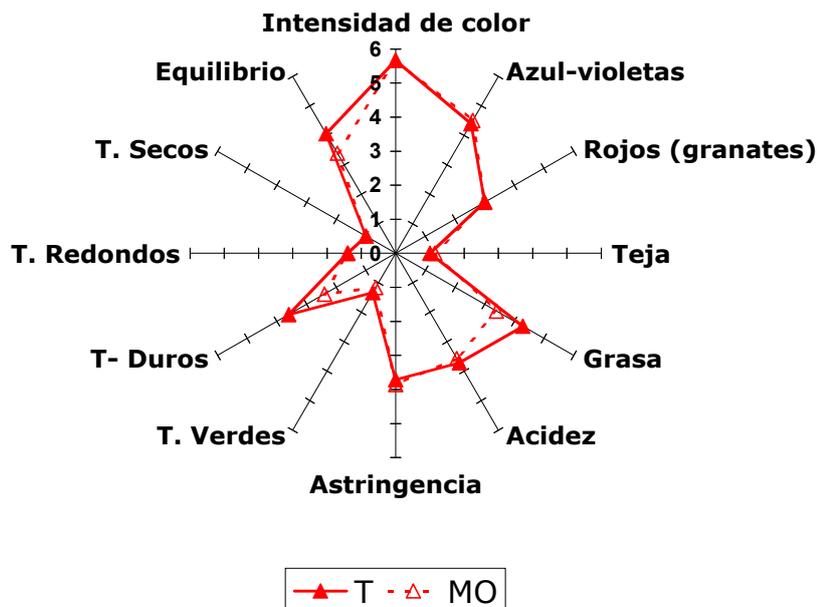
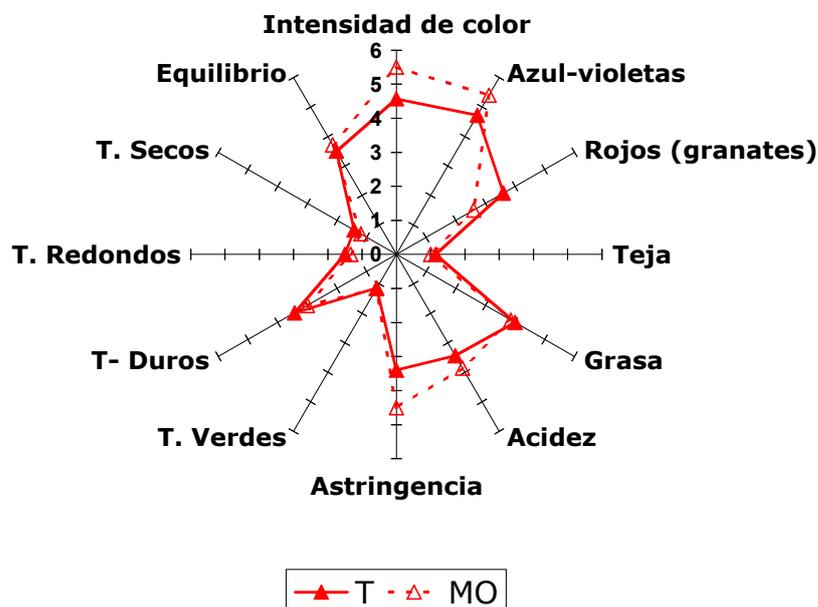


Figura 125. Perfil sensorial de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) elaborados con la variedad Mencía en las vendimias del 2002 y 2003 a los 12 meses de barrica.

Tinta del País 02



Tinta del País 03

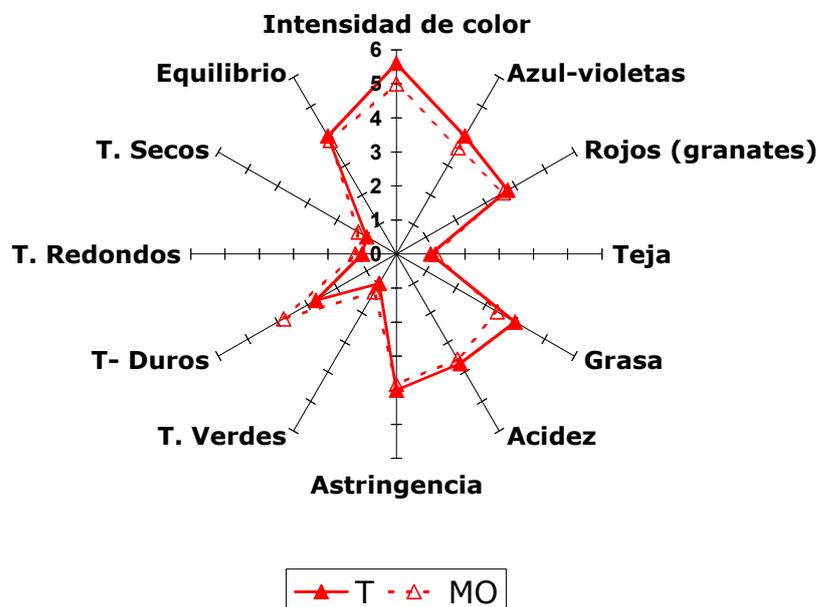
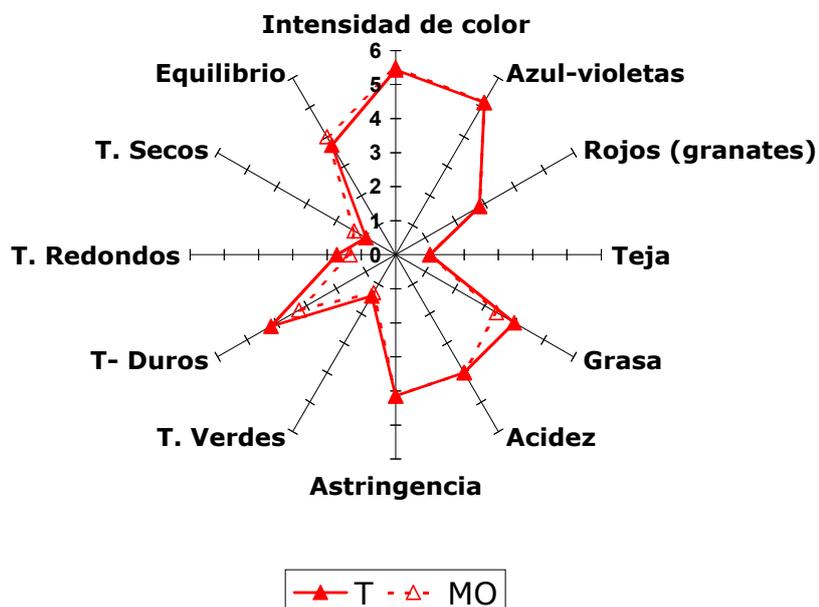


Figura 126. Perfil sensorial de los vinos testigos (T) y microoxygenados (MO) elaborados con la variedad Tinta del País en las vendimias del 2002 y 2003 a los 12 meses de bodega.

Tinta de Toro 02



Tinta de Toro 03

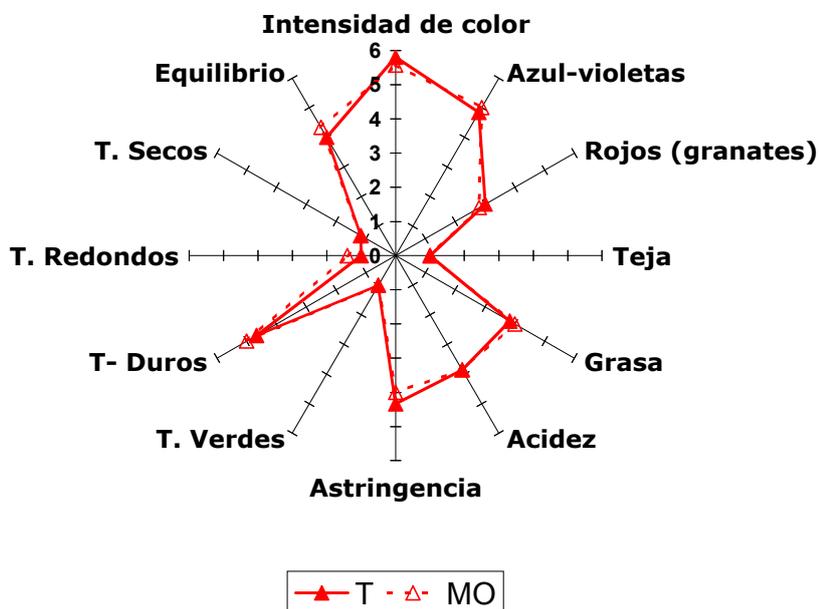
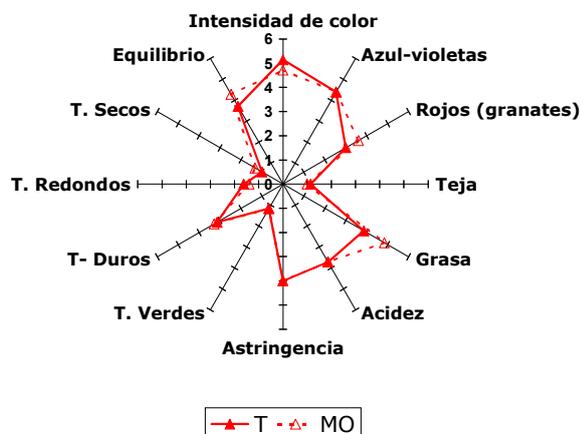
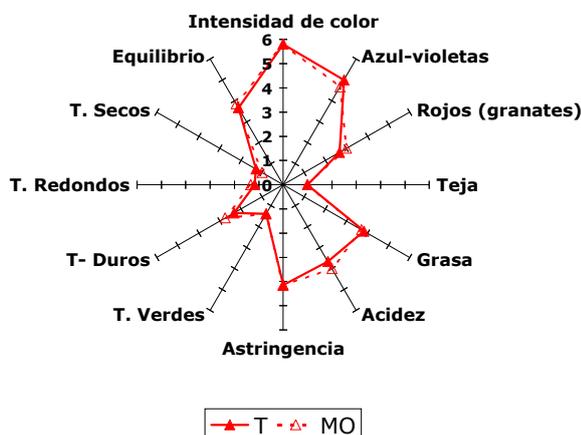


Figura 127. Perfil sensorial de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) elaborados con la variedad Tinta de Toro en las vendimias del 2002 y 2003 a los 12 meses de barrica.

Tempranillo 02



Tempranillo 03



Tinto Fino 03

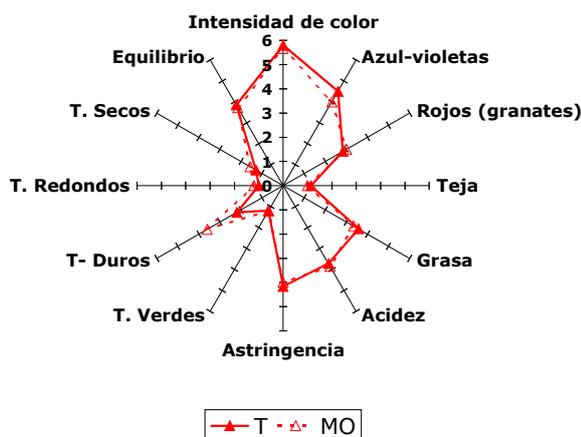


Figura 128. Perfil sensorial de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) elaborados con las variedades Tempranillo y Tinto Fino en las vendimias del 2002 y 2003 a los 12 meses de barrica.

Al igual que el resto de parámetros, las diferencias entre los vinos testigos y microoxigenados de acidez, grasa y equilibrio, disminuyeron durante la permanencia en barrica.

Todo lo descrito está en concordancia con los comentarios derivados del análisis multivariante descriptivo (análisis factorial), que también señala cómo las diferencias entre vinos microoxigenados y testigos desaparecen con la crianza.

Estos resultados parecen indicar que la aplicación de la microoxigenación no tiene mucho sentido en vinos que vayan a estar largos periodos de tiempo en barrica, con la salvedad de aquellos que sean muy tánicos inicialmente.

IV.7.2.-Análisis sensorial del vino Tinta de Toro envejecido en barricas de distinto origen geográfico

En general, al estudiar por separado los vinos testigos y microoxigenados envejecidos en robles de diferente origen geográfico, no se encontraron diferencias significativas en los valores de intensidad colorante entre los vinos testigos o microoxigenados de ninguna de las dos vendimias (Figuras 129 y 130). Sin embargo, sí se encontraron algunas diferencias en cuanto a los tonos azul-violetas y rojos (granates). Los catadores indicaron que el vino testigo (2002) envejecido en roble español tenía menos tonos azul-violetas y más tonos rojos (granates) que el resto de robles, lo que concuerda con los resultados mostrados por el análisis factorial (factor 1). Los vinos microoxigenados del 2002 mostraron las mismas diferencias aunque fueron menos marcadas.

Las valoraciones de los parámetros grasa y acidez no presentaron tampoco un comportamiento claro, variando las diferencias entre vinos tanto en los testigos como en los microoxigenados e incluso entre vendimias, como ocurrió en el análisis sensorial de los vinos elaborados con diferentes variedades (apartado IV.7.1).

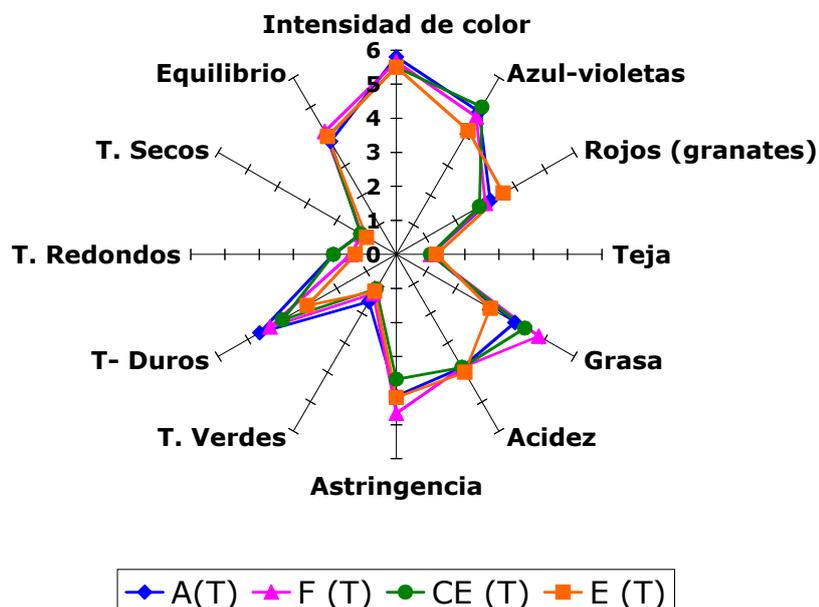
En cuanto a los parámetros correspondientes a la tanicidad, los catadores sí encontraron diferencias entre los vinos envejecidos en los distintos robles. Las diferencias más importantes se observaron en los valores de astringencia y taninos duros, pero al igual que ocurrió con otros parámetros estudiados no presentaron un claro efecto de las diferentes maderas utilizadas para el envejecimiento. Así, en la vendimia del 2002 el vino testigo en roble americano es

el que presentó mayor valor de taninos duros y el vino testigo en roble español el que menos, mientras, que en la vendimia del 2003 el vino testigo envejecido en roble americano es el que menor valor de taninos duros presentó y el resto de robles mostraron valores similares. En general, los vinos microoxigenados presentaron diferencias de tancidad cuantitativamente menores que las que presentaron los vinos testigos, hecho que puede ser atribuible a la estructuración previa a la crianza lograda con la microoxigenación.

El efecto del tipo de barrica sobre las diferencias entre vino testigo y microoxigenado fue bastante reducido, es decir la estructuración previa de los vinos no produjo grandes diferencias en la evolución del vino en cada tipo de barrica (Figuras 131, 132, 133, 134).

La interacción microoxigenación-madera sólo se detectó en algunos casos, tres de siete, sobre las valoraciones de los tonos granates, siendo éstas mas altas en los vinos microoxigenados del roble francés (2002), roble centroeuropeo (2003) y roble español (2003); en cuatro casos sobre la astringencia, dos de ellos a favor de los vinos testigos y otros dos de los microoxigenados; y en algún caso sobre los taninos duros o redondos, o sobre el equilibrio. Por tanto, en general los resultados del análisis sensorial concuerdan con los físico-químicos y no ponen de manifiesto ninguna incidencia importante de la microoxigenación previa sobre la evolución del vino en las barricas de distinto origen geográfico.

Vendimia 2002



Vendimia 2003

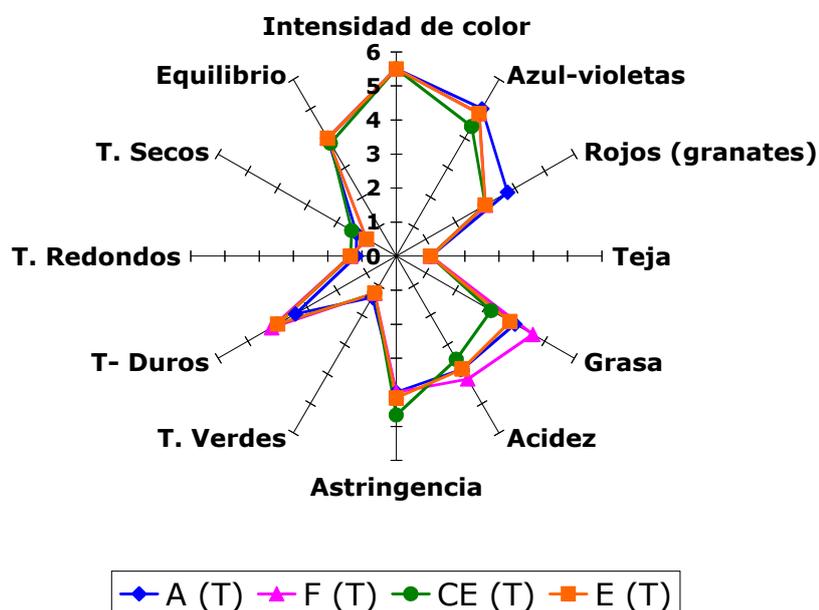
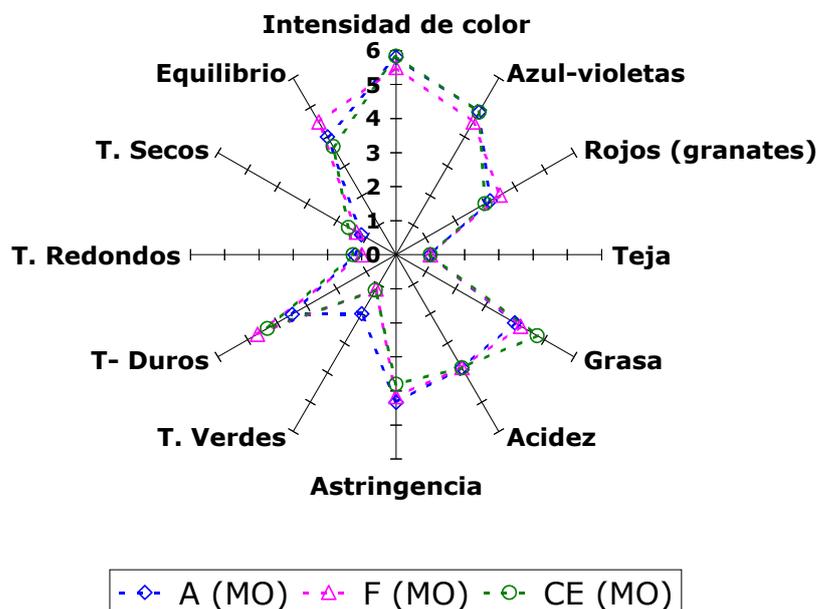


Figura 129. Perfil sensorial a los 12 meses de barrica de los vinos testigos (T) elaborados con la variedad Tinta de Toro y envejecidos en barricas de roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en las vendimias del 2002 y 2003.

Vendimia 2002



Vendimia 2003

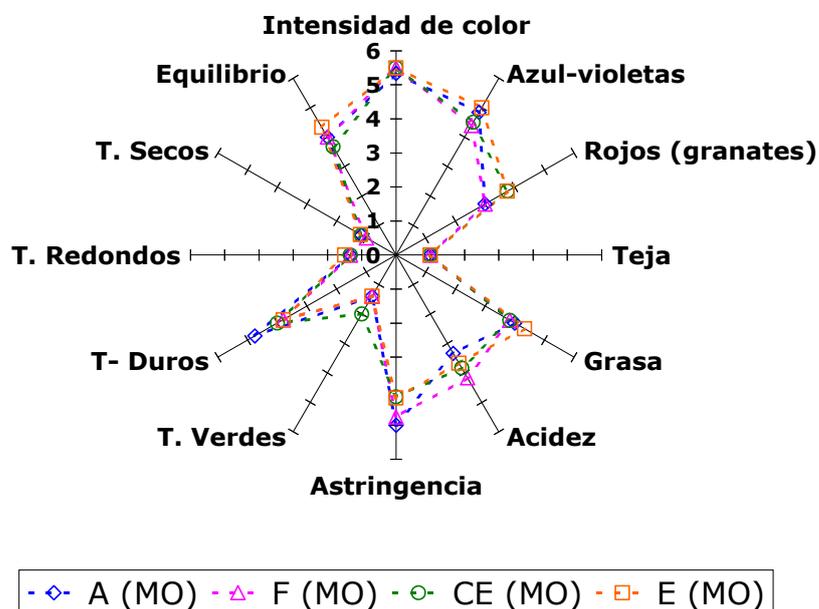
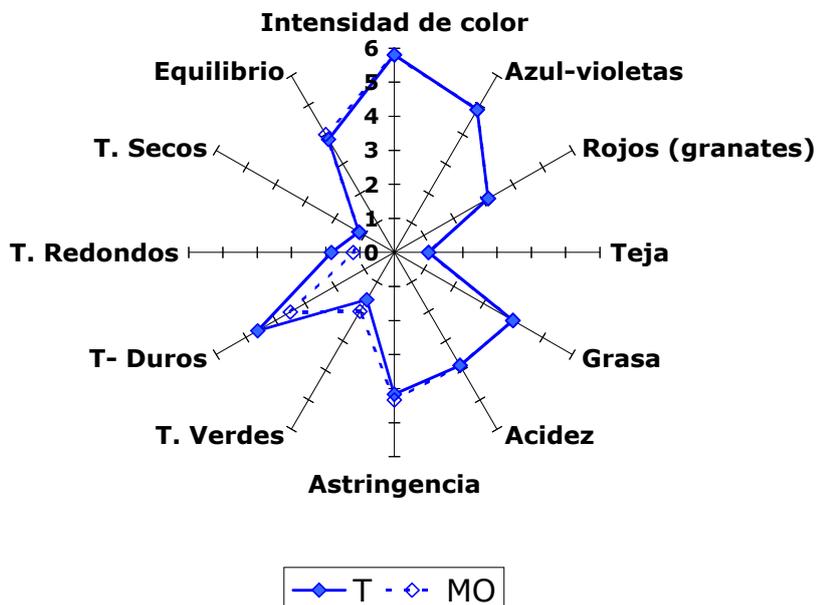


Figura 130. Perfil sensorial a los 12 meses de barrica de los vinos microoxigenados (MO) elaborados con la variedad Tinta de Toro y envejecidos en barricas de roble americano (A), francés (F), centroeuropeo (CE) y español (E) en las vendimias del 2002 y 2003.

Roble Americano 02



Roble Americano 03

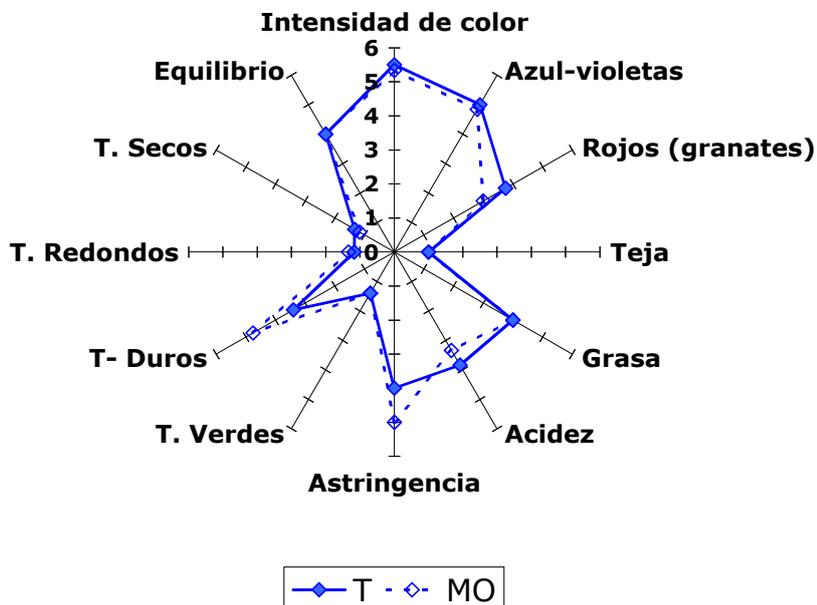
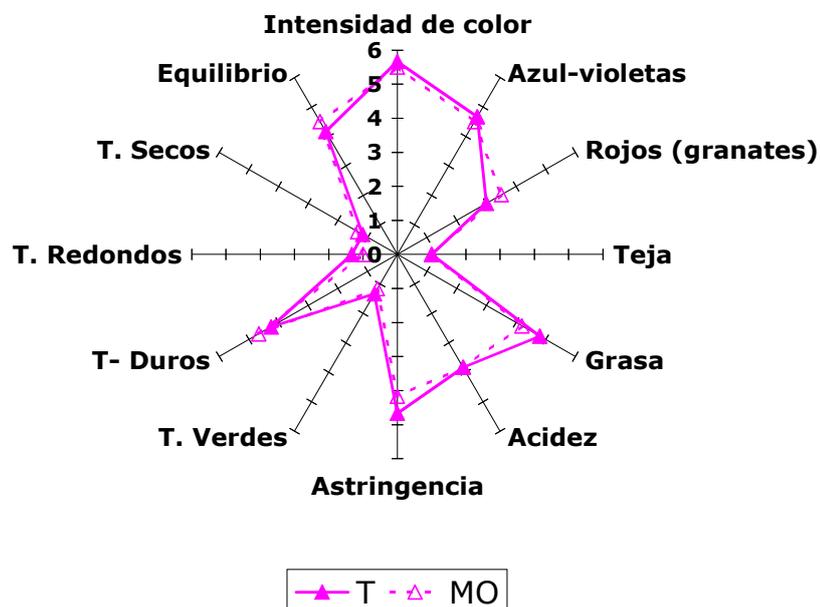


Figura 131. Perfil sensorial a los 12 meses de barrica de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) elaborados con la variedad Tinta de Toro y envejecidos en barricas de roble americano en las vendimias del 2002 y 2003.

Roble Francés 02



Roble Francés 03

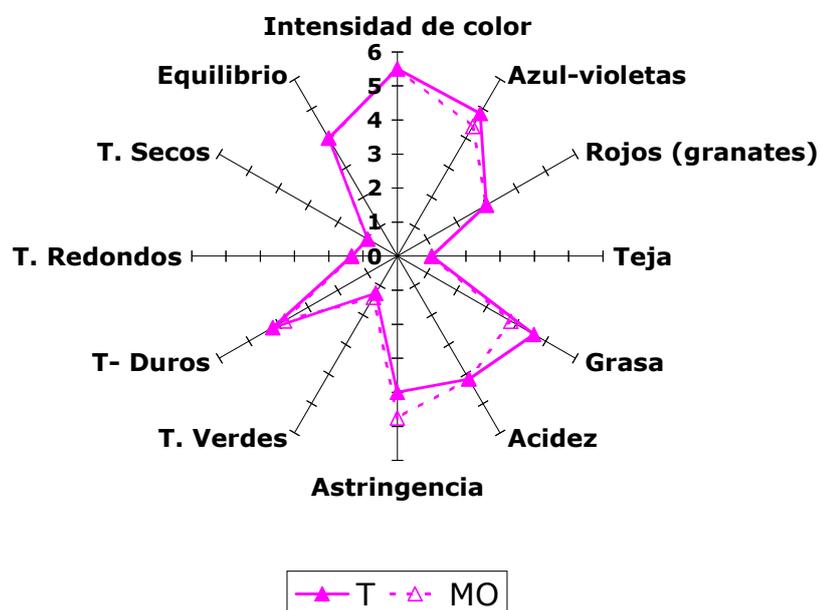
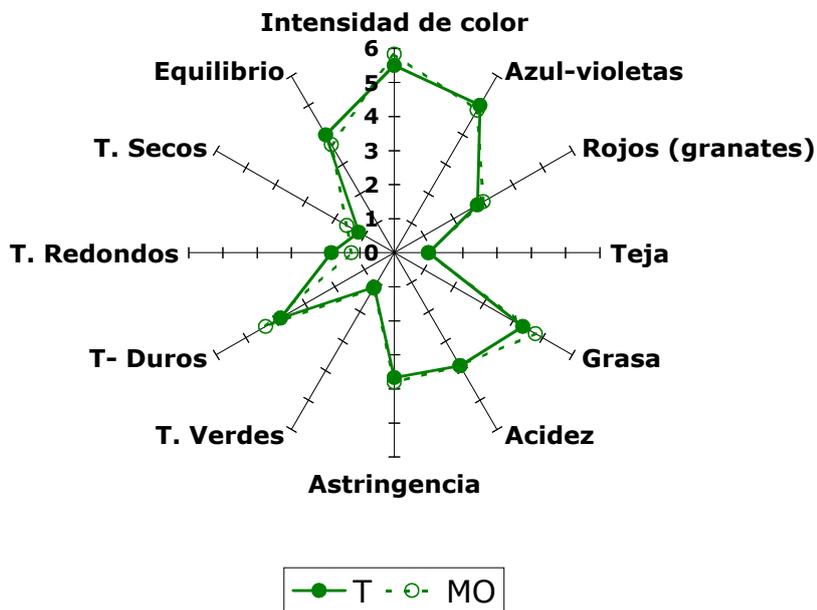


Figura 132. Perfil sensorial a los 12 meses de barrica de los vinos testigos (T) y microoxygenados (MO) elaborados con la variedad Tinta de Toro y envejecidos en barricas de roble francés en las vendimias del 2002 y 2003.

Roble Centroeuropeo 02



Roble Centroeuropeo 03

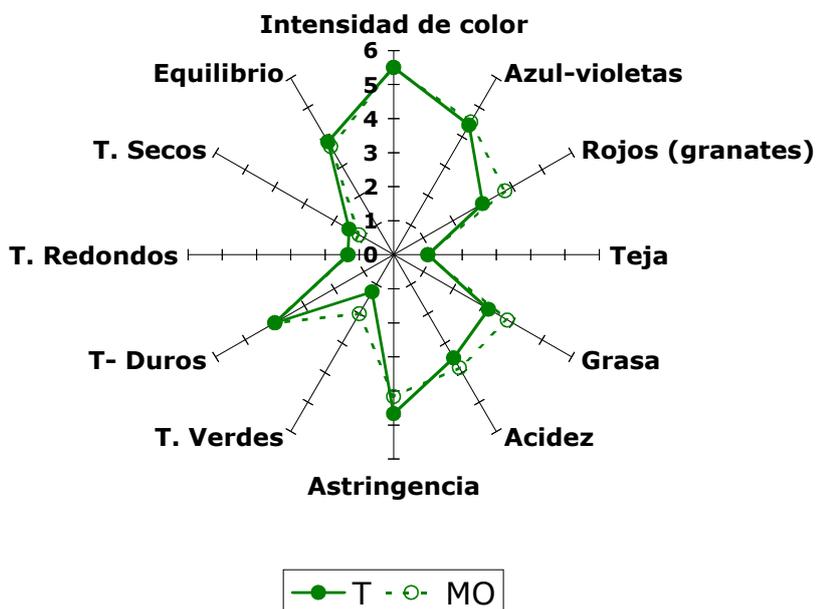
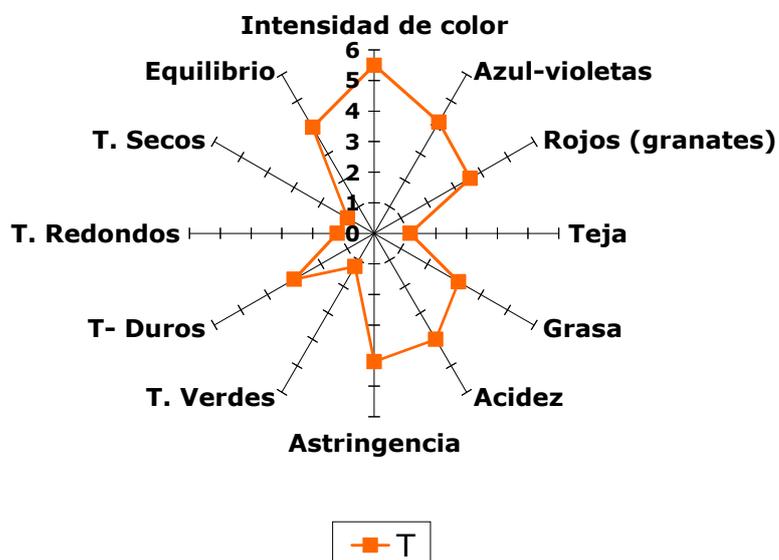


Figura 133. Perfil sensorial a los 12 meses de barrica de los vinos testigos (T) y microoxygenados (MO) elaborados con la variedad Tinta de Toro y envejecidos en barricas de roble centroeuropeo en las vendimias del 2002 y 2003.

Roble Español 02



Roble Español 03

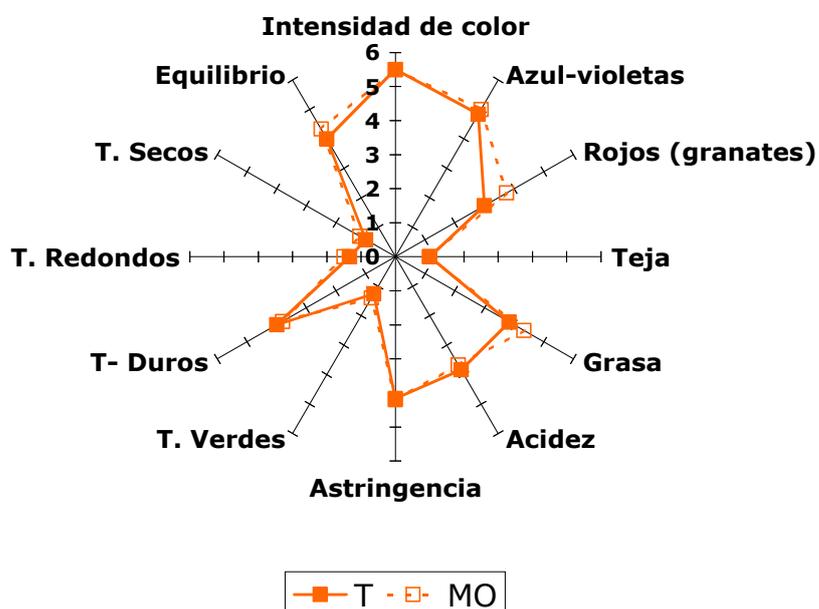


Figura 134. Perfil sensorial a los 12 meses de barrica de los vinos testigos (T) y microoxigenados (MO) elaborados con la variedad Tinta de Toro y envejecidos en barricas de roble español en las vendimias del 2002 y 2003.

V.-CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes alcanzadas en este trabajo son las que se indican a continuación:

Efecto de la microoxigenación

- 1.** Los parámetros enológicos clásicos de los vinos elaborados con distintas variedades de uva tinta no se ven modificados por el aporte de oxígeno durante el tratamiento de microoxigenación, ni después de la fermentación maloláctica, ni durante la crianza en barrica y posterior envejecimiento en botella.
- 2.** El tratamiento de microoxigenación no reduce de forma significativa la composición fenólica total de los vinos jóvenes y de crianza en barrica, ni de los envejecidos posteriormente en botella. Si bien, la concentración de antocianos totales y monoméricos fue menor en los vinos microoxigenados. Este hecho parece indicar que la microoxigenación favorece las reacciones de condensación y polimerización de los antocianos con las catequinas, proantocianidinas y otros compuestos del vino, como el ácido pirúvico y el acetaldehído. Conduciendo a la formación de antocianos poliméricos y nuevos derivados de los antocianos.
- 3.** La pérdida de antocianos y formación de nuevos pigmentos indica que el tratamiento de microoxigenación favorece la estabilización del color de los vinos, ya que los vinos microoxigenados mantienen valores de intensidad colorante y tonos azules superiores a los vinos testigos, sin mostrar valores de tonalidad más altos.
- 4.** El análisis sensorial corrobora el efecto positivo de la microoxigenación sobre el color y estructura del vino, manteniendo valores de intensidad de color y tonos violáceos más altos sin acentuar la tonalidad y reduciendo las notas de taninos verdes en los vinos jóvenes.
- 5.** Los efectos positivos de la microoxigenación son más importantes en los vinos jóvenes, para ir disminuyendo durante la crianza en barrica, llegando incluso a desaparecer tras largas crianzas o durante el envejecimiento en botella.
- 6.** Se detecta un efecto añada en la mayoría de los parámetros físico-químicos y sensoriales estudiados. Así mismo, en determinados parámetros también se observa un efecto varietal, siendo los vinos de Tinta de Toro los que se ven menos afectados por el tratamiento de microoxigenación, mientras que los vinos de la variedad Mencía son los que presentan las diferencias más acusadas entre

Conclusiones

los vinos testigos y microoxigenados. El resto de variedades estudiadas muestran un comportamiento similar.

7. El efecto de esta técnica depende cualitativa y cuantitativamente del tipo de vino sobre el que se aplica y se hace imprescindible adaptar las dosis, momento y ritmo de aplicación a cada uno de ellos.

Efecto del origen geográfico de la madera

1. Las diferencias de los vinos por efecto de la microoxigenación fueron similares independientemente del origen de la madera en que fueron envejecidos.

2. No se encuentran variaciones significativas en los parámetros enológicos clásicos en función del origen geográfico del roble usado en el envejecimiento del vino Tinta de Toro, tanto en los vinos testigos como en los vinos microoxigenados.

3. La influencia del origen geográfico del roble usado en el envejecimiento de los vinos fue independiente de que el vino fuese o no microoxigenado antes de la fermentación maloláctica.

4. Los vinos envejecidos en roble francés y centroeuropeo presentan características semejantes y diferentes al roble español y americano, que también se diferencian entre ellos.

5. Las variables estudiadas no permitieron diferenciar o clasificar los vinos en función del origen geográfico del roble en el que fueron envejecidos, debido a las pocas variaciones inducidas por efecto del tipo de roble sobre la composición fenólica y color de los vinos.

VI.-BIBLIOGRÁFIA

- Alcalde-Eon, C.; Escribano-Bailon, M.T.; Santos-Buelga, C. y Rivas-Gonzalo, J.C. (2004). **Separation of pyranoanthocyanins from red wine by column chromatography**. *Anal. Chim. Acta*, **513**, p. 305-318.
- Alcalde-Eon, C.; Escribano-Bailon, M.T.; Santos-Buelga, C. y Rivas-Gonzalo, J.C. (2006). **Changes in the detailed pigment composition of red wine during maturity and ageing - A comprehensive study**. *Anal. Chim. Acta*, **563**, p. 238-254.
- Allen, D.B. (1994). **Managing oxygen pickup during wine bottling and packaging**. *Austr. Grapegrower & Winemaker*, **372**, p. 30-31.
- Alonso, E.; Estrella, M.I. y Revilla, E. (1986). **HPLC separation of flavonol glycosides in wines**. *Chromatographia*, **22**, p. 268-270.
- Amati, A.; Arfelli, G.; Castellari, M. y Simoni, M. (2000). **Effetto dell'ossigenazione controllata sulla frazione fenolica dei vini rossi**. *Industrie delle Bevande*, **29**, p. 606-612.
- Andrades, M.S. y González-San José, M.L. (1995). **Influencia climática en la maduración de la uva: estudio de cultivares de la Rioja y de Madrid**. *Monográficos Zubia, ed. Instituto de Estudios Riojanos*, **7**, p. 79-102.
- Anocibar, A. (2005). **La micro-oxigenación en la elaboración de vinos**. *Rev. Guía de Oro de los Vinos de España*, **2**, p. 32-39.
- Asenstorfer, R.E.; Markides, A.J.; Iland, P.G. y Jones, G.P. (2003). **Formation of vitisin A during red wine vinification and maturation**. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **9**, p. 40-46.
- Atanasova, V.; Fulcrand, H.; Cheynier, V. y Moutounet, M. (2002). **Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making**. *Anal. Chim. Acta*, **458**, p. 15-27.
- Auw, J. M.; Blanco, V.; O'Keefe, S. F. y Sims, C. A. (1996). **Effect of processing on the phenolics and color of Cabernet Sauvignon, Chambourcin and Noble wines and juices**. *Am. J. Enol. Vitic.*, **47**, p. 279-286.
- Ayala, J.F.; Echávarri, J. y Negueruela, A. (2001). www.unizar.es

- Bakker, J. y Timberlake, C.F. (1997). **Isolation, identification and characterization of new color-stable anthocyanins occurring in some red wines.** *J. Agric. Food Chem.*, **45**, p. 35-43.
- Bakker, J.; Picinelli, A. y Bridle, P. (1993). **Model wine solutions: colour and composition changes during ageing.** *Vitis*, **32**, p. 111-118.
- Baranowski, E.S. y Nagel, C.W. (1983). **Kinetics of malvidin-3-glucoside condensation in wine model systems.** *J. Food Sci.*, **48**, p. 419-429.
- Barbe, J.C. y Bertrand, A. (1996). **Dosage de composés volatils issus du bois de chêne. Application à l'élevage de vins en fûts.** *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, **2**, p. 77-82.
- Bautista, A.B. (2005). **Técnicas enológicas para la obtención de vinos de Monastrell de alto contenido polifenólico.** *Tesis Doctoral. Universidad de Murcia.*
- Berta, P.; Spertino, M. y Vallini, E. (1999). **Ossigeno e imbottigliamento: determinazioni sperimentali del tenore di ossigeno nei vini e tecnologie di riempimento.** *Industrie delle Bevande*, **163**, p. 481-490.
- Blouin, J. (1966). **Contribution à l'étude des combinaisons de l'anhydride sulfureux dans les moûts et les vins.** *Ann. Technol. Agr.*, **25**, p. 223-287.
- Bosso, A.; Guaita, M.; Vaudano, E. y Di Stefano, R. (2000). **Influenza dell'ossigeno sull'evoluzione dei composti fenolici durante la conservazione dei vini rossi.** *Industrie delle Bevande*, **29**, p. 630-640.
- Boulton, R. (2001). **The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wine: a critical review.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **52**, p. 67-87.
- Boulton, R.B.; Singleton, V.L.; Bisson, L.F. y Kunkee, R.E. (1996). **Principles and practices of winemaking.** *Chapman & Hall, New York*, p. 448-473.
- Brouillard, R. (1982). **Chemical structure of anthocyanins.** *En Anthocyanins as Food Colors*, Markakis, P., Ed.; Academic Press, New York, p. 1-38.
- Brouillard, R. y Dangles, O. (1994). **Anthocyanin molecular interactions: the first step in the formation of new pigments during wine aging?.** *Food Chem.*, **51**, p. 365-371.

- Brouillard, R.; Mazza, G.; Saad, Z.; Albrecht-Gary, A.M. y Cheminat, A. (1989). **The copigmentation reactions of anthocyanins: a microprobe for the structural study of aqueous solutions.** *J. Amer. Chem. Soc.*, **111**, p. 2604-2626.
- Brouillard, R.; Wigand, M.C.; Dangles, O. y Cheminat, A. (1991). **pH and solvent effects on the copigmentation reaction of malvin with polyphenols, purine and pyrimidine derivatives.** *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, p. 1235-1241.
- Burroughs, L.F. y Sparks, A.H. (1973). **Sulphite-binding power of wines and ciders I. Equilibrium constants for the dissociation of carbonyl bisulphite compounds.** *J. Sci. Food Agric.*, **24**, p. 187-198.
- C.I.E. (1986). **Colorimetry, 2nd ed.** *Publicación de la Commission Internationale de L'Eclairage. No. 15.2, Viena.*
- Cabanillas, P.; Canals, J.M.; Rozès, N.; Arola, L. y Zamora, F. (2001). **Influencia de la microoxigenación en el color y las características organolépticas de los vinos tintos.** *Tecnología del Vino*, p. 51-55. www.alcion.es
- Cacho, J.F. (2003). **El vino, su composición y nuestros sentidos.** Discurso de ingreso en la Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza.
- Cacho, J.F.; Castells, J. E.; Esteban, A.; Laguna, B y Sagristá, N. (1995). **Iron, copper, and manganese influence on wine oxidation.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **46**, p. 380-384.
- Cadahía, E. (2001). **Panorama de los robles utilizados en la fabricación de barricas. Experiencias realizadas con los robles de Álava.** *Jornadas Técnicas sobre "Madera de roble"*. Centro Temático del Vino Villa Lucía. Laguardia (Álava).
- Cadahía, E.; Muñoz, L.; Fernández de Simón, B. y García-Vallejo, M.C. (2001a). **Changes in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French and American oak during natural seasoning and toasting.** *J. Agric. Food Chem.*, **49**, p. 1790-1798.

- Cadahía, E.; Varea, S.; Muñoz, L.; Fernández de Simón, B. y García-Vallejo, M.C. (2001b). **Evolution of ellagitannins in Spanish, French and American oak during natural seasoning and toasting.** *J. Agric. Food Chem.*, **49**, p. 3677-3684.
- Cadahía, E.; Fernández de Simón, B. y Galocha, J. (2003). **Volatile compounds in Spanish, French and American oak after natural seasoning and toasting.** *J. Agric. Food Chem.*, **51**, p. 5923-5932.
- Cano López, M.; Fuentes Peralta, S.; Pardo Minguez, F.; López Roca, J.M. y Gómez Plaza, E. (2005). **Efectos de la microoxigenación en vino tinto.** *Enólogos*, **34**, p. 46-50.
- Cano López, M.; Pardo Minguez, F.; López Roca, J.M. y Gómez Plaza, E. (2006). **Effect of microoxygenation on anthocyanin and derived pigment content and chromatic characteristics of red wines.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **57**, p. 325-331.
- Cano López, M.; Pardo Minguez, F.; López Roca, J.M. y Gómez Plaza, E. (2007). **Chromatic characteristics and anthocyanin profile of a micro-oxygenated red wine after oak or bottle maturation.** *Eur. Food Res. Technol.*, **225**, p. 127-132.
- Capdeboscq, V.; Leske, P. y Bruer, N. (1994). **An evaluation of some winemaking characteristics of commercial pectic enzyme preparations.** *Austr. Grapegrower and Winemaker*, **366**, p. 146-150.
- Castel, C.; Morand, A.; Pujol, G.; Peyron, D. y Naudin, R. (2001). **Influence de la micro-oxygénation sur la composition phénolique et les caractères sensoriels des vins rouges.** *Industrie delle Bevande*, **30**, p. 271-276.
- Castellari, M.; Arfelli, G.; Riponi, C. y Amati, A. (1998). **Evolution of phenolic compounds in red winemaking as affected by must oxygenation.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **49**, p 91-94.
- Castellari, M.; Matricardi, L.; Arfelli, G.; Galassi, S. y Amati, A. (2000). **Level of single bioactive phenolics in red wine as a function of the oxygen supplied during storage.** *Food Chem.*, **69**, p. 61-67.

- Castellari, M.; Simonato, B.; Torielli, G.B.; Spinelli, P. y Ferrarini, R. (2004). **Effects of different enological treatments on dissolved oxygen in wines.** *Ital. J. Food Sci.*, **3**, p. 387-397.
- Celayeta, G. y Suberviola, J. (2003). **Microoxigenación en barrica de roble de vinos tintos de calidad.** *XVIII Reunión del Grupo de Trabajo de Experimentación en Viticultura y Enología (Villafranca del Penedes)*, p. 83-91.
- Chatonnet, P. y Boidron, J.N. (1989). **Incidence du traitement thermique du bois de chêne sur sa composition chimique. 1^{er} Partie: Définition des paramètres thermiques de la chauffe fûts en tonnellerie.** *Conn. Vigne Vin*, **23**, p. 77-87.
- Chatonnet, P.; Boidron, J.N. y Pons, M. (1990). **Élevage des vins rouges en fût de chêne: evolution de certains composés volatils et de leur impact aromatique.** *Sciences de Aliments*, **10**, p. 565-587.
- Chatonnet, P.; Boidron, J.N. y Dubourdieu, D. (1994). **Nature et evolution de la microflore du bois de chêne au cours de son séchage et de son vieillissement a l'air libre.** *J. Intern. Sci. Vigne Vin*, **28**, p. 185-201.
- Cheminat, A. y Brouillard, R. (1986) **PMR investigation of 3-O-(β -Dglucosyl)-malvidin. Structural transformations in aqueous solutions.** *Tetrahedron Lett.*, **27**, p. 4457-4460.
- Cheyrier, V. (2001). **Grape polyphenols and their reactions in wine.** *Polyphénols Actualités*, **21**.
- Cheyrier, V. y Da Silva, R. (1991). **Oxidation of grape procyanidins in model solutions containing trans-caffeoyltartaric acid and polyphenol oxidase.** *J. Agric. Food Chem.*, **39**, p. 1047-1049.
- Cheyrier, V. y Fulcrand, H. (2003). **Oxidación de los polifenoles en los mostos y los vinos.** *Enología: Fundamentos Científicos y Tecnológicos*, Flanzy, C. Ed.; Ediciones Mundi-Prensa, 2ed. Madrid, p. 369-376.
- Cheyrier, V.; Moutounet, M. y Sarni-Manchado, P. (2003). **Los compuestos fenólicos.** *Enología: Fundamentos Científicos y Tecnológicos*, Flanzy, C. Ed.; Ediciones Mundi-Prensa, 2ed. Madrid, p. 114-136.

- Cheynier, V.; Remy, S. y Fulcrand, H. (2000). **Mechanisms of anthocyanin and tannin changes during winemaking and aging.** En: *The ASEV 50th Anniversary Annual Meeting, Rautz, J. (Ed.), ASEV, Davis, CA*, p. 337-344.
- Clark, W.M. (1960). **Oxidation-reduction potentials of organic systems.** *Williams and Wilkins, Baltimore*, p. 470.
- Cravero, M. C. y Di Stefano, R. (1990). **I composti fenolici l'origine varietale delle uve.** *Rivista de Viticoltura y Enologia*, **1**, p. 33-44.
- Czochanska, Z.; Foo, L.Y.; Newman, R.H. y Porter, L.J. (1979a). **Polymeric proanthocyanidins. Stereochemistry, structural units, and molecular weight.** *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, p. 2278-2286.
- Czochanska, Z.; Foo, L.Y. y Porter, L.J. (1979b). **Composition changes in lower molecular weight flavans during grape maturation.** *Phytochem.*, **18**, p. 1819-1822.
- Dangles, O.; Fargeix, G. y Dufor, C. (2000). **Antioxidant properties of anthocyanins and tannins: A mechanistic investigation with catechin and the 3',4',7-trihydroxyflavylium ion.** *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2000**, p. 1653-1663.
- Danilewicz, J.C. (2003). **Review of reaction mechanisms of oxygen and proposed intermediate reduction products in wine: central role of iron and copper.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **54**, p. 73-85.
- Darias-Martín, J.; Carrillo, M.; Díaz, E. y Boulton, R.B. (2001). **Enhancement of red wine colour by pre-fermentation addition of copigments.** *Food Chem.*, **73**, p. 217-220.
- Darias-Martín, J.; Martín-Luis, B.; Carrillo-López, M.; Lamuela-Raventós, R.; Díaz-Romero, C. y Boulton, R. (2002). **Effect of caffeic acid on the color of red wine.** *J. Agric. Food Chem.*, **50**, p. 2062-2067.
- Del Alamo, M.; Bernal, J.L. y Gómez-Cordovés, C. (2000). **Behaviour of monosaccharides and phenolic compounds and color in red wines aged in used oak barrels and in bottle.** *J. Agric. Food Chem.*, **48**, p. 4613-4618.
- Del Alamo, M.; De Castro, I.R.; Casado, L.; Nevares, I. y Cárcel, L.M. (2002). **Influencia del tipo de barrica en el envejecimiento del vino tinto D.O.**

- Cigales. Compuestos fenólicos y color.** *Vitic. Enol. Profesional*, **82**, p. 41-48.
- Di Stefano, R. y González-Sanjosé, M.L. (1991). **Evoluzione dei flavani e degli antociani in soluzione modello e in mosto.** *Rev. Vitic. Enol.*, **XLIV**, p. 53-69.
- Dimitrić Marković, J.M.; Petranović, N.A. y Baranac, J.M. (2000). **A spectrophotometric study of the copigmentation of malvin with caffeic and ferulic acids.** *J. Agric. Food Chem.*, **48**, p. 5530-5536.
- Du Toit, W.J. Pretorius, I.S. y Lonvaud-Funel, A. (2005). **The effect of sulphur dioxide and oxygen on the viability and culturability of a strain of Acetobacter pasteurianus and a strain of Brettanomyces bruxellensis isolated from wine.** *J. Appl. Microbiol.*, **98**, p. 862-871.
- Dubourdieu, D. (1992). **Vinification des vins blancs secs en barriques. En "Le bois et la qualité des vins et des eaux-de-vie".** *J. Inter. Sci. Vigne Vin*, p. 137-143.
- Eiro, M. y Heinonen, M. (2002). **Anthocyanin color behavior and stability during storage: effect of intermolecular copigmentation.** *J. Agric. Food Chem.*, **50**, p. 7461-7466.
- Escribano-Bailón, T.; Dangles, O. y Brouillard, R. (1996). **Coupling reactions between flavylum ions and catechin.** *Phytochem.*, **41**, p. 1583-1592.
- Escudier, J.L. (2002a). **Una valoración suplementaria de la uva mejorando las extracciones: La flash-Détente (1ª parte).** *Vinidea.net- Wine Internet Technical Journal*, **1**, p. 1-6.
- Escudier, J.L. (2002b). **Vinificación en tinto, "Flash-Détente" (2ª parte).** *Vinidea.net- Wine Internet Technical Journal*, **2**, p. 1-8.
- Es-Safi, N.E; Fulcrand, H.; Cheynier, V. y Moutounet, M. (1999). **Studies on the acetaldehyde-induced condensation of (-)-epicatechin and malvidin 3-O-glucoside in a model solution system.** *J. Agric. Food Chem.*, **47**, p. 2096-2102.

- Es-Safi, N.E.; Cheynier, V. y Moutounet, M. (2003). **Effect of copper on oxidation of (+)-catechin in a model solution system.** *Int. J. Food Sci. Tech.*, **38**, p. 153-163.
- Esteruelas, E.; Muñoz, A.M.; Cadahía, E. y Fernández de Simón, B. (2007). **Evolución de elagitaninos y polifenoles de bajo peso molecular en madera de robles americanos y europeos de distinta procedencia.** Informe Técnico, IV Encuentro Enológico: Crianza en barricas y otras alternativas, p. 27-33.
- Felix, R. y Villettaz, J. (1983). **Wine. In: Industrial Enzymology: The Application of Enzymes in Industry.** Godfrey, T. y Reichelt, J. (Eds.), *The Nature Press, New York*, p. 410-421.
- Fernández de Simón, B.; Cadahía, E.; Conde, E. y García-Vallejo, M.C. (1996). **Low molecular weight phenolic compounds in Spanish oak woods.** *J. Agric. Food Chem.*, **44**, p. 1507-1511.
- Fernández de Simón, B.; Cadahía, E.; Conde, E. y García-Vallejo, M.C. (1999a). **Ellagitannins in woods of Spanish, French and American oak.** *Holzforschung*, **53**, p. 147-150.
- Fernández de Simón, B.; Cadahía, E.; Conde, E. y García-Vallejo, M.C. (1999b). **Evolution of phenolic compounds in Spanish oak wood during natural seasoning. First results.** *J. Agric. Food Chem.*, **47**, p. 1687-1694.
- Fernández de Simón, B.; Hernández, T.; Cadahía, E.; Dueñas, M. y Estrella, I. (2003). **Phenolic compounds in a Spanish red wine aged in barrels made of Spanish, French and American oak Wood.** *Eur. Food Res. Technol.*, **216**, p. 150-156.
- Fernández-Golfín, J.I. y Cadahía, E. (1999). **Características físicas y químicas de la madera de roble en la fabricación de barricas. La barrica como factor de calidad en la crianza de los vinos tintos.** Logroño: Ed. Gobierno de la Rioja. Congresos y Jornadas, **3**, p. 13-66.
- Ferrarini, R. y D`Andrea E. (2001). **Risultati delle misure dell`ossigeno durante la conservazione de il condizionamento dei vini.** *Industrie delle Bevande*, **173**, p. 259-261.

- Ferrarini, R.; Girardi, F.; De Conti, D. y Castellari, M. (2001). **Esperienze di applicazione della microossigenazione come tecnica d'affinamento del vino.** *Industrie delle Bevande*, **30**, p. 116-122.
- Feuillat, F. (1996). **Contribution a l'étude des phenomenes d'échanges bois/vin/atmosphere a l'aide d'un "fut" modele.** *Tesis Doctoral, l'Engref*, p. 396.
- Feuillat, M. (1982). **L'élevage des vins de Bourgogne en fûts de chêne.** *Rev. Fr. Oenol.*, **88bis**, p. 17-29.
- Fischer, U. y Strasser, M. (1999). **Tannin management. I. Body, fullness and firmness.** *Deutsche-Weinmagazin*, **18**, p. 36-39.
- Fornairon, C.; Mazauric, J.P.; Salmon, J.M. y Moutounet, M. (1999). **Observations sur la consommation de l'oxygène pendant l'élevage des vins sur lies.** *J. Int. Vigne Vin*, **33**, 79-86.
- Francia-Aricha, E.M.; Guerra, M.T.; Rivas-Gonzalo, J.C. y Santos-Buelga, C. (1997). **New anthocyanin pigments formed alter condensation with flavanols.** *J. Agric. Food Chem.*, **45**, p. 2262-2266.
- Fulcrand, H.; Doco, T.; Es-Safi, N.E.; Cheynier, V. y Moutounet, M. (1996). **Study of the acetaldehyde induced polymerisation of flavan-3-ols by liquid chromatography-ion spray mass spectrometry.** *J. Chrom. A*, **752**, p. 85-91.
- Fulcrand, H.; Cheynier, V.; Oszmianski, J. y Moutounet, M. (1997). **An oxidized tartaric acid residue as a new bridge potentially competing with acetaldehyde in flavan-3-ol condensation.** *Phytochem.*, **46**, 223-227.
- Fulcrand, H.; Benabdeljalil, C.; Rigaud, J.; Cheynier, V. y Moutounet, M. (1998). **A new class of wine pigments generated by reaction between piruvic acid and grape anthocyanins.** *Phytochem.*, **47**, p. 1401-1407.
- Fulcrand, H.; Dueñas, M.; Salas, E. y Cheynier, V. (2006). **Phenolic reactions during winemaking and aging.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **57**, p. 289-297.
- Furtado, P.; Figueredo, P.; Chaves, H. y Pina, F. (1993). **Phytochemical and termal degradation of anthocyanidins.** *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, **75**, p. 113-118.

- Galvin, C. (1993). **Étude de certaines reactions de degradation des anthocyanes et de leur condensation avec les flavanols; consequences sur la couleur des vins.** Tesis doctoral. Universidad de Burdeos II.
- García-Beneytez, E.; Revilla, E. y Cabello, F. (2002). **Anthocyanin pattern of several red grape cultivars and wines made from them.** *Eur. Food Res. Technol.*, **215**, p. 32-37.
- García-Viguera, C. y Bridle, P. (1995). **Análisis of non-coloured phenolic compounds in red wines. A comparison of high-performance liquid chromatography and capillary zone electrophoresis.** *Food Chem.*, **4**, p. 349-352.
- Gerland, C. (2005). **Optimización de la micro-oxigenación gracias a la lisozima.** *Infowine.com, Revista Internet de Viticultura y Enología*, **10**, p. 1-5
- Gil-Muñoz, R.; Gómez-Plaza, E.; Martínez, A. y López-Roca, J. M. (1999). **Evolution of phenolic compounds during wine fermentation and post-fermentation: influence of grape temperature.** *J. Food Comp. Anal.*, **12**, p. 259-272.
- Glories, Y. (1984). **La couleur des vins rouges. 2ème partie: mesure, origine et interprétation.** *Conn. Vigne Vin*, **18**, p. 253-271.
- Glories, Y. (1987). **Les phénomènes oxydatifs liés à la conservation sous bois.** En: Le bois et la qualité des vins et des eaux de vie. *Conn. Vigne Vin*, número especial, p. 91-92
- Glories, Y. (1999). **Substances responsible for astringency, bitterness and wine colour.** *J. Intern. Sci. Vigne Vin.*, **33**, p. 107-110.
- Gómez-Cordovés, C.; González-Sanjosé, M.L.; Junquera, B. y Estrella, I. (1995). **Correlation between flavonoids and color in red wines aged in wood.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **46**, p. 295-298.
- Gómez-Miguel, V. y González-Sanjosé, M.L. (2005). **Influencia del clima y del suelo en la calidad de la uva.** *Tecnología del vino*, **27**, p.25-33.
- Gómez-Plaza, E.; Gil-Muñoz, R.; López-Roca, J. M.; Martínez-Cutillas, A. y Fernández-Fernández, J. I. (2001). **Phenolic compounds and color stability**

- of red wines: Effect of skin maceration time.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **52**, p. 266-270.
- Gonnet, J.F. (1998). **Colour effects of co-pigmentation of anthocyanins revisited-1. A colorimetric definition using CIELAB scale.** *Food Chem.*, **63**, p. 409-415.
- González-Sanjosé, M.L. (2005). **Transferencia del color de la uva al vino.** *ACE Rev. Enología. www.acenología.com, Ciencia y Tecnología (29.09.05)*, p. 7.
- González-Sanjosé, M.L. y Di Stefano, R. (1990). **Faltai che condizionano la stabilità degli antociani in soluzione.** *Rev. Vitic. Enol.*, **XLII**, p. 63-68.
- González-Sanjosé, M.L. y Díez, C. (1992). **Compuestos fenólicos en el hollejo de uvas tintas durante la maduración.** *Agrochimica*, **XXXVI**, p. 63-70.
- González-Sanjosé, M.L. y Díez, C. (1993). **Caracterización varietal en función de la composición antocianica de la uva: análisis discriminante.** *Agrochimica*, **XXXVII**, p. 86-92.
- González-Sanjosé, M.L. e Izcara, E. (2003). **Incidencia de la orientación del viñedo en el proceso de maduración de la uva de vinificación.** *Tierras de Castilla y León*, **97**, p. 54-62.
- González-Sanjosé, M.L. y Pérez-Magariño, S. (2005). **Prácticas enológicas con efecto positivo sobre las características visuales de mostos.** *Tecnología del Vino*, **26**, p. 34-39.
- González-Sanjosé, M.L.; Santa María, G. y Díez, C. (1990). **Anthocyanins as parameters for differentiating wines by grape variety, wine-growing region, and wine-making methods.** *J. Food Comp. Anal.*, **3**, p. 54-66.
- González-Sanjosé, M.L.; Barrón, L.J.R.; Junquera, B. y Robredo, L.M. (1991). **Application of principal component analysis to ripening indices for wine grapes.** *J. Food Comp. Anal.*, **4**, p. 245-255.
- González-Sanjosé, M.L.; Junquera, B. y Díez, C. (1995). **Efectos de factores exógenos sobre la polimerización de los compuestos fenólicos en la uva (*Vitis vinifera*).** *Agrochimica*, **XXXIX**, p. 252-259.

González-Sanjosé, M.L.; Rivero Pérez, M^a D.; Fernández, J.A.; González Huerta, C., Herrera, P.; Ortega-Heras, M.; Pérez-Magariño, S. y Sánchez-Iglesias, M. (2005). **Modificaciones de las características sensoriales de vinos tintos de Castilla y León tras la aplicación controlada de oxígeno.** *Actas de las VIII Jornadas de los Grupos de Investigación Enológica. Palencia*, p. 71-73.

Guerra, M. T. (1997). **Utilización del ácido ascórbico en vinificación. Efecto sobre el color de los vinos tintos.** *Tesis doctoral. Universidad de Salamanca.*

Haslam, E. (1980). **In Vino veritas: oligomeric procyanidins and the ageing of red wines.** *Phytochem.*, **16**, p. 1625-1670.

Hebrero, E.; Santos-buelga, D. y Rivas-Gonzalo, J. C. (1988). **High performance liquid chromatography-diode array spectroscopy identification of anthocyanins of *Vitis vinifera* variety Tempranillo.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **39**, p. 227-233.

Huss, A.; Jr.; Lim, P.K. y Eckert, C.A. (1982). **Oxidation of aqueous sulfur dioxide. 1. Homogeneous manganese (II) and iron (II) catalysis at low pH.** *J. Phys. Chem.*, **86**, p. 4224-4228.

Ibern-Gómez, M.; Andrés-Lacueva, C.; Lamuela-Raventós, R.M. y Waterhouse, A.L. (2002). **Rapid HPLC analysis of phenolic compounds in red wines.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **53**, p. 218-221.

Iniesta Ortiz, J.A y Ramírez Carrera, E. (2005). **Influencia de la microoxigenación en la estabilización del color de los vinos tintos.** *Enólogos*, **39**, p. 40-42.

Izcara, E. (2004). **Estudio de la maduración fenólica de variedades tintas cultivadas en Castilla y León y de los vinos monovarietales elaborados con ellas.** *Tesis Doctoral. Universidad de Burgos.*

Jindra, J.A. y Gallander, J.F. (1987). **Effect of american and french oak barrels on the phenolic composition and sensory quality of seyval blanc wines.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **38**, p. 133-138.

Junquera, B.; González-Sanjosé, M.L. y Diez, C. (1992). **El pardeamiento enzimático en uva y vino.** *Rev. Esp. Cien. Tecnol. Alim.*, **32**, p. 481-491.

- King, G.A.; Sweeney, J.C. Radford, T. y Lacobucci, G.A. (1980). **The ascorbic/O₂ degradation of anthocyanidins.** *Bull. Liaison Groupe Polyphenols.*, **9**, p. 121-128.
- Klumpers, J.; Scalbert, A. y Janin, G. (1994). **Ellagitannins in European oak wood: polymerization during wood ageing.** *Phytochem.*, **36**, p. 1249-1252.
- Laszlavik, M.; Gal, L.; Misik, S. y Erdei, L. (1995). **Phenolic compounds in two hungarian red wines matured in *Quercus robur* and *Quercus petraea* barrels: HPLC analysis and Diode Array Detection.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **46**, p. 67-74.
- Lea, A.G.H. y Arnold, G.M. (1978). **The phenolics of ciders: bitterness and astringency.** *J. Agric. Food Chem.*, **29**, p. 478-483.
- Lemaire, T. (1995) **"La micro-oxygénation des vins"**. *Report for the requirements of the Diplôme National d'Oenologie (Ecole Nationale Supérieure Agronomique: Montpellier, France).*
- Lempereur, V.; Blayteyron, L.; Labarbe, B.; Saucier, C.; Klebek, H. y Glories, Y. (2002). **Groupe National de travail sur les tanins oenologiques. premiers résultats.** *Rev. Fr. Oenol.*, **196**, p. 23-29.
- Ley 24/2003, de 10 de julio, de la Viña y el Vino. *BOE*, nº **165**, p. 27165-27179.
- Liao, H.; Cai, Y. y Haslam, E. (1992). **Polyphenols interactions. Anthocyanins: copigmentation and colour changes in young red wines.** *J. Sci. Food Agric.*, **59**, p. 299-305.
- Liu, S. Q. y Pilone, G. J. (2000). **An overview of formation and roles of acetaldehyde in winemaking with emphasis on microbiological implications.** *Intern. J. Food Sci. Technol.*, **35**, p. 49-61.
- Llaudy, M.C.; Canals, R.; González-Manzano, S.; Canals, J.M. y Santos-Buelga, C.; Zamora, F. (2006). **Influence of micro-oxygenation treatment before oak aging on phenolic compounds composition, astringency, and color of red wine.** *J. Agric. Food Chem.*, **54**, p. 4246-4252.

- Makris, D.P. y Rossiter, J.T. (2000). **Heat-induced, metal-catalyzed oxidative degradation of quercetin and rutin (quercetin 3-o-rhamnosylglucoside) in aqueous model systems.** *J. Agric. Food Chem.*, **48**, p. 3830-3838.
- Martínez, J. (1999). **Envejecimiento en barrica de roble de vinos tintos de Rioja. La barrica como factor de calidad en la crianza de los vinos tintos.**, Logroño: Ed. Gobierno de La Rioja. *Congresos y Jornadas*, **3**, p. 73-94.
- Martínez, J. (2000). **Evolución de los vinos tintos de calidad durante la crianza en barrica. Experiencias en Aragón, Navarra y La Rioja.** *Viticultura y Enología en el año 2000*, Logroño: Ed. Gobierno de La Rioja. *Congresos y Jornadas*, **7**, p. 27-47.
- Martínez, J. (2006). **Incidencia del origen del roble en la crianza de los vinos de Rioja.** *Monográfico*. Gobierno de la Rioja.
- Martínez, J.A.; Melgosa, M.; Pérez, M.M.; Hita, E. y Negueruela, A.I. (2001). **Visual and instrumental color evaluation in red wines.** *Food Sci. Tech. Int.*, **7**, p. 439-444.
- Masson, G.; Puech, J.L. y Moutounet, M. (1994). **Localization of the ellagitannins in the tissues of *Quercus robur* and *Quercus petraea* woods.** *Phytochem.*, **37**, p. 1245-1249.
- Mateus, N. y Freitas, V. (2001). **Evolution and stability of anthocyanin-derived pigments during port wine aging.** *J. Agric. Food Chem.*, **49**, p. 5217-5222.
- Mateus, N.; De Pascual-Teresa, S.; Rivas-Gonzalo, J.C.; Santos-Buelga, C. y De Freitas, V. (2002). **Structural diversity of anthocyanin-derived pigments in port wines.** *Food Chem.*, **76**, p. 335-342.
- Mateus, N.; Oliveira, J.; González-Paramás, A.M.; Santos-Buelga, C. y De Freitas, V. (2005). **Screening of Portisins (vinylpyranoanthocyanin pigment) in Port wine by LC/DAD-MS.** *Food Sci. Tech. Int.*, **11**, p.353-358.
- Mateus, N.; Oliveira, J.; Pissarra, J.; González-Paramás, A.M.; Rivas-Gonzalo, J.C.; Santos-Buelga, C.; Silva, A.M.S. y De Freitas, V. (2006). **A new vinylpyranoanthocyanin pigment occurring in aged red wine.** *Food Chem.*, **97**, p.689-695.

- Mateus, N.; Oliveira, J.; Santos-Buelga, C.; Silva, A.M.S. y De Freitas, V. (2004). **NMR structure characterization of a new vinylpyranoanthocyanin-catechin pigment (a portisin)**. *Tetrahedron Lett*, **45**, p. 3455-3457.
- Mateus, N.; Silva, A.M.S.; Rivas-Gonzalo, J.C.; Santos-Buelga, C. y De Freitas, V. (2003). **A new class of blue anthocyanin-derived pigments isolated from red wines**. *J. Agric. Food Chem.*, **51**, p. 1919-1923.
- Mateus, N.; Silva, A.M.S.; Vercauteren, J. y De Freitas, V. (2001). **Occurrence of anthocyanin-derived pigments in red wines**. *J. Agric. Food. Chem.*, **49**, p. 4836-4840.
- Mazza, G. y Brouillard, R. (1990). **The mechanism of co-pigmentation of anthocyanins in aqueous solutions**. *Phytochem.*, **29**, p. 1097-1102.
- Mazza, G. y Miniati, E. (1993). **Anthocyanins in fruits, vegetables and grains**. *CRC Press, USA*, p. 1-27.
- Mazza, G.; Fukumoto, L.; Delaquis, P.; Girard, B. y Ewert, B. (1999). **Anthocyanins, phenolics, and color of Cabernet Franc, Merlot, and Pinot Noir wines from British Columbia**. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, p. 4009-4017.
- McDonald, M.S.; Hughes, M.; Burns, J.; Lean, M.E.J.; Matthews, D. y Croziers, A. (1998). **Survey of the free and conjugated myricetin and quercetin content of red wines of different geographical origins**. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, p. 368-375.
- Mirabel, M.; Saucier, C.; Guerra, C. y Glories, Y. (1999). **Copigmentation in model wine solutions: occurrence and relation to wine aging**. *Am. J. Enol. Vitic.*, **50**, p. 211-218.
- Monagas, M. (2004). **Evolución en botella de vinos tintos monovarietales y mezcla de *Vitis Vinifera* L. Polifenoles y Color**. *Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid*.
- Monagas, M.; Gómez-Cordovés, C. y Bartolomé, B. (2005). **Evolution of polyphenols in red wines from *Vitis vinifera* L. during aging in the bottle. I. Anthocyanins and pyranoanthocyanins**. *Eur. Food Res. Technol.*, **220**, p. 607-614.

- Montedoro, G. F. y Bertuccioli, M. (1988). **Organoleptic importance of certain tannic fractions of aged red wines.** *Develop. Food Sci.*, **17**, p. 687-696.
- Monties, B (1987). **Composition chimique des bois de chêne: composés phenoliques, relations avec quelques propriétés physiques et chimiques susceptibles d'influencer la qualité des vins et des eaux-de-vie.** *Conn. Vigne Vin*, **21**, p. 169-190.
- Morata, A.; Gómez-Cordovés, M. C.; Suberviola, J.; Bartolomé, B.; Colomo, B. y Suárez, J. A. (2003). **Adsorption of anthocyanins by yeast cell walls during the fermentation of red wines.** *J. Agric. Food Chem.*, **51**, p. 4084-4088.
- Morata, A.; Gómez-Cordovés, M.C.; Colomo, B. y Suárez, J.A. (2005). **Cell wall anthocyanin adsorption by different *Saccharomyces* strains during the fermentation of *Vitis vinifera* L. cv Graciano grapes.** *Eur. Food Res. Technol.*, **220**, p. 341-346.
- Mosedale, J.R.; Feuillat, F.; Baumes, R.; Dupouey, J.L.; Keller, R. y Puech, J.L. (2001). **La qualité du bois des chênes de Cîteaux pour la tonnellerie. 2^{ème} partie: composition en extractibles du bois en liason avec l'espèce (chêne rouvre, chêne pédonculé). Correlations avec la morphologie foliaire et l'anatomie du bois.** *Rev. Fr. OEnol.*, **187**, p. 30-33.
- Moutounet, M. (2003). **La técnica de microoxigenación.** *ACE Enología.* www.acenologia.com
- Moutounet, M. y Mazauric, J.P. (2001). **L'oxygène dissous dans les vins.** *Rev. Fr. Oenol.*, **186**, p. 12-15.
- Moutounet, M. y Vidal, J.C. (2006). **La medida de oxígeno disuelto en la bodega: ¿Nuevo criterio para garantizar la calidad?** *Revista Internet de Viticultura y Enología*, **3/1**, p. 1-5. (www.infowine.com)
- Moutounet, M., Ducournau, P.; Chassin, M. y Lemaire, T. (1995). **Appareillage d'apport d'oxygène aux vins. Son intérêt technologique.** *Œnologie 95, 5ème Symposium Internationale d'Œnologie, Ed. Lavoisier, Paris*, p. 411-414.
- Moutounet, M.; Puech, J. L.; Keller, R. y Feuillat, F. (1999). **Les caractéristiques du bois de chêne en relation avec son utilisation en œnologie. Le**

- phénomène de duramisation et ses conséquences.** *Rev. Fr. Oenol.*, **174**, p. 12-17.
- Moutounet, M.; Rabier, P.; Puech, J.L.; Verette, E. y Barillere, J.M. (1989). **Analysis by HPLC of extractable substances in oak wood application to a chardonnay wine.** *Sci. des Aliments.*, **9**, p. 35-51.
- Moutounet, M.; Rabier, P.; Sarni, F. y Scalbert, A. (1992). **Les tannins du bois de chêne. Les conditions de leur presence dans les vins.** *Vigne et Vin Publications Internationales-Martillac*, **33**, p. 75-79.
- Negueruela, A.I.; Echávarri, J.F. y Ayala, F. (2001). **Caractéristiques chromatiques.** *OIV Feuille Verte No. 1102*.
- Negueruela, A.I.; Echávarri, J.F.; Ayala, F. y Lomas, A.M. (1995a). **Colorimetría en vinos.** *Zubía monográfico*, **7**, p. 151-166.
- Negueruela, A.I.; Echávarri, J.F. y Pérez, M. (1995b). **A study of correlation between enological colorimetric indexes and CIE colorimetric parameters in red wines.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **46**, p. 353-356.
- Noble, A.C. (1990). **Bitterness and astringency in wine.** In «*Bitterness in food and beverages*». Ed. R.L., Rousseff, Elsevier, Amsterdam, p. 145-158.
- OIV (1990). Recueil des Méthodes Internationales d'Analyse des Vins. Caractéristiques Chromatiques, p. 29-39.
- OIV (1994). Compte Rendu des Travaux. 34 session de la OIV, 21-24 marzo 1994, Paris. *Oficial Journal European Community*. **3-X-90**, p. 167
- Oliveira, J.; Santos-Buelga, C.; Silva, A.M.S.; De Freitas, V. y Mateus, N. (2006). **Chromatic and structural features of blue anthocyanin-derived pigments present in Port wine.** *Anal. Chim. Acta*, **563**, p. 2-9.
- Oszmianski, J.; Chaynier, V. y Moutounet, M. (1996). **Iron-catalyzed oxidation of (+)-catechin in model systems.** *J. Agric. Food Chem.*, **44**, p. 1712-1715.
- Otto, C. (2003). **The Vasse Felix approach to micro-oxygenation.** *Wine Industry Journal*, **18**, p. 40-46.

- Ough, C. S. y Berg, H. W. (1974). **The effect of two commercial pectic enzymes on grape musts and wines.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **25**, p. 108-211.
- Ough, C. S. y Crowell, E. A. (1979). **Pectic-enzyme treatment of white grapes: temperature, variety and skin-contact time factors.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **30**, p. 22-27.
- Pardo, F. (2001). **Incidencia de la adición de distintos taninos enóxicos en el color de vinos tintos de Monastrell.** *Alimentación, equipos y tecnología*, **20**, p. 87-92.
- Parish, M.; Wollan, D. y Paul, R. (2000). **Micro-oxygenation a review.** *Austr. Grapegrower & Winemaker*, **438**, p. 47-50.
- Parley, A.; Vanhanen, L. y Heatherbell, D. (2001). **Effects of pre-fermentation enzyme maceration on extraction and colour stability in Pinot Noir wine.** *Austr. J. Grape Wine Res.*, **7**, p. 146-152.
- Paronetto, L. (1977). **Polifenoli e tecnica enologica.** *Selepress; Milan (Italia)*, p. 115-116.
- Pérez-Caballero, V.; Ayala, F.; Echávarri, J.F. y Negueruela, A.I. (2003). **Proposal for a new estándar OIV method for determination of chromatic characteristics of wine.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **54**, p. 59-62.
- Pérez-Magariño, S. y González-Sanjosé, M. L. (2001). **Differentiation parameters of "Ribera del Duero" D.O. wines from other Spanish D.O.** *Food Sci. Technol. Intern.l*, **7**, p. 237-244.
- Pérez-Magariño, S. y González-Sanjosé, M. L. (2002a). **Incidencia del cultivar en la composición fenólica y color de los vinos tintos.** *Viticultura y Enología Profesional*, **80**, p. 5-14.
- Pérez-Magariño, S. y González-Sanjosé, M.L. (2002b). **Prediction of red and rose wine CIELab parameters from simple absorbance measurements.** *J.Sci. Food Agric.*, **82**, p. 1319-1324.
- Pérez-Magariño, S. y González-Sanjosé, M.L. (2002c). **Influencia de aportes controlados de oxígeno sobre la calidad de vinos tintos de crianza.** *Viticultura y Enología Profesional*, **82**, p. 49-54.

- Pérez-Magariño, S. y González-Sanjosé, M.L. (2003a). **Efecto de la aplicación de la microoxigenación durante la fermentación de vinos tintos.** *Tecnología del Vino*, **14**, p. 107-112.
- Pérez-Magariño, S. y González-Sanjosé, M.L. (2003b). **Application of absorbance values used in wineries for estimating CIELAB parameters in red wines.** *Food Chem.*, **81**, p. 301-306.
- Pérez-Magariño, S. y González-Sanjosé, M.L. (2004a). **Indices de madurez tecnológica basados en el contenido antocianico y flavánico.** *Tecnología del Vino*, **20**, p. 61-66.
- Pérez-Magariño, S. y González-Sanjosé, M.L. (2004b). **Evolution of flavanols, anthocyanins, and their derivatives during the aging of red wines elaborated from grapes harvested at different stages of ripening.** *J. Agric. Food Chem.*, **52**, p. 1181-1189.
- Pérez-Magariño, S. y González-Sanjosé, M.L. (2005). **Importancia del momento de vendimia en la obtención de vinos de crianza: repercusión sobre compuestos flavonoideos.** *Vitic. Enol. Profesional*, **98**, p. 29-37.
- Pérez-Magariño, S.; Sánchez-Iglesias, M.; Ortega-Heras, M.; González-Huerta, C. y González-Sanjosé, M.L. (2007). **Colour stabilization of red wines by microoxygenation treatment before malolactic fermentation.** *Food Chem.*, **101**, p. 881-893.
- Pino, C.; Ordóñez, A.I.; Gómez-Cordovés, M.C.; Suárez-Lepe, J.A. y Suberviola, J. (2004). **Influencia de la microoxigenación en la calidad de vinos tintos de Navarra.** *XIX Reunión del Grupo de Trabajo de Experimentación en Viticultura y Enología (Leiro)*, p. 217-234.
- Pomar, M. y González-Mendoza, L. A. (2001). **Changes in composition and sensory quality of red wine aged in american and french oak barrels.** *J. Inter. Sci. Vigne Vin*, **35**, p. 41-48.
- Pontallier, P. (1981). **Recherches sur les conditions d'élevage des vins rouges. Role des mecanismes oxydatifs.** *Tesis Doctoral. Universidad de Burdeos II.*

Pontallier, P.; Salagoity, M. H. y Ribéreau-Gayon, P. (1982). **Intervention du bois de chêne dans l'évolution des vins rouges élevés en barriques.** *Conn. Vigne Vin*, **16**, p. 45-61.

Porter, L.J.; Hirstich, L.N. y Chang, B.G. (1986). **The conversion of procyanidins and prodelphinidins to cyanidin and delphinidin.** *Phytochem.*, **25**, p. 223-230.

Pour-Nikfardjam, M.S. y Dykes, S.I. (2003). **Micro-oxygenation research at Lincoln University. Part 3: Polyphenolic analysis of Cabernet Sauvignon wine under the application of micro-oxygenation.** *Austr. New Zealand Grapegr. Winemaker*, **468**, p. 41-44.

Price, S.F.; Breen, P.J.; Vallado, M. y Watson, B.T. (1995). **Cluster sun exposure and quercetin un Pinot Noir grapes and wines.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **46**, p. 187-194.

Puech, J.L.; Feuillat, F. y Mosedale, J.R. (1999). **The tannin of oak heartwood: structure, properties and their influence on wine flavour.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **50**, p.469-478.

Radoux, CH. y Gross, C. (1994). **Madera de roble y crianza de vinos tintos en barrica.** *IX Cursos Rioja*, Ed. Ayuntamiento de Haro, p. 9-48.

Reglamento (CE) N° 2676/1990 **por el que se determinan los métodos de análisis comunitarios aplicables en el sector del vino.** *Diario Oficial de la Comunidad Europea*. p. 1-192.

Reglamento (CE) N° 2165/2005 **que modifica el Reglamento (CE) n° 1493/1999 por el que se establece la organización común del mercado vitivinícola.** *Diario Oficial de la Comunidad Europea*, **L 345**, p. 1-4.

Reglamento (CE) N° 1507/2006 **por el que se establece la organización común del mercado vitivinícola, en lo referente a la utilización de trozos de madera de roble en la elaboración de vinos y a la designación y presentación de los vinos sometidos a ese tratamiento.** *Diario Oficial de la Comunidad Europea*, **L 280**, p. 9-11.

- Remy, S.; Fulcrand, H.; Labarbe, B.; Cheynier, V. y Moutounet, M. (2000). **First confirmation in red wine of products resulting from direct anthocyanin-tannin reactions.** *J. Sci. Food. Agric.*, **80**, p. 745-751.
- Revilla, E.; Alonso, E. y Estrella, M.I. (1986). **Análisis of flavonol aglycones in wine extracts by high performance liquid chromatography.** *Chromatographia*, **22**, p. 157-159.
- Revilla, E.; Martín, G. y Ryan, J. M. (1998). **Problemática del análisis de antocianinas en uvas tintas frente a la diferenciación varietal.** *Vitic. Enol. Profesional*, **58**, p. 50-62.
- Revilla, I. y González-Sanjosé, M.L. (2001a). **Evolution during the storage of red wines treated with pectolytic enzymes: new anthocyanin pigments formation.** *J. Wine Res.*, **12**, p. 183-197.
- Revilla, I. y González-Sanjosé, M.L. (2001b). **Effect of different oak woods on aged wine color and anthocyanin composition.** *Eur. Food Res. Technol.*, **213**, p. 281-285.
- Revilla, I. y GonzálezSanjosé, M.L. (2002). **Multivariate evaluation of changes induced in red wine characteristics by the use of-extracting agents.** *J. Agric. Food Chem.*, **50**, p. 4525-4530.
- Revilla, I. y GonzálezSanjosé, M.L. (2003). **Compositional changes during the storage of red wines treated with pectolytic enzymes: low molecular-weight phenols and flavan-3-ol derivative levels.** *Food Chem.*, **80**, p. 205-214.
- Revilla, I.; Pérez-Magariño, S.; González-Sanjosé, M.L. y Beltrán, S. (1999). **Identification of anthocyanin derivaties in grape skin extracts and red wines by liquid chromatography with diode array and mass spectrometric detection.** *J. Chrom. A*, **847**, p. 83-90.
- Ribéreau-Gayon, J. (1933). **Contribution à l'étude des oxidations et réductions dnas les vins. Application à l'étude de vieillissement et des casses.** *Tesis Doctoral, Delmas Burdeos.*
- Ribéreau-Gayon, P. (1964). **Les composés phénoliques du raisin et du vin II. les flavonosides et les anthocyanosides.** *Ann. Physiol. Veg.*, **6**, p. 211-242.

- Ribéreau-Gayon, P. (1982). **The anthocyanins of grapes and wines.** En **Anthocyanins as Food Colors.** Markakis, P., Ed.; Academic Press, New York. p. 209-244.
- Ribéreau-Gayon, P. y Stonestreet, E. (1966). **D dosage des tannins du vin rouges et détermination de leur structure.** *Chem. Anal.*, **48**, p. 188-196.
- Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A. y Dubourdieu, D. (2003a). **Compuestos fenólicos. Tratado de Enología (volumen 2): Química del vino estabilización y tratamientos.** Ed hemisferio sur y ediciones Mundi-Prensa. 1 ed. Buenos Aires, p. 177-258.
- Ribéreau-Gayon, P.; Glories, Y.; Maujean, A. y Dubourdieu, D. (2003b). **Compuestos fenólicos. Tratado de Enología (volumen 1): Microbiología del Vino. Vinificaciones.** Ed hemisferio sur y ediciones Mundi-Prensa. 1 ed. Buenos Aires, p. 421-513.
- Rivas-Gonzalo, J.C.; Bravo-Haro, S. y Santos-Buelga, C. (1995). **Detection of compounds formed through the reaction of malvidin 3-monoglucoside and catechin in the presence of acetaldehyde.** *J. Agric. Food Chem.*, **43**, p. 1444-1449.
- Robichaud, J.L. y Noble, A.C. (1990). **Astringency and bitterness of selected phenolic in wine.** *J. Sci. Food Agric.*, **53**, p. 343-353.
- Robredo, L.M.; Junquera, B.; González-SanJosé, M.L. y Barrón, L.J.R. (1991). **Biochemical events during ripening of grape berries.** *Ital. J. Food Anal.*, **3**, p. 173-180.
- Roig, G y Yérle, S. (2003). **Balance y perspectivas de 10 años de microoxigenación.** ACE Enología. www.acenologia.com.
- Romero, C. y Bakker, J. (1999). **Interactions between grape anthocyanins and pyruvic acid, with effect of pH and acid concentration on anthocyanin composition and color in model solutions.** *J. Agric. Food Chem.*, **47**, p. 3130-3139.
- Romero, C. y Bakker, J. (2000a). **Anthocyanin and colour evolution during maturation of tour port wines: effect of pyruvic acid addition.** *J. Sci. Food Agric.*, **81**, p. 252-260.

- Rosillo, L.; Alonso, G. L.; Garijo, J. y Salinas, M. R. (1998). **Diferenciación de variedades de uva tinta (*Vitis vinífera* L.) según su composición antociánica.** *Vitic. Enol. Profesional*, **56**, p. 42-47.
- Roson, J. P. y Moutounet, M. (1992). **Quantités d'anthocyanes et des tanins des raisins de quelques cépages du Sud-Ouests en 1988 et 1989.** *Rev. Fr. Oenol.*, **135**, p. 17-24.
- Sablayrolles, J.M.; Salmon, J.M. y Barre, P. (1996). **Carences nutritionnelles des moûts. Efficacité des ajouts combinés d'oxygène et d'azote ammoniacal.** *Rev. Fr. Oenol.*, **159**, p. 25-32.
- Salas, E.; Atanasova, V.; Poncet-Legrand, C.; Meudec, E.; Mazauric, J.P. y Cheynier, V. (2004). **Demonstration of the occurrence of flavanol-anthocyanin adducts in wine and in model solutions.** *Anal. Chim. Acta*, **513**, p. 325-332.
- Salas, E.; Fulcrand, H.; Meudec, E. y Cheynier, V. (2003). **Reactions of anthocyanins and tannins in model solutions.** *J. Agric. Food chem.*, **51**, p. 7951-7961.
- Sánchez-Iglesias, M.; Pérez-Magariño, S.; Ortega-Heras, M.; Herrera, P.; González-Huerta, C. y González-Sanjosé, M.L. (2005). **Efecto de la microoxigenación en el color y familias fenólicas de vinos tintos de las D.O. de Castilla y León.** *XIX Reunión del Grupo de Trabajo de Experimentación en Viticultura y Enología (Leiro)*, p. 135-139.
- Santos-Buelga, C. (2001). **Sustancias polifenólicas y color del vino tinto.** *En. Enología avui. Ed. A. Mas. Facultad de Enología, Tarragona*, p. 29-37.
- Santos-Buelga, C. y Scalbert, A. (2000). **Proanthocyanidins and tannin-like compounds, nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health.** *J. Sci. Food Agric.*, **80**, p. 1094-1117.
- Sarni-Manchado, P. y Cheynier, V. (1999). **Structure phénolique et astringence. In: "La degustation".** *J. Inter. Vigne Vin*, p. 119-128.
- Sarni-Manchado, P.; Fulcrand, H.; Souquet, J.M.; Cheynier, V. y Moutounet, M. (1996). **Stability and color of unreported wine anthocyanin-derived pigments.** *J. Food Sci.*, **61**, p. 938-941.

- Saucier, C.; Guerra, C.; Pianet, I., Laguerre, M. y Glories, Y. (1997). **(+)-catechin-acetaldehyde condensation products in relation to wine-ageing.** *Phytochem.*, **46**, p. 229-234.
- Silva, A.; Lambri, M. y De Faveri, M.D. (2003). **Evaluation of the performances of synthetic and cork stoppers up to 24 months post-bottling.** *Eur. Food Res. Technol.*, **216**, p. 529-534.
- Singleton, V.L. (1987). **Oxygen with phenols and related reactions in musts, wine and model systems: Observations and practical implications.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **38**, p. 69-77.
- Singleton, V.L.; Rossi, J.A. (1965). **Colorimetry of total phenolics with phosphomolibdicphosphotungstic acid reagent.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **16**, p. 144-158.
- Somers, T.C. (1971). **The polymeric nature of wine pigments.** *Phytochem.*, **10**, p. 2175-2186.
- Su, C.T. y Singleton, V.L. (1969). **Identification of three flavan-3-ols from grapes.** *Phytochem.*, **8**, p. 1553-1558.
- Sudraud, P. (1958). **Interpretation des courbes d'absorption des vins rouges.** *Ann. Technol. Agric.*, **7**, p. 203-208.
- Swain, T. y Hillis, W.E. (1959). **The phenolics constituents of *Prunus domestica* I. The quantitative analysis of phenolics constituents.** *J. Sci. Food Agric.*, **10**, p. 63-69.
- Timberlake, C.F. y Bridle, P. (1976). **Interactions between anthocyanins, phenolic compounds, and acetaldehyde and their significance in red wines.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **27**, p. 97-105.
- Vanhoenacker, G.; De Villiers, A.; Lazou, K.; De Keukeleire, D. y Sandra, P. (2001). **Comparison of high-performance liquid chromatography-mass spectroscopy and capillary electrophoresis-mass spectroscopy for the analysis of phenolic compounds in diethyl ether extracts of red wine.** *Chromatographia*, **54**, p. 309-315.

- Vidal, J.C.; Boulet, J.C. y Moutounet, M. (2003). **Les apports d`oxygène au cours du traitements des vins. Bilan des observations sur site, 2^{ème} partie.** *Rev. Fr. Oenol.*, **201**, p. 32-38.
- Vidal, J.C.; Cartalade, D.; Souquet, J.M.; Fulcrand, H. y Cheynier, V. (2002). **Changes in proanthocyanidin chain length in winelike model solutions.** *J. Agric. Food Chem.*, **50**, p. 2261-2266.
- Vidal, J.C.; Dufourcq, T.; Boulet, J.C. y Moutounet, M. (2001). **Les apports d`oxygène au cours du traitements des vins. Bilan des observations sur site, 1^{ère} partie.** *Rev. Fr. Oenol.*, **190**, p. 24-31.
- Vidal, J.C.; Toitot, C.; Boulet, J.C. y Moutounet, M. (2004). **Comparison of methods for measuring oxygen in the headspace of a bottle of wine.** *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **38**, p. 191-200.
- Vidal, J.C.L. y Moutounet, M. (2006). **Monitoring of oxygen in the gas and liquid phases of bottles of wine at bottling and during storage.** *J. Int. Sci. Vigne Vin*, **40**, p. 34-45.
- Vivar-Quintana, A.M.; Santos-Buelga, C. y Rivas-Gonzalo, J.C. (2002). **Anthocyanin-derived pigments and colour of red wines.** *Anal. Chim. Acta.* **458**, p. 147-155.
- Vivas, N. (1995a). **Sur la notion de grain en tonnellerie.** *J. Sci. Tech. Tonnellerie*, **1**, 17-32.
- Vivas, N. (1995b). **Fenómenos ligados a la maduración de la madera de roble durante su secado.** *X Cursos Rioja ed. Ayuntamiento de Haro*, p. 94-109.
- Vivas, N. (1997a). **Composition et propriétés des préparation commerciales de tanins à usage oenologique.** *Rev. Fr. Oenol.*, **23**, p. 15-21.
- Vivas, N. (1997b). **Recherches sur la qualité de chêne français de tonnellerie (*Q. Petraea Liebl.*, *Q. Robur L.*) et sur les mécanismes d`oxidoréduction des vins rouges au cours de leur élevage en barriques.** *Tesis doctoral. Universidad de Burdeos II.*

- Vivas, N. (1997c). **Travail et traitement du bois en tonnellerie. In Manuel de tonnellerie à l`usage des utilisateurs de futaille.** Feret ed., Burdeos, p. 155.
- Vivas, N. (1999a). **Acquisitions récentes sur l`oxydoréduction des vins rouges lors de leur élevage.** *Rev.Fr. Oenol.*, **90**, p. 15-20.
- Vivas, N. (1999b). **Pratiques et recommandations sur la préparation, la mise en service et la conservation de fûts neufs et usagés.** *Rev. Fr. Oenol.*, **91**, p. 24-29.
- Vivas, N. (2002). **Manuel de Tonnellerie à l`usage des utilisateurs de futailles.** Feret ed., Burdeos.
- Vivas, N. y Glories, Y. (1993). **Sistema de secado de madera de roble para tonelería.** *Vitivinicultura*, **5-6**, p. 47-50.
- Vivas, N. y Glories, Y. (1995). **Ranking of red wines matured in barrels. A tentative classification of racking techniques.** *The Australian and New Zealand Wine Industry Journal*, **10**, p. 241-243.
- Vivas, N. y Glories, Y. (1996a). **Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **47**, p. 103-107.
- Vivas, N. y Glories, Y. (1996b). **Étude et optimisation des phénomènes impliqués dans le séchage naturel du bois de chêne.** *Rev. Fr. Oenol.*, **158**, p. 28-35.
- Vivas, N. y Glories, Y. (1996c). **Modélisation et estimation du bilan des apports d`oxygène au cours de l`élevage des vins rouges. I- Les apports technologiques et liés au mode d`élevage.** *Prog. Agric. Vitic.*, **113**, p. 222-227.
- Vivas, N. y Glories, Y. (1997). **Modélisation et calcul du bilan des apports d`oxygène au cours de l`élevage des vins rouges. II- Les apports liés au passage d`oxygène au travers de la barrique.** *Prog. Agric. Vitic.*, **114**, p. 315-316.
- Vivas, N.; Absalon, C.; Benoist, F.; Vitry, CH.; Grazillier, S.; De Revel, G. y Bertrand, A. (2001). **Les chênes européens Q. robur et Q. petraea:**

- Analyse des potentialités œnologiques des différents massifs forestiers.** En *Connaissances actuelles & Avenir de l'élevage en barriques*. Burdeos, p. 31-37.
- Vivas, N.; Glories, Y.; Doneche, B. y Gucho, E. (1991). **Observation sur la flore fongique du bois de chêne au cours de son sechage naturel.** *Am. Sc. Nat. Bot.*, **13**, p. 149-153.
- Wang, H. B.; Race, E.J. y Shrikhande, A.J. (2003). **Anthocyanin transformation in Cabernet Sauvignon wine during aging.** *J. Agric. Food. Chem.*, **51**, p. 7989-7994.
- Waterhouse, A.L. y Laurie, V.F. (2006). **Oxidation of wine phenolic: A critical evaluation and hypotheses.** *From the ASEV 2005 Phenolics Symposium. Am. J. Enol. Vitic.*, **57**, p. 306-313.
- Windenrad, H.L. y Singleton, V.L. (1974). **The production of aldehydes as a result of oxidation of polyphenolic compounds and its relation to wine aging.** *Am. J. Enol. Vitic.*, **25**, p. 119-126.
- Wulf, L.W. y Nagel, C.W. (1980). **Identification and changes of flavonoids in Merlot and Cabernet Sauvignon wines.** *J. Food. Sci.*, **45**, p. 479-484.
- Yêrle, S. (2006). **Microoxigenación y fermentación maloláctica.** *III encuentro enológico: Fermentación maloláctica. Fundación para la cultura del vino. Madrid.* P. 127-136.
- Zafrilla, P.; Morillas, J.; Mulero, J.; Cayuela, J.M.; Martínez-Cachá, A.; Pardo, F. y López Nicolás, J.M. (2003). **Changes during storage in conventional and ecological wine: phenolic content and antioxidant activity.** *J. Agric. Food. Chem.*, **51**, p. 4694-4700.
- Zamora, F. (1999). **Los compuestos fenólicos y su capacidad para la crianza.** *Ibérica, Actualidad Tecnológica*, **415**, p. 2-8.
- Zamora, F. (2002). **La crianza de vino tinto sobre lías; una nueva tendencia.** *Enólogos*, **19**, p. 24-28.
- Zamora, F. (2003). **Elaboración y crianza del vino tinto; Aspectos científicos y prácticos.** Ed. AMV ediciones y Mundiprensa, Madrid.

Zamora, F. (2005). **El anhídrido sulfuroso; algunas reflexiones sobre este aditivo**. *www.enologo.com/tecnicos/eno38/eno38.html*

Zamora, F.; Luengo, G.; Margalef, P.; Magrina, M. y Arola, L. (1994). **Effect of drawing off on colour and phenolic compounds composition of red wine**. *Rev. Esp. Cien. Tecnol. Alim.*, **34**, p. 663-671.

Zent, J. B. y Inama, S. (1992). **Influence of macerating enzymes on the quality and composition of red wines obtained from red Valpolicella wine grapes**. *Am. J. Enol. Vitic.*, **43**, p. 311.

Zou, H.; Kilmartin, P.A.; Inglis, M.J. y Frost, A. (2002). **Extraction of phenolic compounds during vinification of Pinot Noir examined by HPLC and cyclic voltammetry**. *Aust. J. Grape Wine Res.*, **8**, p. 163-174.