



**“INFLUENCIA DE CUATRO ALTERNATIVAS DE CRIANZA EN ROBLE
SOBRE EL COLOR, LA COMPOSICIÓN POLIFENÓLICA Y LAS
CARACTERÍSTICAS ORGANOLÉPTICAS DE VINOS
MALBEC Y CABERNET
SAUVIGNON”**

ING. AGR. ANÍBAL CATANIA

**Tesis presentada para optar por el grado de
MAGISTER SCIENTIAE**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE CUYO
FACULTAD DE CIENCIAS AGRARIAS
MAESTRÍA EN VITICULTURA Y ENOLOGÍA**

Director de tesis: ING. AGR. MSc. HUGO GALIOTTI

MAYO 2009

DEDICATORIA

Este trabajo esta dedicado a mi esposa Analía, por haberme brindado el apoyo, la contención y la energía diaria para presentar este trabajo, a mis padres Delia y Carlos y a mi hermano Harpo por estar siempre cuando los necesito.

AGRADECIMIENTOS

A mi director de tesis Ing. Agr. MSc. Hugo Galiotti

A mi directora de beca Ing. Agr. Clara Contardi

A mi padre y colega Ing. Agr. MSc. Carlos Catania

Al Ing. Agr. Antonio Más

Al Ing. Agr. MSc Henán Vila y a Dante Gamboa

Al Licenciado Norberto Richardi

A Norma Pieralisi

Al Ing. Agr. Santiago Sari

A Ramón, Esteban, Titi, Federico y Mariela

A Mariana, Ariel y Elena

Al panel de degustación del INTA EEA Mendoza

A mis compañeros de todos los días: Gaby, Mavi, Mauri, Laura, Luis, Carlos, Virginia y Mario

GRACIAS....

¡Sin ustedes no hubiera sido posible!

RESUMEN

Los costos de las barricas, por el tipo de cambio en la Argentina, son inaccesibles para muchas bodegas. Debido a esto, muchas de ellas utilizan sistemas alternativos de crianza, no conociendo claramente las consecuencias y los fenómenos que ocurren con el uso de estos sistemas. El objetivo del trabajo fue evaluar la composición polifenólica, el color y los caracteres sensoriales de vinos tratados con distintos sistemas de crianza en madera. Para ello se utilizaron métodos espectrofotométricos rápidos y fácilmente realizables en bodega. Los tratamientos a los cuales se sometió el vino fueron: barrica de roble americano de primer uso, barrica de más de cinco años de uso reacondicionada, vasija de acero inoxidable con “dominó” de roble en dosis comúnmente usadas en el medio, vasija de acero inoxidable con “dominó” de roble en dosis equivalentes a la superficie de contacto de la barrica y vino sin madera tomado como testigo. El ensayo se realizó con vinos cosecha 2007 de las variedades Malbec y Cabernet Sauvignon y el tiempo de crianza fue de 10 meses.

Los resultados mostraron que en ninguna de las variedades los tratamientos con barricas obtuvieron mayor nivel de polimerización que el resto de los tratamientos ni tampoco los sistemas con agregado de fragmentos de roble superaron en polimerización al vino sin madera. Por otro lado, sólo en la variedad Cabernet Sauvignon la barrica nueva superó en intensidad de color al vino sin madera. En cambio, los tratamientos con roble favorecieron la copigmentación y los copigmentos inhibieron la polimerización, haciendo más lenta la formación de uniones tanino-antocianos pero también protegiendo el color y evitando oxidaciones, esta situación podría explicar los resultados contradictorios entre distintos autores.

En el aspecto sensorial los vinos en barricas no obtuvieron mayor intensidad de color ni menor astringencia que los vinos con agregado de roble y tampoco estos últimos lograron diferencias con el vino testigo. Por otro lado en ambas variedades, la barrica nueva y el tratamiento con alta dosis de dominó de roble tuvieron la mayor intensidad aromática con descriptores como vainilla y chocolate aunque la alternativa de crianza con “dominó” estuvo muy ligada al descriptor “tabla”. La barrica reacondicionada mostró el mayor nivel del descriptor betún y en el tratamiento testigo se detectaron aromas de reducción. El tratamiento con dominó de roble en dosis comerciales se encontró más ligado a los aromas frutados.

Palabras claves: crianza, barrica, polimerización, roble, chips, vino

ABSTRACT

Since the exchange rate in Argentina, the cost of the barrels is inaccessible to many wineries. Because of this, many of them use alternative aged systems, clearly not knowing the consequences and the phenomena that occur when using these systems. The aim of this work was to evaluate the composition of polyphenol, color and sensory characteristics of wines treated with different aging wood systems.

Fast and easily Spectrophotometric methods carried out at winery were used for this work. The treatments were: new American oak barrel; a five year-old recycled American barrel; stainless steel tank with a dose of oak “domino” commonly used at wineries; stainless steel tank with a dose of oak “domino” equivalent to the surface of the barrel and a tank with wine without wood as a control. The test was conducted with Malbec and Cabernet Sauvignon wines, 2007 vintage with an aging time of 10 months.

The results demonstrated that, on the one hand, neither of the wines with barrel treatments obtained the highest degree of polymerization comparing to the other treatments, nor the polymerization in systems with added oak domino was greater than the polymerization in wine without wood. On the other hand, only the new barrel with Cabernet Sauvignon wine got more color intensity than the non- wood wine. Otherwise, treatments with oak wood favored copigmentation and copigments inhibited polymerization, not only making slower the formation of tannin – anthocyanin combinations, but also protecting the color and avoiding oxidations. These phenomena could explain the latter results.

Regarding the sensory aspect, both wine varieties treated with barrels neither obtained higher color intensity nor less astringency than wines with added oak domino. Neither did wines with added oak domino achieve those differences comparing to the control wine. Moreover, barrels and tanks with higher doses of oak domino additions had the highest aromatic intensity showing aromas of vanilla and chocolate, though the treatment with oak domino equivalent to the surface of the barrel was closely linked to the table descriptor. Whereas, the five year-old recycled American barrel showed high intensity of bitumen descriptor, control wine showed aromas of reduction. Last but not least, the wine treated with addition of oak domino dose, mainly used at wineries, proved having been more closely linked to red fruit aromas.

Key words: aging, barrel, polymerization, oak, chips, wine

ÍNDICE

I INTRODUCCIÓN	13
1.1 Antecedentes de la Crianza en barrica	13
1.2 El rol de los elagitaninos	14
1.3 El roble y su influencia en los fenómenos de copigmentación	15
1.4 La crianza de los vinos y su influencia en la composición polifenólica	15
1.5 El uso de métodos alternativos de crianza	17
1.6 El uso de barricas reacondicionadas	18
1.7 Formulación y fundamentación	19
1.9 Objetivo.....	20
II ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO	21
2.1 Descriptores aromáticos, evolución polifenólica y del color durante la crianza en arrica.....	21
2.2 Descriptores aromáticos, evolución polifenólica y del color con el agregado de fragmentos de roble.....	22
2.3 Descriptores sensoriales de los vinos criados en barricas reacondicionadas	24
III MATERIALES Y MÉTODOS	25
3.1. Materia Prima.....	25
3.2 Cosecha	25
3.3 Elaboración del vino	26
3.4 Tratamientos.....	27
3.5 Diseño Experimental y condiciones de experimentación	28
3.6 Mediciones polifenólicas y de color	28
3.6.1 <i>Determinación de los componentes del color rojo e índice de PVPP</i>	29

3.6.1.1	Determinación de los componentes del color rojo.....	29
3.6.1.2	Determinación del Índice de PVPP.....	30
3.6.2	<i>Determinación de contenidos de taninos totales, antocianos totales, catequinas e IPT.....</i>	30
3.6.2.1	Determinación de proantocianidinas (taninos condensados totales).....	30
3.6.2.2	Determinación de antocianos totales.....	31
3.6.2.3	Determinación de catequinas	32
3.6.2.4	Determinación del contenido polifenólico total.....	32
3.6.3	<i>Determinación del nivel de astringencia (Composición tánica y poder tánico)</i>	33
3.6.4	<i>Determinación de densidades ópticas a 420, 520 y 620 nm, intensidad de color y matiz.....</i>	33
3.7	Análisis sensorial	34
3.8	Tratamiento estadístico de los datos	35
IV	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4.1	Resultados de las mediciones polifenólicas y de color	36
4.1.1	<i>Componentes del color rojo e índice de PVPP.....</i>	36
4.1.2	<i>Contenidos de taninos totales, antocianos totales, catequinas e IPT.....</i>	43
4.1.3	<i>Composición tánica y poder tánico</i>	46
4.1.4	<i>Densidad óptica a 420, 520 y 620 nm, intensidad de color y matiz</i>	48
4.2	Análisis de componentes principales para las variables polifenólicas y de color.....	51
4.3	Características organolépticas de los vinos con distintos sistemas de crianza.....	53
4.4	Análisis de componentes principales para los caracteres organolépticos	59
V	CONCLUSIONES	61
VI	BIBLIOGRAFÍA	62

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Revisión bibliográfica del contenido polifenólico y del color entre vinos criado en barrica y vinos criado en depósito de acero inoxidable. Bibliographic revision of phenolic content and color between wines aged in barrels and wines aged in stainless steel tank.....	21
Tabla 2.2: Revisión bibliográfica del contenido fenólico y del color entre vinos criados en barrica, vinos criados en depósito de acero inoxidable y vinos criados en depósito con fragmentos de roble. Bibliographic revision of phenolic content and color between wines aged in barrels, wines aged in stainless steel tank and wines aged in stainless steel with oak fragments...23	23
Tabla 3.1: Análisis básicos de los vinos Malbec y Cabernet Sauvignon en el momento inicial. Basic analysis of Malbec and Cabernet wines at the inicial moment.....	28
Tabla 4.1: Componentes de color rojo e índice de PVPP de vinos Malbec con distintos sistemas de crianzas. Red color components and PVPP index of Malbec wines with different aged systems.	39
Tabla 4.2: Componentes de color rojo e índice de PVPP de vinos Cabernet Sauvignon con distintos sistemas de crianzas. Red color components and PVPP index of Cabernet Sauvignon wines with different aged systems....	40
Tabla 4.3: Taninos totales, antocianos totales, catequinas e IPT de vinos Malbec con distintos sistemas de crianzas.Total tannins, total anthocyanins, catechins and total polyphenols index of Malbec wines with different aged systems.	45
Tabla 4.4: Taninos totales, antocianos totales, catequinas e IPT de vinos Cabernet Sauvignon con distintos sistemas de crianzas. Total tannins, total anthocyanins, catechins and total polyphenols index of Cabernet Sauvignon wines with different aged systems.	46

Tabla 4.5: Composición tánica y poder tánico de vinos Malbec con distintos sistemas de crianzas. Tannic composition and tannic power of Malbec wines with different aged of systems.	47
Tabla 4.6: Composición tánica y poder tánico de vinos Cabernet Sauvignon con distintos sistemas de crianzas. Tannic composition and tannic power of Cabernet Sauvignon wines with different aged of systems.	48
Tabla 4.7: Absorbancias a 420,520 y 620 nm, intensidad de color y matiz de vinos Malbec con distintos sistemas de crianzas. . Wine absorbance to 420, 520 and 620 nm, color intensity and color hue of Malbec wines with different aged of systems.	50
Tabla 4.8: Absorbancias a 420,520 y 620 nm, intensidad de color y matiz de vinos Cabernet Sauvignon con distintos sistemas de crianzas. Wine absorbance to 420, 520 and 620 nm, color intensity and color hue of Cabernet Sauvignon wines with different aged of systems.	51
Tabla 4.9: Características sensoriales para el vino Malbec con distintos sistemas de crianza. Sensorial Characteristic for Malbec wine with different aged system.....	55
Tabla 4.10: Características sensoriales para el vino Cabernet Sauvignon con distintos sistemas de crianza. Sensorial characteristic for Cabernet Sauvignon wine with differents aged system.....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 4.1: Componentes de color rojo e índice de PVPP para los vinos Malbec y Cabernet Sauvignon con diferentes sistemas de crianza (las barras verticales indican desviación típica). Red color components and PVPP index on Malbec and Cabernet wines with different aged of systems. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva 41
- Figura 4.2: Evolución de los componentes del color rojo para vinos Malbec y Cabernet Sauvignon con diferentes sistemas de crianza (las barras verticales indican desviación típica). Components color evolution of Malbec and Cabernet Sauvignon wines with different aged systems. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva 44
- Figura 4.3: Taninos totales, antocianos totales, catequinas e IPT de vinos Malbec y Cabernet Sauvignon con diferentes sistemas de crianza (las barras verticales indican desviación típica). Total tannins, total anthocyanins, catechins and total polyphenols index of Malbec and Cabernet Sauvignon wines with different aged systems. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva..... 47
- Figura 4.4: Composición tánica y poder tánico de vinos Malbec y Cabernet Sauvignon con distintos sistemas de crianzas. (las barras verticales indican desviación típica). Tannic composition and tannic power of Malbec and Cabernet Sauvignon wines with different aged of systems. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva. 49

Figura 4.5: Absorbancias a 420,520 y 620 nm, intensidad de color y matiz de vinos Malbec y Cabernet Sauvignon con diferentes sistemas de crianza (las barras verticales indican desviación típica). Wine absorbance to 420, 520 and 620 nm, color intensity and color hue of Malbec y Cabernet Sauvignon wines with different aged of systems. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva. 52

Figura 4.6: Análisis de componentes principales para las variables polifenólicas y de color de los vinos Malbec y Cabernet Sauvignon. Principal Component Analysis for phenolics and color variables of Malbec and Cabernet Sauvignon wines. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: Barrica reacondicionada. Bnuev: Barrica nueva 53

Figura 4.7: Descriptores sensoriales con diferencia significativa para el vino Malbec. Sensorial descptors with significative difference of Malbec Wines. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB:”dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva 57

Figura 4.8: Descriptores sensoriales con diferencia significativa para el vino Cabernet Sauvignon. Sensorials desciptors with significative difference of Cabernet Sauvignon Wines. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: Barrica nueva 57

Figura 4.9: Descriptores sensoriales de vinos Malbec y Cabernet Sauvignon con diferentes sistemas de crianza (las barras verticales indican desviación típica). Sensors descriptors of Malbec and Cabernet wines with different aged systems. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva..... 60

Figura 4.10: Análisis de componentes principales para los descriptores sensoriales de los vinos Malbec y Cabernet Sauvignon. Principal Component Analysis for sensorial descriptors of Malbec and Cabernet Sauvignon wines. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva 61

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes de la crianza en barrica

Durante siglos, la principal utilidad del tonel fue como medio de transporte de los vinos. Con el correr de los años, se descubrió que durante el transporte y almacenamiento de los vinos en toneles, siempre que alguna alteración no estropeará la calidad del producto, se producía un mejoramiento del vino. Este mejoramiento sería la raíz de nuestro actual concepto de crianza (Vivas, 2005).

En la actualidad el uso de la barrica de roble en la crianza de los vinos de guarda es una tradición muy respetada. Se ha convertido en una técnica de alta calidad para la maduración de los vinos, pero no es la única, ni probablemente la más fácil, aunque sí seguramente la más cara (Naudin, 2003).

La crianza del vino en barricas de roble es un fenómeno realmente complejo en el que participan diversos procesos mediante los cuales el vino se transforma ganando complejidad y estabilidad (Ribéreau-Gayon et al., 1999). La barrica puede ser descrita como la interfase entre el medio líquido (vino) y el medio gaseoso (aire). EL carácter poroso y permeable de esta envoltura de madera permite que se desarrollen fenómenos de intercambio complejo (líquido, gas y extraíbles) que constituyen precisamente la originalidad y el interés de la técnica de crianza en barrica de roble.

Durante la estadía del vino en barrica ocurren fenómenos sumamente importantes. Se produce una pérdida progresiva del anhídrido carbónico (CO_2), la evaporación continua de agua y alcohol, ocurre una clarificación espontánea, se produce la estabilización tartárica del vino y también el aporte al vino de moléculas odorantes como los isómeros de la β -metil- γ -octalactona, con olor a coco, el eugenol, con olor a clavo de olor, la vainillina, que es la principal responsable del aroma a vainilla, y otras moléculas que aportan aromas a pan tostado, pimienta, regaliz, etc (Dubois y Dekimpe, 1982; Dubois, 1989). Por otro lado los compuestos polifenólicos experimentan profundas modificaciones y también ocurre una cesión de ciertos compuestos fenólicos, llamados elagitaninos, de la madera al vino.

1.2 El rol de los elagitaninos

Uno de los compuestos fenólicos más importantes que la madera de roble transfiere al vino son los taninos elágicos. Estos, juntos con los taninos gálicos, comprenden lo que conocemos como taninos hidrolizables, debido a que, en hidrólisis ácida, liberan ácido elágico y gálico respectivamente. En la madera de roble aparecen dos elagitaninos isómeros, la vescalagina y la castalagina (Ribéreau-Gayon et al., 1999). Estas moléculas son hidrosolubles y pasan rápidamente a la solución en los medios hidroalcohólicos (Moutonet et al., 1989). Su oxidabilidad (Vivas y Glories, 1996) y sus propiedades gustativas (Pocock et al., 1994) les confieren un rol muy importante en la crianza de los vinos tintos. Quinn y Singleton (1985) opinan que estos fenoles explican la mayor astringencia y amargo de los vinos criados en barrica, aunque según Somers (1990) la concentración de estos compuestos en el vino es muy baja como para que influya en las características sensoriales.

Su importancia radica en que consumen prioritariamente el oxígeno disuelto protegiendo otros compuestos del vino. Los elagitaninos actúan como un regulador de la oxidación, facilitando la peroxidación del alcohol. Esta reacción induce la condensación entre taninos y antocianos vía acetaldehído favoreciendo la estabilización del color. Por esta razón, la estructura del vino es modificada, debido a que se produce una disminución de la astringencia por un mayor nivel de polimerización (Vivas y Glories, 1996). Los elagitaninos aceleran la condensación de las proantocianidinas limitando los procesos de degradación, como la precipitación de los taninos condensados y la degradación de las antocianos. (Vivas et al., 1993). También hay que destacar que estos compuestos fenólicos, directamente sin oxidación o indirectamente en su forma oxidada, atrapan y oxidan el exceso de compuestos azufrados volátiles responsables de los olores de reducción (Chatonnet, 2007). Esta acción no es específica de los tioles no deseables, teniendo en cuenta que existen compuestos azufrados muy interesantes en el plano organoléptico, responsables del carácter frutado de los vinos tintos jóvenes (Blanchard, 2000).

Su poder de oxidación está relacionado con su estructura molecular. La presencia de numerosas funciones oxhidrilos en la posición ortho, en la periferia de la estructura molecular, sugiere a muchos autores que estarían muy relacionadas con el proceso de oxidación de los vinos (Pontallier et al., 1982; Glories, 1987).

1.3 El roble y su influencia en los fenómenos de copigmentación

La copigmentación, fenómeno que incrementa el color del vino, se fundamenta en que las moléculas de antocianos son planas y pueden formar asociaciones entre ellas o con otras moléculas denominadas copigmentos, siendo las uniones entre estas moléculas de tipo débil (Zamora, 2003) . Pueden actuar como copigmentos, diferentes compuestos como por ejemplo: ácidos fenólicos, flavonoides, aminoácidos, nucleótidos, polisacáridos, etc (Mazza y Brouillard, 1990). Algunos autores postulan 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). La madera del roble nueva favorecería el proceso de copigmentación debido a la simple absorción del SO₂ sobre la superficie del roble o bien debido a la cesión de compuestos que podrían actuar como cofactores y complementar aquellos copigmentos que ya existen en el vino. (Boulton, 2001). Según Boulton (2001) un alto nivel de copigmentación inhibe la polimerización, debido a que muchos de los flavonoides podrían actuar como cofactores. De esta manera las reacciones de polimerización serían mucho más lentas en un vino con alto nivel de copigmentación, La copigmentación reduciría el nivel de antocianos libres y las tasas de oxidación, para los antocianos y los compuestos que actúan como cofactores. Esto protegería a los compuestos de la oxidación y favorecería la formación de pigmentos rojos en vez de pigmentos marrones. También dependiendo del tipo de copigmentos no sólo se ve modificada la intensidad de color del vino sino también la tonalidad (Santos-Buelga, 2001)

1.4 La crianza de los vinos y su influencia en la composición polifenólica

Durante la crianza, los compuestos polifenólicos experimentan profundas modificaciones. Según Ribéreau-Gayon y otros (1999) las principales consecuencias de esta transformación se traducen en la modificación de la intensidad colorante que en un primer tiempo sufre un aumento, y una estabilización del color. Este aumento va acompañado de una menor concentración en antocianos totales. Esta aparente contradicción se debe a que en un vino joven el color depende básicamente de la composición en antocianos libre y de los copigmentos (Dangles y Brouillard, 1992) que darán origen a los fenómenos de copigmentación (Mazza y Brouillard, 1990;

Boulton, 2001). A medida que el vino envejece los antocianos libres van desapareciendo del vino debido a su degradación (King et al., 1980; Furtado et al., 1993), su transformación en nuevos pigmentos: piranoantocianos o vitisinas (Bakker y Timberlake, 1997) y debido a su combinación con flavanoles. Este tipo de combinación presentan a determinado pH una mayor contribución al color del vino (Zamora, 2003), por ello a pesar de que el vino tiene menor concentración de antocianos totales, presenta una mayor intensidad de color.

Los mecanismos de combinación entre antocianos y flavanoles pueden ser mediante unión directa o mediante la participación de una molécula de etanal y la formación de un puente etilo. Este último mecanismo se produce durante la crianza en barrica debido a que esta es un recipiente poroso que permite el paso continuo de trazas de oxígeno. Esta oxigenación moderada se realiza por la boca, por las juntas de las duelas que conforman la barrica y a través de las propias duelas (Vivas, 1997). Esta microoxigenación proporciona el sustrato necesario para que las reacciones de polimerización y combinación de los antocianos y las procianidinas tengan lugar (Pontallier et al., 1982; Feuillat et al., 2003). El oxígeno reacciona con los compuestos fenólicos, formando quinonas y agua oxigenada. Esta última oxida el alcohol etílico presente en el vino formando etanal y 2 moléculas de agua (Singleton y Wildenradt, 1974; Timberlake y Bridle, 1976) El etanal sirve de unión entre los diferentes constituyentes y se produce la polimerización de los taninos y antocianos estabilizando el color del vino (Timberlake y Bridle, 1976; Singleton, 1987) y suavizando la astringencia (Ribéreau-Gayon et al., 1999). Así mismo se producirá una cierta precipitación de la materia colorante del vino, evitando que esta parte inestable de color precipite después en la botella (Ribéreau-Gayon et al., 1999).

La polimerización de las proantocianidinas, que son las principales responsables de la astringencia de los vinos, (Noble, 1990; Robichaud y Noble, 1990) también puede ser de forma directa o bien mediante la intervención del oxígeno (Ribéreau-Gayon et al., 1999).

Los flavanoles monómeros son más amargos que astringentes, mientras que los oligómeros y polímeros que se forman sin intervención del oxígeno, son sobre todo percibidos como astringentes. Por lo tanto esta polimerización dará lugar cada vez a moléculas más grandes, lo que se traducirá inicialmente en un incremento de la astringencia (Cheynier et al., 2003), una disminución del sabor amargo (Arnold et al.,

1980) y en un incremento del color amarillo del vino (Ribéreau-Gayon et al., 1999). Hay que tener en cuenta que cuando las moléculas alcanzan cierto grado de polimerización pueden precipitar disminuyendo de esta manera su astringencia (Lea y Arnold, 1978; Noble, 1990). Por otro lado la polimerización de las proantocianidinas con intervención del oxígeno, se favorece durante la crianza en barrica y a diferencia de la condensación directa, provocará una disminución de la astringencia, incluso sin que se produzcan precipitaciones de grandes polímeros. Esto se debe a que por la configuración espacial de las moléculas hay menor número de grupos hidroxilos capaces de reaccionar con proteínas. (Ribéreau-Gayon et al., 1999; Zamora, 2003)

También se puede producir una disminución de la astringencia por la formación de complejos entre las proantocianidinas y los polisacáridos y péptidos. Aún en el caso de que el complejo formado permanezca en disolución, se producirá una disminución de la astringencia ya que al estar bloqueados los grupos OH, estos no podrán unirse a las proteínas de las salivas. (Ribéreau-Gayon et al., 1999; Zamora, 2003)

1.5 El uso de fragmentos de roble como método alternativo de crianza.

A pesar de todas las ventajas citadas, las barricas tienen varios inconvenientes. Los costos son muy elevados, alrededor de 700 € la barrica de roble francés y 500 U\$S la de roble americano. Su vida útil es corta, duran entre 3 y 5 años, debido a que dejan de ceder compuestos y su utilización prolongada produce que sus poros se obturen por la precipitación paulatina del vino, disminuyendo poco a poco su capacidad de oxigenación. Actualmente existen métodos alternativos de crianza que consisten en fragmentos de roble (chips, Dominó, polvo, duelas, etc.) que se agregan al vino. La utilización de madera en sus diferentes formas (al margen del uso de barricas y otros toneles) para el tratamiento de vinos es una práctica relativamente antigua. La utilización de la madera para la clarificación del vino se remonta a la antigüedad. En el siglo XIX, encontramos una definición del denominado “vino de virutas” en el cual se colocaba en remojo virutas de roble para mejorarlo (Guimberteau, 1997). La gran difusión del agregado de madera al vino fue en Norteamérica luego de la publicación de diversos trabajos (Singleton y Draper, 1961; Singleton et al., 1971), dispersándose luego a los países vitivinícolas del nuevo mundo. Estos estudios demostraban que la disolución de los extractos del roble en solución hidroalcohólica

es más rápida mientras mayor es la superficie de intercambio de los fragmentos de roble y que es posible agregar dosis de fragmentos de roble de manera de igualar la extracción que se produce en la barrica. Por otro lado durante la crianza en barrica la extracción es más lenta debido a que el vino sólo tiene contacto con una de las caras de la madera.

Los chips pueden ser de roble francés o americano, sin tostar o con diferentes temperaturas de tostado y con distintas granulometrías. Esta determina la superficie de contacto de cada unidad y por lo tanto las dosis a emplear. Con estos sistemas, que han sido aceptados recientemente por la Unión Europea, los tiempos de crianza son significativamente inferiores al envejecimiento tradicional (Maga, 1989; Pollnitz et al., 1999). Al igual que la crianza en barricas, el agregado de roble ejerce una doble función: mejora la estructura del vino por el aporte de elagitaninos y cede diversas moléculas odorantes al vino (Davaux y Favarel., 2000).

1.6 El uso de barricas reacondicionadas como método alternativo de crianza

Otro método bastante utilizado para abaratar costos es el reacondicionamiento de las barricas usadas, técnica muy utilizada por pequeñas bodegas de Argentina y por elaboradores artesanales.

Existen numerosas técnicas que permiten regenerar las barricas. En realidad, una barrica usada sufre profundas modificaciones de composición que son irreversibles. En este contexto todo intento de reacondicionamiento parecería ilusorio. La mejor de las técnicas consistiría en cambiar una parte de la madera usada por madera nueva: cambio de los fondos y de algunas duelas; pero entonces el costo de la operación lo haría poco rentable (Vivas, 2005). Los métodos de reacondicionamiento empleados frecuentemente son el cepillado del barril, eliminando la capa de madera manchada por el vino y seguida, a veces, del requemado. El lijado permitirá un cierto incremento de la capacidad de oxigenación y un aumento de ciertos aportes de la madera a los vinos. No obstante debido a las oxidaciones que tienen lugar en la masa de las duelas, los resultados no son los mismos que en una barrica nueva. Al contrario, el requemado no es una operación satisfactoria y sería una práctica bastante arriesgada, ya que las duelas de la barrica que ya han contenido vino están impregnadas de compuestos fenólicos. Al elevarse la temperatura durante el retostado, ocurre la decarboxilación de los ácidos fenoles, produciendo gran cantidad

de fenoles volátiles, como el guayacol y sus derivados y el etil-4-fenol, que incrementa las notas animales, a quemado y torrefactas (Zamora, 2003).

1.7 Formulación y fundamentación

Los costos de las barricas, por el tipo de cambio en la Argentina, son inaccesibles para muchas bodegas. Debido a esto, muchas de ellas utilizan sistemas alternativos de crianza. El uso de estos, en algunos casos, busca reemplazar el envejecimiento tradicional e incluso, en muchas ocasiones, las bodegas que los utilizan niegan el uso de estos sistemas. Otras, sin embargo lo utilizan sin intentar reemplazar el uso de barricas, sino como un producto distinto a ofrecer en el mercado. En ambos casos, no se conocen claramente las consecuencias y los fenómenos que ocurren con el uso de estos sistemas, existiendo escasa bibliografía a nivel local e internacional.

1.8 Hipótesis de trabajo

- El vino criado en barricas, nueva y reacondicionada, presentará mayor intensidad de color, mayor nivel de color polimerizado, y menor nivel de taninos astringentes que el vino criado con fragmentos de roble y que el vino sin madera debido a la microoxigenación que experimentará el vino criado en barricas.
- El vino criado con fragmentos de roble presentará mayor intensidad de color, mayor nivel de color polimerizado, y menor nivel de taninos astringentes que el vino sin madera debido a que los elagitaninos favorecerán las uniones tanino-antocianos vía acetaldehído.
- El vino criado en barrica nueva será percibido con más color y menos astringencia que el vino criado con fragmentos de roble y este último será percibido con mayor color y menor astringencia que el vino criado sin madera.
- El vino criado en barrica reacondicionada presentará notas animales, a quemado y torrefactas

1.9 Objetivos

1.9.1 Objetivo general

Evaluar la influencia de distintos sistemas de crianza del vino sobre su composición polifenólica, color y características organolépticas.

1.9.2 Objetivos específicos

- Determinar el nivel de IPT, IC, color polimerizado, color copigmentado, taninos astringentes, no astringentes y totales de los distintos tratamientos.
- Determinar la influencia de el roble nuevo y la copigmentación.
- Evaluar las implicaciones organolépticas de los distintos tratamientos.
- Determinar los descriptores organolépticos de las barricas reacondicionadas.
- Determinar el efecto de los elagitaninos sobre los aromas de reducción.

II ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO

2.1 Evolución polifenólica, evolución del color y características organolépticas de los vinos criados en barrica.

Son numerosas y bastante contradictorias las experiencias que estudian la evolución polifenólica y del color de los vinos durante su envejecimiento en roble (Tabla 2.1). Estas diferencias entre autores hacen suponer que todavía no está bien claro el concepto de crianza y que aún queda mucho por profundizar e investigar en esta temática

Tabla 2.1: Revisión bibliográfica del contenido polifenólico y del color entre vinos criado en barrica y vinos criado en depósito de acero inoxidable. Bibliographic revision of phenolic content and color between wines aged in barrels and wines aged in stainless steel tank.

Variable	Mayor en barrica	Menor en barrica	Sin diferencias
IPT	Martinez et al., (2005) <i>sobre Tempranillo</i> Del Alamo et al., (2004) Pomar et al., (2001) Retali, (2003) Martinez et al., (2000) <i>con la variedad tempranillo y con la variedad Garnacha</i>	Vivas y Glories, (1993) Haba et al., (1995)	Martinez et al., (2000) <i>trabajando con el corte Tempranillo mas garnacha</i> De Beer et al., (2008)
IC	Pontallier et al., (1983) Vivas y Glories, (1993) Martinez, (2000) <i>sobre la variedad Tempranillo</i> Ribéreau-Gayon et al., (1999) Martinez et al., (2005)	Del Alamo et al., (2004) Haba et al., (1995) Martinez, (2000) <i>en garnacha y el corte tempranillo con Garnacha</i>	
Antocianos totales	Martinez, (2000) <i>para la variedad Garnacha</i> Haba et al., (1995) Del Alamo et al., (2004)	Vivas and Glories, (1993) Martinez, (2000) <i>en la variedad Tempranillo;</i> Ribéreau-Gayon et al., (1999) Zamora, (2003)	Pontallier et al., (1982) Peyron et al., (1994) Martinez et al., (2000) Vivas y Vivas de Gauleac, (2000) Perez-Prieto et al., (2003) Martinez et al., (2005) De Beer et al., (2008)
Uniones Tanino - antociano	Pontallier et al., (1982) Vivas y Glories, (1993) Ribéreau-Gayon et al., (1999)	Martinez (2000) <i>en el corte Tempranillo y Garnacha</i> Rensburg y Joubert(2002)	

	Martinez et al.,(2000) <i>trabajando sobre la variedad Tempranillo</i>	Del Alamo, (2004) <i>como polifenoles muy polimerizados</i>	
Proantocianidinas	Martinez, (2000) <i>en la variedad tempranillo y en la variedad Garnacha</i>	Vivas y Glories, (1993) Martinez (2000) <i>trabajando sobre el corte tempranillo más garnacha</i>	Martinez, (2005)
Polimerización proantocianidinas	Vivas y Glories (1993); Ribéreau-Gayon et al., (1999) Perez-Prieto et al., (2003); Martinez et al., (2005)	Del Alamo, (2004) <i>como polifenoles muy polimerizados</i>	
Catequinas	Del Alamo et al.,(2004)	Glories (1990) Haba et al., (1995) Martinez, (2000) Martinez et al. (2005) De Beer et al., (2008)	

En el aspecto sensorial, no hay tantas contradicciones como en la parte analítica. Es muy conocida la mayor complejidad de los caracteres organolépticos de los vinos provenientes de barricas. En los vinos que permanecen en depósito, la calidad organoléptica disminuye a lo largo del tiempo, debido a la pérdida de aromas frutados y a la ausencia de polimerización polifenólica (Naudin, 1986 a; Naudin, 1986 b). Son numerosos los ensayos en los cuales el vino criado en barrica fue mejor juzgado que el vino en depósito por un panel entrenado de degustación (Feuillat, 1982; Aiken y Noble, 1984; Haba et al., 1995; Rensburg y Joubert, 2002; Retali, 2003).

2.2 Evolución polifenólica, evolución del color y características organolépticas de vinos criados con fragmentos de roble.

Con respecto a los vinos criados en depósito de acero inoxidable con fragmentos de roble, puede observarse que también existe una gran contradicción entre autores, aunque en este caso es menor la cantidad de bibliografía disponible. (Tabla 2.2)

Tabla 2.2: Revisión bibliográfica del contenido fenólica y del color entre vinos criados en barrica, vinos criados en depósito de acero inoxidable y vinos criados en depósito con fragmentos de roble. Bibliographic revision of phenolic content and color between wines aged in barrels, wines aged in stainless steel tank and wines aged in stainless steel with oak fragments.

Variable	Mayor en Barrica	Mayor en depósito con ausencia de roble	Mayor en depósito con fragmentos de roble	Sin diferencias
IPT	Del Alamo et al., (2004)	Rensburg et al.,(2002)		
	-----			Sartini et al., (2007) <i>no incluyó barrica en el ensayo</i>
IC		Del Alamo et al., (2004)		
	-----	Sartini et al.,(2007)	Casassa et al., (2008) <i>no incluyó barrica en el ensayo</i>	
Antocianos totales	Del Alamo et al., (2004) Piracci et al., (2001a)			
	-----			Sartini et al.,(2007)
Polimerización			Rensburg y Joubert, (2002) Del Alamo et al., (2004)	
	-----		Casassa et al., (2008) <i>para los tratamientos con tostado doble a 180,190 y 210 °C</i>	Casassa et al., (2008) <i>para los tratamientos sin tostar, tostado doble mixto y tostado simple mixto</i> Sartini (2007)
Catequinas	Del Alamo et al., (2004)			
Taninos	Del Alamo et al, (2004)			

En el aspecto sensorial Spillman (1999) comparó el aroma del vino criado con chips y con barrica y observó que los chips tienen un inferior resultado a las barricas. Similares resultados obtuvieron otros autores (Davaux y Favarel, 2000; Rensburg y Joubert, 2002). Por otro lado Gutierrez (2002) y Piracci (2002) concluyeron que los vinos tratados con chips de roble americano tiene mayor intensidad de vainilla y mayor grado de astringencia y amargo que los vinos criados en barricas de la misma

especie. Si bien está documentado que los caracteres organolépticos de los vinos criados con chips son inferiores a los caracteres de los vinos envejecidos en barrica, es aceptado por algunos autores que el uso de éstos mejora la calidad sensorial del vino comparando con el mismo vino en depósito de acero inoxidable. Piracci (2001a) observó que el uso de chips o duelas de roble Americano o francés con diferentes niveles de tostado utilizado durante el proceso de elaboración y conservación del vino tienden a refinar y estabilizar el color del vino (Piracci et al., 2001a). La adición de virutas aportaría no solo taninos aromas al vino sino también azúcares, permitiendo una disminución de la astringencia (Davaux y Favarel 2000). También Rensburg (2002) obtuvo buenos resultados comparando con el vino control sin madera.

2.3 Características organolépticas de los vinos criados en barricas reacondicionadas

Aunque hay pocos antecedentes sobre el tema, han sido reportados los descriptores aromáticos de betún y de caucho quemado para los vinos criados en barricas en las cuales se ha realizado un nuevo tostado (Vivas, 2005).

III MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materia Prima

La experiencia fue realizada con uvas de las variedades Malbec y Cabernet-Sauvignon.

Las uvas de la variedad Malbec provinieron de la finca de la EEA INTA Mendoza ubicada en el distrito de Mayor Drummond, Luján de Cuyo, provincia de Mendoza (Argentina), a 33° 00' latitud Sur, 68° 51' longitud Oeste y 912 m snm. El viñedo, cuyo origen era una selección masal, estaba plantado a pie franco y las distancias de plantación eran 2,5 m entre hileras por 1,5 m entre plantas, con una densidad de plantación de 2666 plantas.ha⁻¹. El sistema de conducción fue espaldero alto con poda corta. La edad del viñedo al momento de realizar el ensayo era de 20 años y el rendimiento fue de 11000 kg.ha⁻¹.

Las uvas de la variedad Cabernet Sauvignon provinieron del distrito de Agrelo, Luján de Cuyo, provincia de Mendoza (Argentina), a 33° 10' 24,35 latitud Sur, 68° 54' 57,59 "longitud Oeste y 954 m snm. El origen del viñedo también fue una selección masal y se encontraba plantado a pie franco. Para esta variedad el sistema de conducción fue espaldero alto con poda corta. Las distancias de plantación fueron de 2,5 m entre hileras por 1,5 m entre plantas, con una densidad total de plantación de 2666 plantas.ha⁻¹. La edad del viñedo era de 15 años y el rendimiento fue de 6000 kg.ha⁻¹.

3.2 Cosecha

El momento óptimo de cosecha fue determinado por un seguimiento de los parámetros clásicos (°Brix, acidez total expresada en g/L de ácido tartárico y pH) y también siguiendo el protocolo de determinación de la madurez fenólica propuesto por Glories (1999). Se calcularon los antocianos potenciales, antocianos extraíbles, extractibilidad de los antocianos y contribución de taninos de las semillas. La cosecha se realizó atendiendo a un equilibrio entre los parámetros clásicos y el máximo nivel posible de los parámetros del protocolo de Glories. Las fechas de cosecha fueron del 20 de Marzo del 2007 para las uvas de la variedad Malbec y del 5

de Abril del 2007 para el caso del Cabernet Sauvignon. Ambas variedades se encontraban en óptimo estado sanitario y la misma fue realizada en horas de la mañana, de forma manual y en cajas de 18 kg de capacidad.

3.3 Elaboración del vino

La elaboración del vino Malbec y el posterior ensayo fueron realizados en el Centro de Estudios Enológicos de la Estación Experimental INTA EEA Mendoza. La elaboración y el ensayo del vino Cabernet Sauvignon fueron realizados en una bodega del medio. En ambos casos se utilizó el mismo protocolo de vinificación.

La elaboración comenzó con el descobajado y molienda de las uvas, luego se corrigió la acidez total con ácido tartárico de uso enológico (ORAMA^c), llevando la misma a 7 g.l⁻¹. Se sulfitó en el momento del encubado con dosis de 60 mg.l⁻¹. Los mostos se sembraron con una mezcla 50/50 de levaduras secas seleccionadas (Lallemand ICV D-254 y Lallemand EC-1118), en dosis de 30 mg.l⁻¹, con el agregado de activador de fermentación (Go Ferm) en dosis de 30 mg.l⁻¹. Se agregó un suplemento nutritivo (Fermaid) en dosis de 20 mg.l⁻¹ al tercer día de iniciada la fermentación. Se efectuaron dos remontajes diarios seguidos de un bazuqueo y la temperatura de la fermentación se mantuvo entre 26 y 28°C. Luego de concluida la fermentación alcohólica, cuando el vino llegó a rastros de azúcar, se realizó una maceración post-fermentativa para lograr un vino con características adecuadas para la crianza. El proceso total de fermentación alcohólica y maceración fue de 20 días. Después del descube el vino se mantuvo sobre sus borras hasta la realización completa de la fermentación maloláctica, que se monitoreó con cromatografía de papel siguiendo el método de Ribereau-Gayon (1954).

Los análisis básicos de los vinos terminados según los métodos oficiales argentinos se presentan en la tabla 3.1

Tabla 3.1: Análisis básicos de los vinos Malbec y Cabernet Sauvignon antes de iniciar los tratamientos. Basic analysis of Malbec and Cabernet wines before treatments.

	Alcohol (% Vol)	Acidez total (g.l ⁻¹)	Acidez volátil (g.l ⁻¹)	pH	Azúcares reductores (g.l ⁻¹)	Extracto Seco (g.l ⁻¹)
Malbec	14,70	5,15	0,65	3,56	1,8	26,87
Cabernet Sauvignon	13,68	4,45	0,63	3,77	2,07	25,98

3.4 Tratamientos

Los tratamientos y las características de los distintos sistemas de crianza fueron:

1. Barricas bordelesas de primer uso (Bnuev), marca “Nadalie”, de 225 l de capacidad, de roble de origen americano y con un nivel de tostado medio.
2. Barricas bordelesas reacondicionadas (Breac), de 225 l de capacidad y de más de 5 años de uso. Antes de ser reacondicionadas el vino que se encontraba en estas barricas fue evaluado sensorial y analíticamente. En el aspecto sensorial se controló que el vino no tuviera defectos “fenolados”, como aromas farmacéuticos o a caballeriza, propios de los compuestos etil-fenólicos causados por la levadura de contaminación *Bretanomyces sp.* (Ribéreau-Gayon, Glories et al. 1999) Por otro lado al mismo vino se le efectuó un análisis microbiológico. para asegurar la ausencia de unidades de formadoras de colonias de *Bretanomyces sp.* El reacondicionamiento fue realizado por una empresa del medio y consistió en el desarmado de las barricas, cepillado, retostado y rearmado de las mismas.
3. Vasija de acero inoxidable con fragmentos de roble americano (DOseB), de 100 litros de capacidad, con dominó de roble marca “A.P. John Coopers” y con un tostado de intensidad media. La dosis utilizada fue de 22 g.l⁻¹, de manera de igualar la superficie de contacto de la barrica determinada en 2,04 m² (DOseB). Esta se pudo calcular debido a que los trozos de roble tenían forma de dominó con de 3 cm de largo, 1 cm de ancho y 1 cm de profundidad, con una superficie total de 14 cm² y teniendo en cuenta que la superficie de contacto de la barrica es 2 m² y el peso se cada dominó de roble se determinó en 3,12 g.
4. Vasija de acero inoxidable con fragmentos de roble (DOdc) de 100 litros de capacidad, con dominó de roble marca “A.P. John Coopers” y con tostado de

intensidad media (DOdc). La dosis utilizada fue de 2 g.l⁻¹ y en la mitad del periodo de crianza se aumentó a 3 g.l⁻¹ según lo recomendado por Chatonnet (2007). Esta dosis coincide con la recomendación de los proveedores de estos insumos y también con las dosis que actualmente usan las bodegas del medio.

5. Vasija de acero inoxidable con ausencia de madera (Testigo), de 100 litros de capacidad. Este tratamiento fue tomado como control.

3.5 Diseño Experimental y condiciones de experimentación

Se realizó un diseño experimental completamente aleatorizado con tres repeticiones. Todos los tratamientos fueron puestos a temperatura constante de 15°C. Para no bloquear las reacciones de oxidación controlada, se mantuvo el nivel SO₂ libre en 25 mg.l⁻¹, determinado por el método Rankine (Vivas, 2005).

Los tratamientos Testigo, DOseB y DOdc fueron trasegados, en contacto con el aire, cada 3 meses a fin de eliminar borras y aromas de reducción.

Las alternativas Breac y Bnuev se trabajaron con barricas en posición normal (Bonde dessus) (Pontallier, 1992) y tapón de silicona. Se efectuaron rellenos semanales a fin de mantener las barricas completamente llenas y se realizaron trasiegos, al abrigo del aire, cada 3 meses para eliminar borras.

El ensayo comenzó el 5/07/07 y finalizó el 5/04/08, con un tiempo total de duración de 10 meses.

3.6 Mediciones polifenólicas y de color

Las mediciones analíticas se realizaron a los vinos iniciales antes de que fueran colocados en las distintas alternativas de crianza y luego se repitieron en la mitad del periodo y en la finalización del mismo. Para el caso de los análisis polifenólicos y de color, se utilizaron métodos que fueran rápidos y fácilmente realizables en bodega (Harbetson y Spayd, 2006). De hecho actualmente varios de los métodos citados en el presente trabajo son utilizados por bodegas del medio. Las determinaciones se realizaron en el Laboratorio de Polifenoles de la Estación Experimental Agropecuario Mendoza del INTA con un espectrofotómetro UV- Visible Cary 50 Bio, Varian.

3.6.1 Determinación de los componentes del color rojo e índice de PVPP

3.6.1.1 Determinación de los componentes del color rojo

Siguiendo la metodología propuesta por Levengood y Boulton (2004), se determinaron las fracciones de color debidas a color libre, color copigmentado y color polimérico. Para ello, las muestras fueron previamente filtradas con membrana de 0,45 μm y ajustadas a pH 3,60. Distintas fracciones de los vinos fueron tratadas con acetaldehído (A^{acet}) para liberar los antocianos asociados a SO_2 , con NaSO_3 (A^{SO_2}) para decolorar los antocianos monoméricos y diluidas 1:20 con agua (A^{20}) para romper la copigmentación.

La preparación de las soluciones y las posteriores lecturas se efectuaron de la siguiente manera:

A^{acet} : en una cubeta plástica de 10 mm de paso óptico se añadieron 2000 μl de vino y 20 μl de solución de acetaldehído al 10 %. Luego de 45 minutos, la muestra se trasvasó a una cubeta de 1 mm de paso óptico y se registró la lectura a 520 nm, la que fue referida a una cubeta de 10 mm multiplicando esta lectura por 10.

A^{20} : en una cubeta plástica de 10 mm de paso óptico se añadieron 100 μl de vino y 1900 μl de solución buffer pH 3,60 (preparada a partir de 24 ml de etanol absoluto, 176 ml de agua destilada y 0,5 g de bitartrato de potasio, procediendo luego al ajuste del pH de la solución resultante a 3,60 con ClH ó OHNa según necesidad. Luego de 15 minutos se registró la lectura a 520 nm.

A^{SO_2} : en una cubeta plástica de 10 mm de paso óptico se añadieron 2000 μl de vino y 160 μl de solución de SO_2 al 5 %. Luego de 15 minutos se registró la lectura a 520 nm.

Luego de realizar las lecturas se calcularon los componentes de color en base a las siguientes fórmulas:

$$\text{color copigmentado (CC)} = [A^{\text{acet}} - A^{20}/A^{\text{acet}}]$$

$$\text{color por antocianos libres (CL)} = [A^{20} - A^{\text{SO}_2}/A^{\text{acet}}]$$

$$\text{color debido a pigmentos polimerizados (CP)} = [A^{\text{SO}_2}/A^{\text{acet}}]$$

Con respecto a los “Pigmentos poliméricos”, es importante destacar que este término se considera poco exacto. Según Somers (1971) los pigmentos poliméricos son la fuente del color estable en el vino ya que resisten la decoloración del bisulfito y su color no depende del pH como en el caso de las antocianos. Hoy es sabido que no

todos los pigmentos incluidos en la definición de Somers son pigmentos poliméricos y por otro lado tampoco todos los antocianos incluidos en polímeros son estables y resistentes al SO₂ (Remy et al., 2000). Para el presente trabajo se seguirá usando este término pero atendiendo a esta aclaración.

3.6.1.2 Determinación del Índice de PVPP

El índice de PVPP, indica el porcentaje de antocianos que están combinados con taninos. El método consiste en la adsorción del vino sobre una columna de PVPP y en la elusión selectiva sólo de los antocianos libres. Los antocianos combinados y los taninos que quedan, son adsorbidos por el PVPP. Luego, los antocianos libres son determinados por el método de decoloración por metabisulfito de sodio (Ribereau-Gayon y Stonestreet, 1965; Hrazdina, 1970; Glories, 1984; Amerine y Ough, 1988). El índice de PVPP se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Índice PVPP} = 100 * (\text{AT} - \text{AL}) / \text{AT}$$

Donde:

AT=Antocianos totales

AL=Antocianos libres

3.6.2 *Determinación de contenidos de taninos totales, antocianos totales, catequinas e IPT*

3.6.2.1 Determinación de proantocianidinas (taninos condensados totales)

Para la determinación analítica de proantocianidinas totales se utilizó el método de Ribereau-Gayon (1966). Este método está basado en la reacción de Bate-Smith (1981) que experimenta un vino en un medio ácido y caliente y con una sal de Fe, como catalizador. La hidrólisis ácida provoca la ruptura de los enlaces intermonoméricos, generándose un carbocación para las unidades intermedias resultantes y observándose, de esta manera, la forma antociánica.

La técnica consistió en diluir el vino 1:10 con butanol. Luego se mezcló 0,1 ml de la muestra diluída con Butanol y 1,9 ml de solución reactiva (50 mg NH₄Fe(SO₄)₂, 90 ml de butanol y 10 ml HCl 12N). Se colocó la muestra a baño maría durante 20 minutos y luego se realizó la lectura a 547 nm en el espectrofotómetro. También se

preparó otra mezcla similar pero sin el catalizador y se efectuó la lectura a 547 nm sin someter a calentamiento. La concentración de proantocianidinas surgió de restar ambos valores de absorbancia y referirlo a una gama patrón confeccionada con cianidina. Este método es reproducible y fácil de realizar pero nos da sólo un valor aproximado de los taninos del vino y no nos da información de la estructura de los mismos (Ribéreau-Gayon et al., 1999).

3.6.2.2 Determinación de antocianos totales

El contenido de antocianos totales (AT) se determinó por el método de decoloración con metabisulfito de sodio (Ribereau-Gayon y Stonestreet, 1965; Amerine and Ough, 1988). El fundamento del método consiste en el blanqueo de los antocianos no polimerizados con metabisulfito de sodio en un medio fuertemente ácido para que los antocianos se manifiesten en su forma coloreada de catión flavilium. Luego los antocianos totales son dosados por diferencia con respecto a una muestra no sometida a blanqueo.

Operativamente se procedió de la siguiente manera: Se preparó una solución que contiene 1 ml de vino, 1 ml de solución de HCl 0,1% (en peso) en etanol y 20 ml de solución de CLH 2% (en peso) en agua. Se tomaron 10 ml de esta solución y se agregó 4 ml de agua (S1). A Otros 10 ml de solución se les agregó 4 ml de una solución de metabisulfito de sodio al 15% (S2). Luego se midió la DO a 520 nm de ambas soluciones con H₂O destilada como blanco.

Los mg.l⁻¹ de antocianos se calcularon con la siguiente fórmula:

$$AT = (\text{Abs "S1"} - \text{Abs "S2"}) * 885$$

Donde:

AT= Antocianos totales en mg.l⁻¹

Abs= absorbancia de la solución a 520 nm

885= absortibilidad molar de la malvidina-3-glucósido

3.6.2.3 Determinación de catequinas

Para estimar el nivel de catequinas se utilizó el método del *p*-dimetilamino cinamaldehído (DMACH) (Mc.Murrough y Mc Dowell, 1978; Zironi et al., 1992; Vivas et al., 1994). Este reactivo actúa como agente cromógeno, reaccionando en condiciones de fuerte acidez, con los carbonos 6 y 8, del núcleo “A” de los flavan-3-oles. Este reactivo permanece inalterado frente a fenoles simples, ácidos fenólicos, elagitaninos y galotaninos y prácticamente no reacciona con los antocianos. Sin embargo la reacción no es específica de los 3-flavanoles sino que este aldehído también reacciona con procianidinas diméricas y poco polimerizadas. Por esta razón se considera tan sólo un índice del control de contenido de catequinas (Zironi et al., 1992)

Se procedió de la siguiente manera: Se diluyó el vino 1:50 con metanol. Se mezclaron 600 µl del vino diluído con 3 ml de la solución DMACH. Se homogeneizo y se dejó reposar durante 10 minutos. Luego se determinó en el espectrofotómetro a 640 nm usando como blanco una solución de 3 ml de DAMCH con 600 ul de metanol

Las concentraciones de catequinas determinadas se calculan en mg. l⁻¹ de metanol a partir de una curva de calibración realizada con catequina patrón y se expresó como mg de catequina. l⁻¹ de vino

3.6.2.4 Determinación del contenido polifenólico total

Para determinar el contenido fenólico total se utilizó el Índice de Polifenoles Totales (IPT) (Lland et al., 1993; Ribéreau-Gayon et al., 1999). Se realizaron lecturas de la absorbancia a 280 nm, bajo luz ultravioleta y en cubeta de cuarzo de 10 mm de paso óptico. Previo a realizar las lecturas, se realizó una dilución de cada muestra con un factor de 1/100. Finalmente el IPT se calculó según la siguiente fórmula:

$$\text{IPT} = \text{DO280} * \text{D} - 4$$

Donde:

DO280= lecturas de la absorbancia a 280 nm.

D= factor de dilución

4= factor de corrección para deducir los no fenoles que pueden tener actividad en esa banda espectral

3.6.3 Determinación del nivel de astringencia (Composición tánica y poder tánico)

Para determinar el nivel de astringencia se utilizó el poder tánico y el índice de gelatina, con el cual se calcularon los taninos astringentes y no astringentes.

Para la determinación del poder tánico (De Freitas, 1995) se midió la turbidez, expresada en unidades de turbidez nefelométricas (NTU), provocada por la asociación de taninos con dosis cada vez mayores de ceroalbúmina bovina hasta la obtención de un máximo. Debido a que la relación entre la cantidad máxima de proteínas precipitadas y la cantidad de taninos se considera como una característica de estos últimos, es posible de definir al poder tánico sobre la base de la turbidez máxima obtenida.

El índice de gelatina expresa la astringencia de los taninos de acuerdo a su afinidad por las proteínas del tipo globulinas (Ribéreau-Gayon et al., 1999). Se realizó la precipitación de los taninos astringentes por tratamiento de las muestras con solución de gelatina y luego se dosó en el sobrenadante la concentración de proantocianidinas (taninos no astringentes) de acuerdo al método de Ribéreau-Gayon y otros (1966) citado en el punto 3.6.6. Los taninos astringentes se expresaron como diferencia entre los taninos totales y los taninos dosados en el sobrenadante.

La comparación en diferentes vinos del índice de gelatina y el poder tánico muestra que ellos varían en el mismo sentido y son complementarios. El índice de gelatina está ligado frecuentemente a la astringencia y el poder tánico a la astringencia y al amargo (Ribéreau-Gayon et al., 1999).

3.6.4 Determinación de densidades ópticas a 420, 520 y 620 nm, intensidad de color y matiz

EL índice de color (IC) se determinó como la suma de las absorbancias de las muestras a 420,520 y 620 nm según Glories (1984) y el matiz óptico como el cociente entre las absorbancias a 420 y 520 nm (Sudraud, 1958). Estas medidas se realizaron sobre el vino sin diluir, con una cubeta de cuarzo de 1mm de paso óptico.

3.7 Análisis sensorial

La evaluación sensorial se realizó mediante la técnica del análisis descriptivo. Esta herramienta, que antes era utilizada en otras bebidas (Meilgaard, 1991), permite describir las diferentes percepciones sensoriales de los vinos con una serie de términos y darle una magnitud mediante una escala (Catania y Avagnina, 2007). En este caso para la medición de la intensidad de cada uno de los descriptores se siguió la técnica lineal no estructurada.(Garriga-Trillo y Zamora, 2002). Los métodos no estructurados son aquellos que no limitan sus respuestas a opciones discretas. Es decir, existen infinitas posibilidades de respuesta. Para ellos se utilizó una recta continua de 12 cm de longitud para cada descriptor donde cada degustador debía marcar la intensidad de la sensación.

Debido a que los factores determinantes de la respuesta percibida están relacionados con la respuesta dada para la copa anterior (Garriga-Trillo y Zamora, 2002), se realizó una aleatorización de las copas para cada degustador. Se realizó una única sesión de análisis sensorial, con un panel de degustación integrado por 10 jueces entrenados, (6 jueces de sexo masculino y 4 jueces de sexo femenino) en el momento de finalización del periodo de crianza tanto para el vino Malbec como para el vino Cabernet Sauvignon.

En una degustación preliminar, los integrantes del panel seleccionaron y definieron por consenso cada uno de los descriptores que luego servirían para diferenciar los vinos. Los descriptores encontrados fueron dos sensaciones visuales (intensidad de color y matiz violeta), siete sensaciones olfativas (frutos rojos, canela, vainilla, chocolate, Betún, reducido y grafito), y cuatro sensaciones de boca (Astringencia, tabla, amargo y concentración). En el caso del vino Cabernet Sauvignon, no se encontró el descriptor “canela” y si en cambio el descriptor “Pimiento verde”

Debido a la gran cantidad de unidades experimentales de vino para cada variedad (15 vinos por variedad) se dividió la degustación de cada variedad en 3 subsesiones. En cada subsesión se degustaron 5 vinos correspondientes a cada uno de los 5 tratamientos de cada variedad.

El análisis sensorial se llevó a cabo en la sala de degustación del Centro de Estudios de Enología de la EEA INTA Mendoza. La temperatura de servicio de las muestras fue de 18°C, el volumen de servicio de 50 ml y las copas utilizadas fueron ISO de degustación de cristal transparente, de 200 ml de capacidad

La toma de las muestras a evaluar se realizó 24 horas antes de la sesión, recolectando las mismas en botellas de color verde de 750 ml de capacidad y realizando el tapado manual de las mismas con un tapón sintético (Neocork ®, CA, USA), de 38 x 22 mm. Antes de extraer las muestras se corregía el SO₂ libre a 30 mg.l⁻¹ por el método Rankine

3.8 Tratamiento estadístico de los datos

Las diferencias entre medias de cada variable, para cada tratamiento, fueron analizadas a partir de un Análisis de Varianza (ANOVA). Se utilizó el Test de Tukey y las diferencias se expresaron como la media de cada variable seguida del error estándar, con un nivel de significancia del 5 %. En algunos casos, cuando fue necesario, se analizaron diferencias significativas marginales (90% de confianza) o se realizaron las pruebas de diferencia de medias con el test LSD (95%).

Se realizó un análisis multivariado de manera separada para las variables analíticas y para las variables sensoriales, utilizando como método de reducción de información, el Análisis de Componentes Principales (ACP). En ambos casos para calcular la correlación de las distintas variables, se tomó como criterio que sólo las variables cuyos autovectores superaban los 2/3 de la carga máxima se correlacionan con el respectivo componente principal. Se utilizó el software estadísticos Infostat 2006.

IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados de las mediciones polifenólicas y de color

4.1.1 Componentes del color rojo e índice de PVPP

El tratamiento DOseB, junto con el tratamiento Testigo, obtuvieron el menor color copigmentado, el mayor color polimérico y el mayor índice de PVPP, diferenciándose del tratamiento Bnuev (tabla 4.1). Ambos tratamientos obtuvieron un alto nivel de polimerización posiblemente debido al bajo nivel de color copigmentado. Según Boulton (2001) la copigmentación inhibe la polimerización debido a que muchos de los flavonoides actúan como cofactores. En este caso no habría demasiados flavonoides actuando como cofactores y estos se encontrarían libres para que ocurran las reacciones de polimerización. En el vino testigo se pudieron ver más favorecidas las uniones directas y en DOseB las reacciones con intervención del acetaldehído (Vivas y Glories, 1996). En este último tratamiento, los elagitaninos, cedidos por la madera, actuaron como un regulador de la oxidación, facilitando la peroxidación del alcohol del vino y favoreciendo la condensación entre taninos y antocianos vía acetaldehído (Vivas y Glories, 1996). Si bien ambos tratamientos obtuvieron similar nivel de polimerización, el tratamiento Testigo obtuvo mayor color libre y el tratamiento DOseB el menor color total comparando con el resto de los tratamientos. Puede observarse que DOseB no incrementó su valor de polimerización respecto del vino inicial. Esto se debería a que en este tratamiento se produjo una adsorción de los antocianos libres sobre la superficie de los “dominós” de roble (Piracci et al., 2001a), fenómeno que no ocurrió en el vino Testigo debido a la ausencia de madera. La barrica nueva obtuvo el menor nivel de polimerización, diferenciándose de los tratamientos DOseB y Testigo. Puede observarse que el tratamiento Bnuev, a pesar de tener la misma superficie de contacto que DOseB, no experimentó pérdida de color total. Este fenómeno se podría deber a que la barrica nueva tenía menor cantidad de antocianos libres, susceptibles de ser adsorbidos sobre la madera. En este tratamiento los antocianos se encontraban protegidos por copigmentos (Boulton, 2001), fenómeno que no ocurrió en DOseB. La diferencia de

copigmentación entre ambos vinos se podría deber a que los distintos tratamientos no poseen la misma tasa de extracción. Esto se debería a que en el caso de los fragmentos de roble el origen de la madera puede no ser el mismo que para el caso las barricas, ni tampoco el tipo de secado ni el tostado (Chatonnet, 2007). En DOseB pudo haber un exceso de extracción de cofactores que sobresaturaron la solución y provocaron la precipitación de los mismos (Boulton, 2001).

Por su parte el tratamiento DOdc mostró valores intermedios entre el tratamiento Bnuev y los tratamientos Testigo y DOseB en lo que respecta a los valores de polimerización y copigmentación. Probablemente en el tratamiento DOdc la dosis utilizada no fue suficiente para provocar que precipitaran los cofactores ni el roble cedió tanto cofactores como en el caso de la barrica.

Ya ha sido reportado por Del Alamo y otros (2004) la aceleración de la crianza de los vinos tratados con altas dosis “dominó” de roble en comparación con la barrica. Sin embargo en aquel estudio, al igual que en el presente trabajo, el tratamiento sin madera obtuvo valores de polimerización mayores que el tratamiento con barrica. Similares resultados fueron obtenidos por Rensburg (2002).

Estos resultados, no concordarían con otras bibliografías, debido a que se encuentra bien documentado que los fenómenos de polimerización se producirían en la barrica debido a que ésta es un recipiente poroso que permite el paso continuo de trazas de oxígeno, y esta microoxigenación proporciona el sustrato necesario para que las reacciones de polimerización y combinación de los antocianos y las procianidinas tengan lugar (Pontallier et al., 1982; Feuillat et al., 2003). De hecho varios autores han obtenido mayor nivel de polimerización para las barricas en comparación con los vinos sin madera. Pontallier y otros (1982), Vivas y Glories (1993), Ribéreau-Gayon y otros (1999) y Martinez y otros (2000), confirmaron estos resultados. Sin embargo, trabajando sobre la variedad Malbec y conforme a lo que muestra la tabla 4.1, los resultados parecen coincidir con los obtenidos por Del Alamo y otros (2004), Rensburg (2002) y De Beer y otros (2008) no logrando el mayor nivel de polimerización del tratamiento con barrica.

Si bien el tratamiento Bnuev obtuvo el menor color polimerizado, también obtuvo el mayor color copigmentado diferenciándose de los tratamientos Testigo y DOseB. Algunos autores opinan que este tipo de compuestos suponen un estado intermedio para la formación de pigmentos más estables (Brouillard y Dangles, 1994; Boulton, 2001). Tal vez, en el presente trabajo, la variedad Malbec no tuvo

el tiempo suficiente para que el color copigmentado formara pigmentos poliméricos estables y superar, de esta manera, el valor de polimerización del resto de los tratamientos. Conforme a lo dicho por Boulton (2001), los antocianos se encontrarían protegidos por copigmentos y se irían liberando lentamente. De este modo las reacciones de polimerización ocurrirían sin pérdidas por oxidación. Es importante destacar que en los ensayos de Del Alamo y otros (2004), Rensburg (2002) y De Beer y otros (2008) no se determinó el componente de color copigmentado, debido a que no es detectado por métodos cromatográficos.

Tabla 4.1: Componentes de color rojo e índice de PVPP de vinos Malbec con distintos sistemas de crianzas. Red color components and PVPP index of Malbec wines with different aged systems.

Tratamiento	Color Total	Color Libre	Color copigmentado	Color polimérico	IPVPP
Vino inicial	10,08	4,54	2,52	3,02	55,32
Testigo *	10,97±0,26 b	4,30±0,32 b	1,72±0,47 ab	4,95±0,2 b	69,38±2,52 bc
DOdc	10,70±0,17 b	3,47±0,37 a	2,62±0,59 bc	4,61±0,5 ab	66,40±5,86 b
DOseB	10,08±0,27 a	3,63±0,46 ab	1,50±0,19 a	4,95±0,31 b	77,29±4,36 c
Breac	11,01±0,17 b	3,85±0,32 ab	2,67±0,4 bc	4,49±0,19 ab	59,94±1,77 ab
Bnuev	10,76±0,11 b	3,62±0,17 ab	3,10±0,04 c	4,04±0,07 a	56,44±1,01 a
P-valor	0,0016	0,0919	0,0023	0,0185	0,0003

Letras distintas entre filas indican diferencia significativa para el test de Tuckey $P < 0,05$. Color libre Test de tuckey $P < 0,1$. Se indica la media seguida de la desviación típica. *Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva

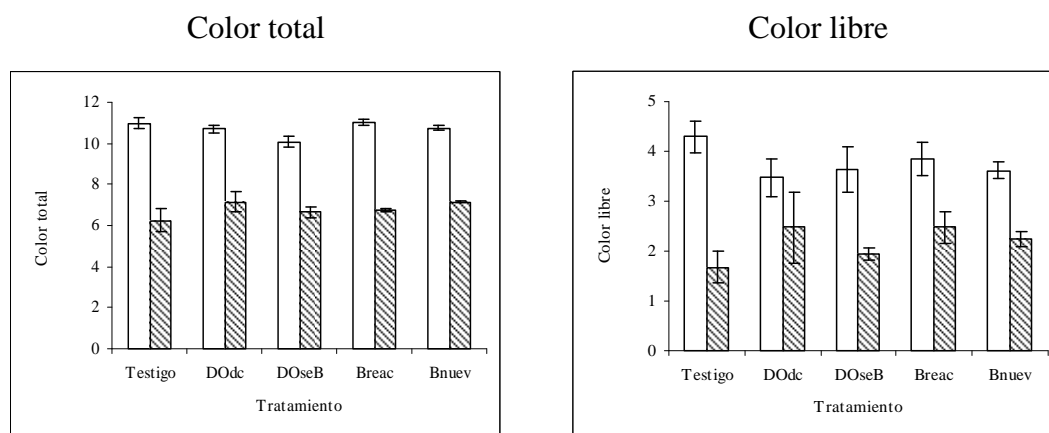
En el caso del Cabernet Sauvignon, sólo existió diferencia significativa para la variable color total (Tabla 4.2). Los tratamientos con mayor color total fueron DOdc y Bnuev. Estos tratamientos, tuvieron mayor copigmentación (figura 4.2), durante gran parte del periodo de crianza lo que evitó que se perdieran antocianos por oxidación o adsorción.

Tabla 4.2: Componentes de color rojo e índice de PVPP de vinos Cabernet Sauvignon con distintos sistemas de crianzas. Red color components and PVPP index of Cabernet Sauvignon wines with different aged systems.

Tratamiento	Color Total	Color Libre	Color copigmentado	Color polimérico	IPVPP
Vino inicial	6,50	2,60	1,63	2,28	51,15
Testigo*	6,25±0,57 a	1,67±0,32 a	1,16±0,28 a	3,42±0,35 a	70,70±2,28 a
DOdc	7,15±0,47 b	2,47±0,72 a	1,16±0,78 a	3,51±0,56 a	67,76±0,73 a
DOseB	6,65±0,26 ab	1,93±0,12 a	1,07±0,1 a	3,63±0,3 a	66,33±9 a
Breac	6,74±0,08 ab	2,47±0,32 a	0,75±0,26 a	3,53±0,04 a	72,10±5,9 a
Bnuev	7,16±0,06 b	2,23±0,15 a	1,38±0,13 a	3,58±0,08 a	64,83±6,67 a
P-valor	0,0482	0,1206	0,2517	0,7947	0,5420

Letras distintas entre filas indican diferencia significativa para el test de Tuckey $P < 0,05$. Color total test de LSD $P < 0,05$. Color copigmentado y color polimérico test de Kurskal Wallis $P < 0,05$. Se indica la media seguida de la desviación típica. *Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva

El vino Malbec tuvo mayores concentraciones de color total, color libre, color copigmentado y color polimerizado que el vino Cabernet Sauvignon (figura 4.1.) Obviamente esto se debe a que el vino inicial de la variedad Malbec tuvo mayor contenido de polifenoles totales que el vino Cabernet Sauvignon A su vez, en esta variedad, los sistemas de crianza con barrica (Bnuev y Breac) tuvieron claramente un mayor índice de PVPP, variable que refleja las uniones tanino-antocianos, respecto del vino Malbec. Habría una tendencia que permite suponer que en el vino Cabernet Sauvignon, los 10 meses de crianza fueron más adecuados para incrementar los valores de polimerización en Bnuev.



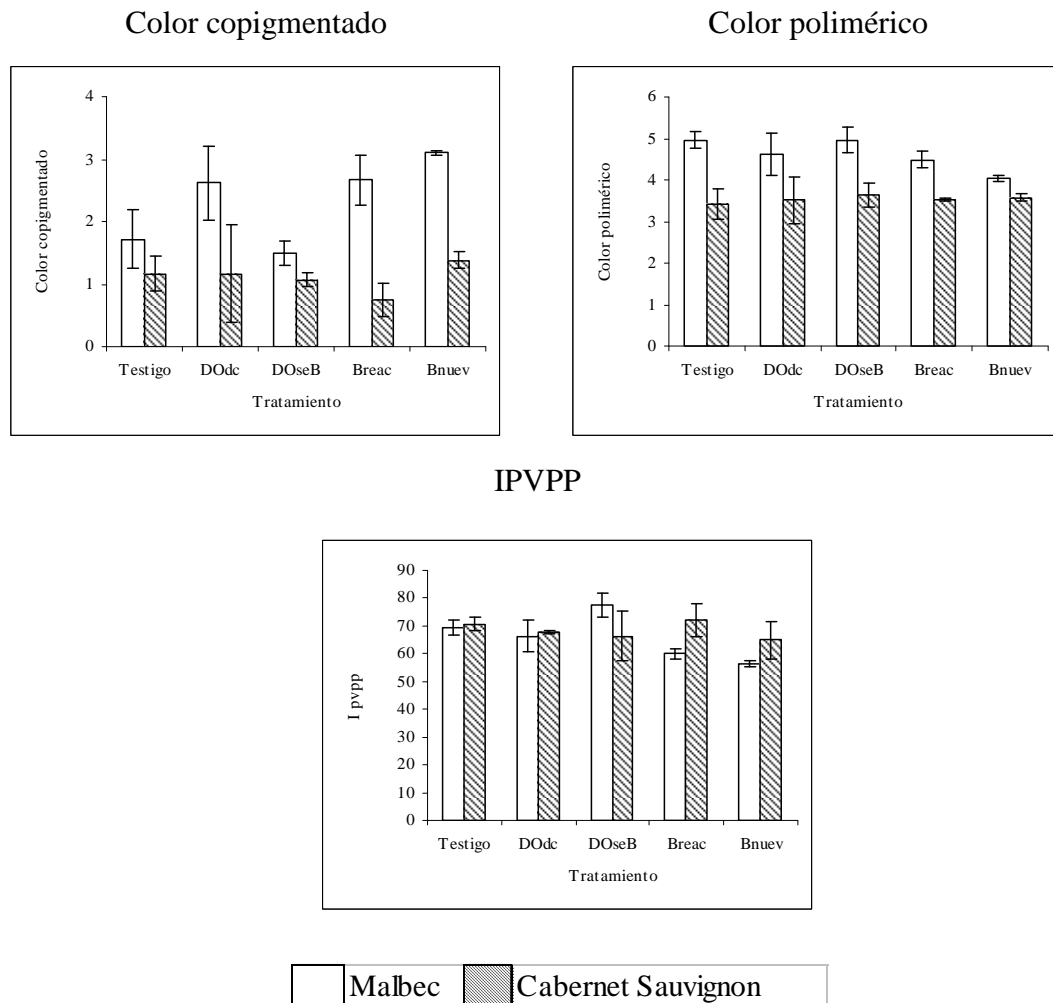


Figura 4.1: Componentes de color rojo e índice de PVPP para los vinos Malbec y Cabernet Sauvignon con diferentes sistemas de crianza (las barras verticales indican desviación típica). Red color components and PVPP index on Malbec and Cabernet wines with different aged of systems. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva

Para comprender los fenómenos ocurridos en los vinos de las variedades Malbec y Cabernet Sauvignon, es de utilidad observar la evolución de los componentes del color rojo (Figura 4.2).

Claramente se observa que ambas variedades fueron disminuyendo su nivel de color libre y aumentando el nivel de color polimérico. Esto coincide con lo citado por algunos autores (King et al., 1980; Furtado et al., 1993) que sugiere que cuando el vino envejece los antocianos libres van desapareciendo del vino debido a su degradación, su transformación en nuevos pigmentos: piranoantocianos o vitisinas (Bakker y Timberlake, 1997) o a su polimerización. En esta última

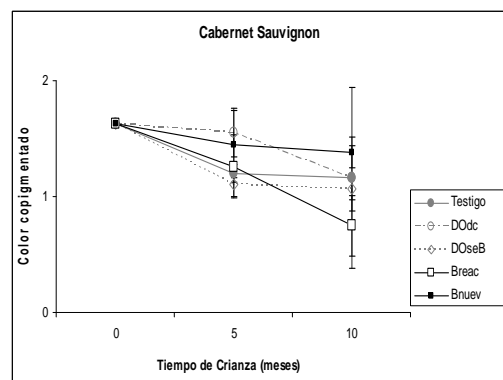
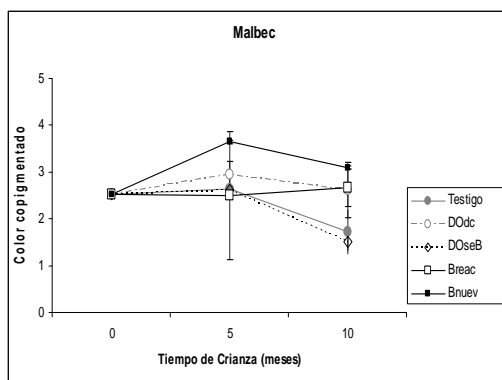
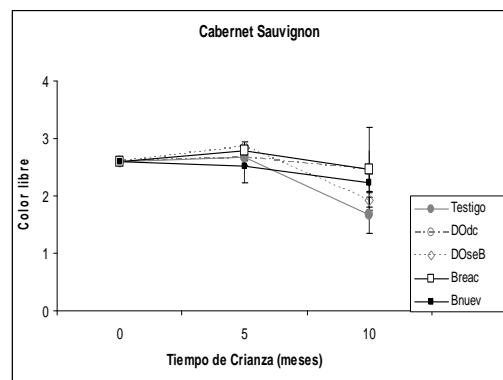
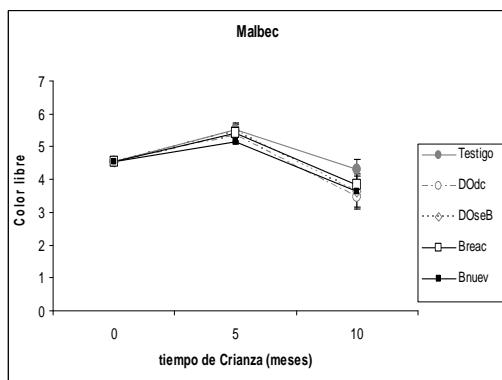
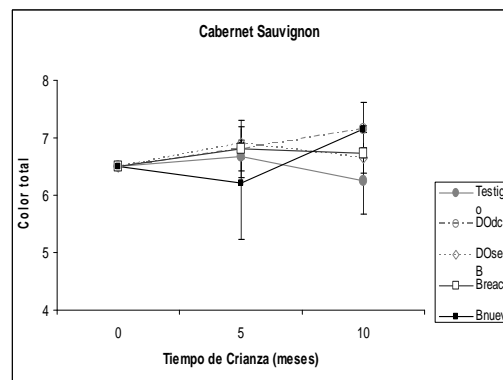
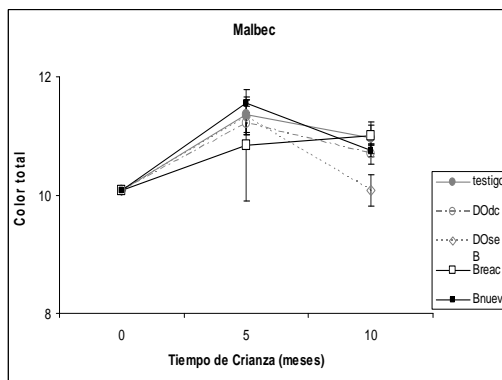
variable puede visualizarse que para ambas variedades el tratamiento Bnuev se mantuvo con el más bajo nivel de color polimérico durante la mayor parte del periodo de crianza. Sólo en el vino de la variedad Cabernet Sauvignon tuvo un gran incremento el nivel de polimerización durante los últimos meses de dicho periodo. Posiblemente si este vino hubiera estado más tiempo en bodega y conforme se observa en la curva, el tratamiento Bnuev hubiera superado en este parámetro al resto de los tratamientos. En esta variedad es importante destacar que el tratamiento DOdc también tuvo un incremento importante en la polimerización. Para la variedad Malbec, la alternativa de crianza Bnuev tuvo el mayor nivel de color copigmentado durante toda la etapa de crianza, al igual que los tratamientos DOdc y Breac (Figura 4.2).

En general se cumple que para ambas variedades los tratamientos que tuvieron mayor copigmentación son los que tuvieron menor nivel de polimerización. Esto se puede observar para los 10 meses de crianza, en el caso de la variedad Malbec y durante los 5 primeros meses para la variedad Cabernet Sauvignon, supuestamente debido a que la copigmentación inhibió la polimerización, haciendo más lenta las reacciones (Boulton, 2001)

El escaso tiempo de crianza explicaría la menor polimerización de las barricas comparativamente con el vino sin madera presentada en algunos trabajos (Rensburg y Joubert, 2002; Del Alamo et al., 2004). Por otro lado debido a los diferentes niveles de IPT de los distintos vinos, y también a que la capacidad de formar copigmentos sería una propiedad intrínseca de cada variedad, es que algunos autores (Pontallier et al., 1982; Vivas y Glories, 1993; Ribéreau-Gayon et al., 1999; Martínez et al., 2000) obtendrían en pocos meses mayor polimerización de los vinos criados en barricas comparativamente con vinos que se encuentran en depósitos de acero inoxidable.

Resumiendo, los vinos que se encontraban en bodega nueva llegaron a diferentes niveles de polimerización, comparativamente con el resto de los tratamientos, probablemente debido a los diferentes niveles de IPT iniciales que obtuvieron los mismos. El Cabernet Sauvignon tuvo menor concentración, reflejado por un menor índice de IPT. Debido a esto, se puede hipotetizar que el tiempo fue suficiente para que los antocianos protegidos por copigmentos hasta la mitad del periodo de crianza, incrementaran el nivel de color polimerizado (Figura 4.1). En cambio el

Malbec tuvo mayor IPT y entonces el tiempo no habría sido suficiente para que los antocianos que se encontraran formando copigmentos comenzaran a polimerizarse. Sobre la base de la explicación de los resultados de los componentes del color rojo para ambas variedades es posible comprender lo ocurrido para el resto de las variables polifenólicas.



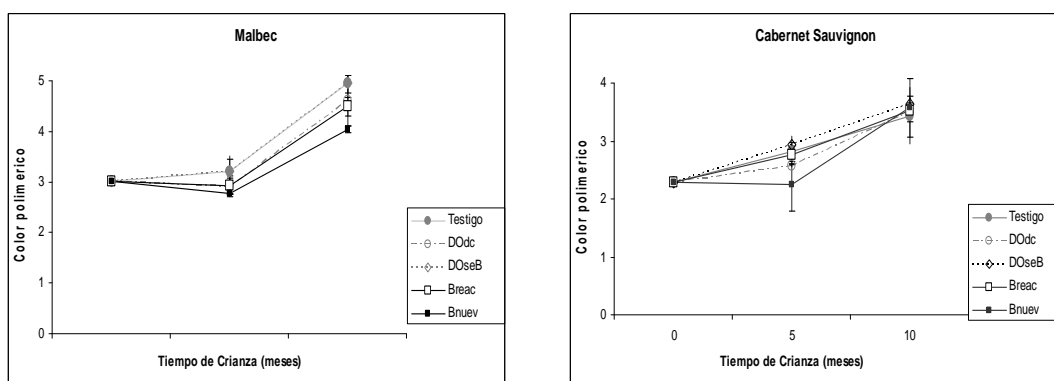


Figura 4.2: Evolución de los componentes del color rojo para vinos Malbec y Cabernet Sauvignon con diferentes sistemas de crianza (las barras verticales indican desviación típica). Components color evolution of Malbec and Cabernet Sauvignon wines with different aged systems. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva

4.1.2 Contenidos de taninos totales, antocianos totales, catequinas e IPT

En la variedad Malbec se obtuvieron diferencias en las variables antocianos totales, catequinas y en taninos condensados totales sólo se obtuvo una diferencia marginal ($p < 0,1$). (Tabla 4.3). El tratamiento DOseB obtuvo menor nivel de antocianos totales, diferenciándose del resto de los tratamientos. Este resultado fue similar al resultado del color total (Tabla 4.1), posiblemente debido a la adsorción de los antocianos sobre la superficie del roble, como ya se hipotetizó. Este tratamiento también obtuvo el menor nivel de catequinas y de taninos condensados totales que podría ser explicado por la mayor polimerización de catequinas formando grandes polímeros que luego precipitaron.

Los tratamientos con barrica (Breac y Bnuev) son los que tuvieron mayor nivel de antocianos totales y catequinas, lo que se debería a que el alto nivel de copigmentos protegió los polifenoles e inhibió la polimerización ya que muchos de los flavonoides actuaron como cofactores (Boulton, 2001). Similares resultados fueron obtenidos por Del Alamo y otros (2004) para las variables antocianos totales, catequinas y taninos condensados totales.

Tabla 4.3: Taninos totales, antocianos totales, catequinas e IPT de vinos Malbec con distintos sistemas de crianzas. Total tannins, total anthocyanins, catechins and total polyphenols index of Malbec wines with different aged systems.

	Taninos condensados Totales(mg.L ⁻¹)	Ant.totales (mg.L ⁻¹)	Catequinas (mg.L ⁻¹)	IPT
Vino inicial	2141,50	770,00	461,34	64,40
Testigo*	2044,92±366,99 ab	620,00±10 b	367,27±51,54 b	58,05±1,18 a
DOdc	2075,35±482,59 ab	630,00±30 b	411,00±43,9 bc	59,52±1,47 a
DOseB	1702,11±254,75 a	520,00±40 a	271,82±28,13 a	59,45±2,56 a
Breac	2505,03±87,74 b	670,00±10 bc	463,06±15,72 c	61,59±0,75 a
Bnuev	2005,37±112,18 ab	700,00±10 c	434,62±22,38 bc	60,93±1,33 a
P-valor	0,0902	0,0001	0,0005	0,1293

Letras distintas entre filas indican diferencia significativa para el test de Tuckey $P < 0,05$. Taninos condensados totales test de tuckey $P < 0,1$. Se indica la media seguida del desvío estándar. *Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva

Para el caso del vino Cabernet Sauvignon hubo diferencias significativas para las variables antocianos totales, catequinas e IPT (Tabla 4.4) . El tratamiento DOdc tuvo el mayor nivel de antocianos totales junto a Breac. En esta variedad, a diferencia del Malbec, no hubo diferencias entre los tratamientos Testigo, DOseB y los tratamientos con barrica. Numerosas experiencias no han obtenido diferencias en el nivel de antocianos entre el vino que se encontraba en barrica y el que se encontraba en depósito (Pontallier et al., 1982; Peyron et al., 1994; Martinez et al., 2000; Vivas y Vivas de Gauleac 2000; Perez-Prieto et al., 2003; Martinez et al., 2005; De Beer et al., 2008).

Los tratamientos DOseB y Testigo tuvieron menor nivel de catequinas con respecto a los otros tratamientos debido a la rápida polimerización experimentada por estas alternativas de crianza. Estas diferencias en los valores de catequinas coincidirían con los resultados de Del Alamo (2004).

Se observa que el tratamiento testigo obtuvo el menor valor de la variable IPT, posiblemente se debió a que experimentó una rápida polimerización que provocó oxidación de polifenoles y formación de moléculas que precipitaron debido a su gran tamaño y no hubo ningún agregado de elagitaninos que compensara esta pérdida como en el caso del tratamiento DOseB. El menor valor del IPT del vino criado en depósito de acero inoxidable en comparación con el vino en barrica ya fue reportado por Vivas y Glories (1993) y Haba y otros (1995).

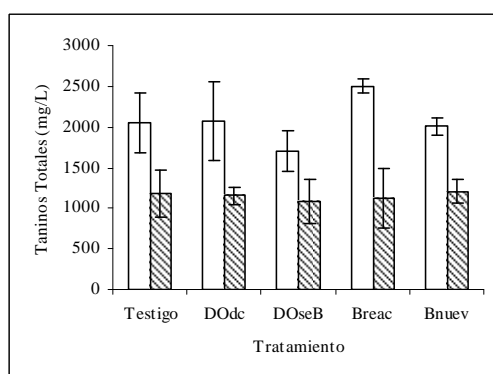
Tabla 4.4: Taninos totales, antocianos totales, catequinas e IPT de vinos Cabernet Sauvignon con distintos sistemas de crianzas. Total tannins, total anthocyanins, catechins and total polyphenols index of Cabernet Sauvignon wines with different aged systems.

	Taninos condensados totales (mg.L ⁻¹)	Ant.totales (mg.L ⁻¹)	Catequinas (mg.L ⁻¹)	IPT
Vino inicial	1668,60	500,00	442,01	50,00
Testigo*	1186,44±292,71 a	320,00±30 a	337,46±11,95 a	44,92±1,45 a
DOdc	1153,36±99,36 a	430,00±40 b	477,79±18,05 b	51,03±0,31 bc
DOseB	1088,83±273,56 a	330,00±20 a	378,56±34,76 a	53,52±1,89 c
Breac	1121,90±365,87 a	370,00±0 ab	436,55±9,61 b	48,12±0,52 b
Bnuev	1205,70±143,61 a	360,00±0 a	432,73±15,59 b	48,97±0,68 b
p-valor	0,9787	0,0007	0,0001	<0,0001

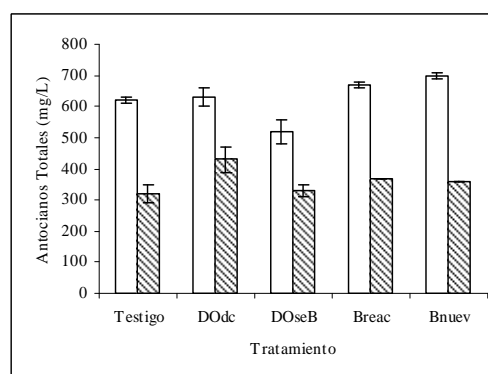
Letras distintas entre filas indican diferencia significativa para el test de Tuckey P<0,05. Se indica la media seguida del desvío estándar. *Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva

La variedad Malbec tuvo mayores valores de taninos totales, antocianos totales e IPT (Figura 4.3). Sin embargo, en los valores de catequinas las diferencias tienden a igualarse, en las dos variedades. Esto se podría deber a las características varietales del Cabernet Sauvignon

Taninos totales



Antocianos Totales



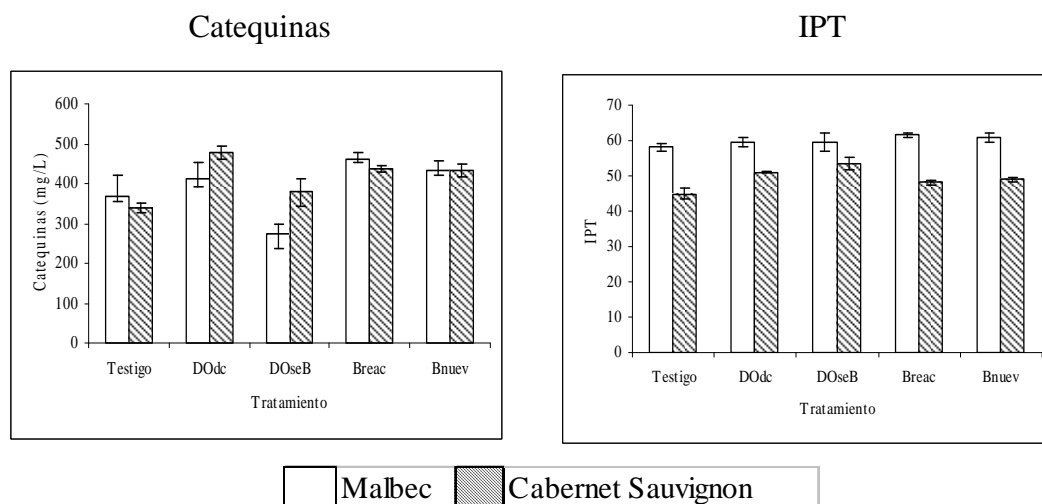


Figura 4.3: Taninos totales, antocianos totales, catequinas e IPT de vinos Malbec y Cabernet Sauvignon con diferentes sistemas de crianza (las barras verticales indican desviación típica). Total tannins, total anthocyanins, catechins and total polyphenols index of Malbec and Cabernet Sauvignon wines with different aged systems. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva

4.1.3 Composición tánica y poder tánico

No hay diferencias significativas para la variedad Malbec en los parámetros taninos astringentes, taninos no astringentes y poder tánico (Tabla 4.5). Similares resultados fueron obtenidos por Martínez (2005) luego de 12 meses de crianza comparando el vino de barrica de primer uso con respecto al vino que permaneció en depósito de acero inoxidable.

Tabla 4.5: Composición tánica y poder tánico de vinos Malbec con distintos sistemas de crianzas. Tannic composition and tannic power of Malbec wines with different aged of systems.

	Taninos condensados totales (mg.L ⁻¹)	Taninos astringentes (mg.L ⁻¹)	Taninos no astringentes (mg.L ⁻¹)	Poder tánico
Vino inicial	2141,50	1358,85	782,65	34,3
Testigo*	2044,92±366,99 ab	1986,88±368,55 a	58,03±5,33 a	56,63±1,91 a
DOdc	2075,35±482,59 ab	2043,77±517,84 a	31,58±35,58 a	54,10±3,86 a
DOseB	1702,11±254,75 a	1683,59±243,15 a	18,52±16,98 a	52,07±1,1 a
Breac	2505,03±87,74 b	2466,13±83,8 a	38,90±10,14 a	56,70±7,39 a
Bnuev	2005,37±112,18 ab	1984,03±120,12 a	21,35±18,53 a	55,10±3,12 a
P-valor	0,0902	0,1159	0,1940	0,6241

Letras distintas entre filas indican diferencia significativa para el test de Tuckey P<0,05. Taninos condensados totales test de tuckey P<0,1. Se indica la media seguida de la desviación típica. *Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva

En el caso del Cabernet Sauvignon, no hay diferencias en cuanto al nivel de taninos astringentes y no astringentes, pero sí hay diferencias en cuanto al poder tánico presentando Bnuev el mayor nivel (Tabla 4.6). Posiblemente la tendencia al mayor nivel de taninos explique este comportamiento. Este tratamiento al haber conservado las proantocianidinas más protegidas por la copigmentación durante gran parte del periodo de crianza, no permitió su oxidación ni su precipitación.

Tabla 4.6: Composición tánica y poder tánico de vinos Cabernet Sauvignon con distintos sistemas de crianzas. Tannic composition and tannic power of Cabernet Sauvignon wines with different aged of systems.

	Taninos condensados Totales (mg.L ⁻¹)	Taninos astringentes (mg.L ⁻¹)	Taninos no astringentes (mg.L ⁻¹)	Poder tánico
Vino inicial	1668,60	296,22	1372,37	37,4
Testigo*	1186,44±292,71 a	1097,00±283,68 a	89,43±22,95 a	55,63±1,17 ab
DOdc	1153,36±99,36 a	1100,44±94,48 a	52,92±5,56 a	51,97±2,02 a
DOseB	1088,83±273,56 a	1050,82±304,58 a	38,01±32,55 a	56,00±3,42 ab
Breac	1121,90±365,87 a	1060,52±347,4 a	61,39±24,22 a	53,50±1,15 a
Bnuev	1205,70±143,61 a	1152,51±105,25 a	53,19±39,61 a	59,43±2,05 b
P-valor	0,9787	0,9876	0,2923	0,0149

Letras distintas entre filas indican diferencia significativa para el test de Tuckey $P < 0,05$. Se indica la media seguida de la desviación típica. *Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva

Si bien la variedad Malbec obtuvo mayor nivel de taninos totales y taninos astringentes, la variedad Cabernet Sauvignon tuvo mayor nivel de taninos no astringentes (Figura 4.4). Esta diferencia nuevamente podría atribuirse a un efecto varietal, debido a que ya existían cuando ambos vinos iniciaron su crianza.

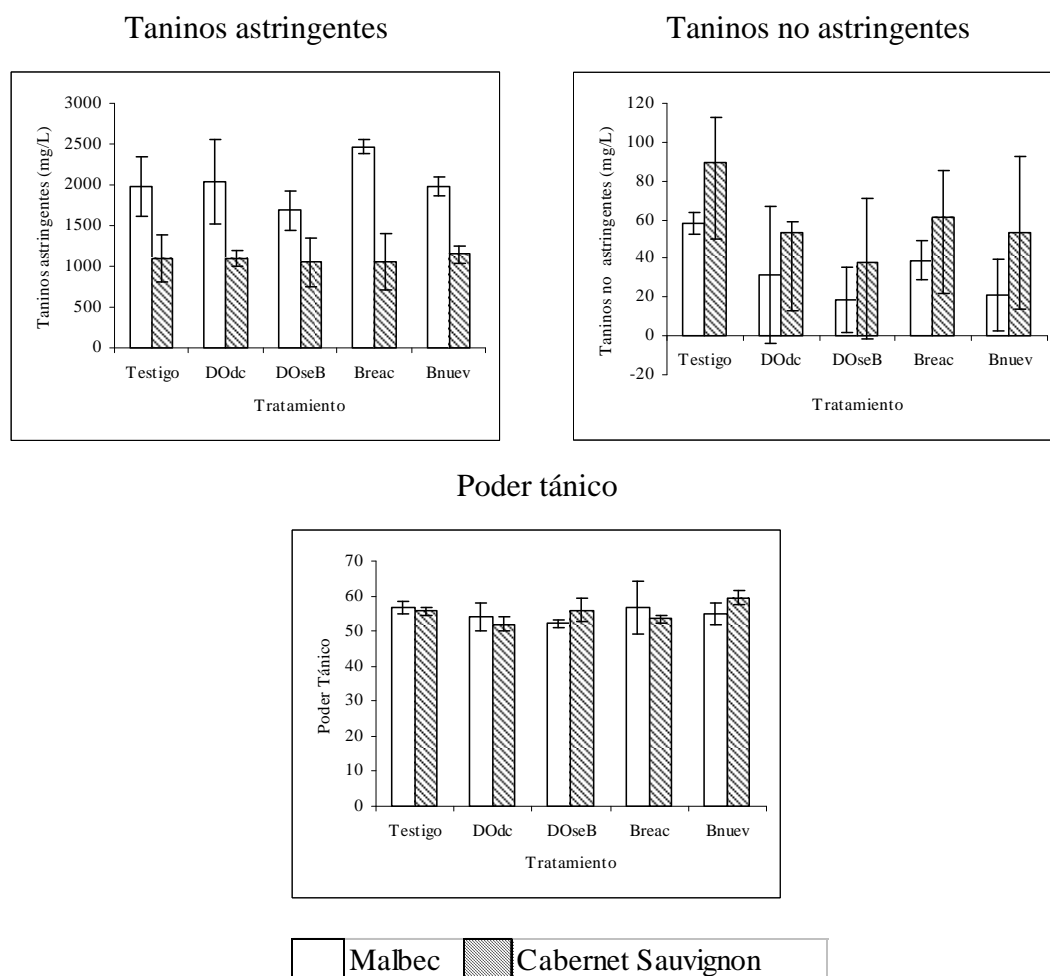


Figura 4.4: Composición tánica y poder tánico de vinos Malbec y Cabernet Sauvignon con distintos sistemas de crianzas. (las barras verticales indican desviación típica). Tannic composition and tannic power of Malbec and Cabernet Sauvignon wines with different aged of systems. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva.

4.1.4 Densidad óptica a 420, 520 y 620 nm, intensidad de color y matiz

Para el vino Malbec los tratamientos con barrica obtuvieron la menor intensidad de color, las menores densidades ópticas a 520 y 620 nm y los mayores matices (Tabla 4.7). Las diferencias se deberían a que los tratamientos Testigo, DOdc y DOseB alcanzaron mayor nivel de polimerizaciones y este tipo de uniones estables tienen mayor contribución en el color del vino (Zamora, 2003).

Tabla 4.7: Absorbancias a 420,520 y 620 nm, intensidad de color y matiz de vinos Malbec con distintos sistemas de crianzas. . Wine absorbance to 420, 520 and 620 nm, color intensity and color hue of Malbec wines with different aged of systems.

	DO 420 nm	DO 520 nm	DO 620 nm	IC	Matiz
Vino inicial	0,493	0,88	0,202	1,58	0,56
Testigo*	0,63±0,03 b	1,08±0,04 c	0,33±0,02 b	2,04±0,09 b	0,58±0 a
DOdc	0,60±0,06 b	1,03±0,1 bc	0,30±0,05 b	1,93±0,2 b	0,58±0,01 a
DOSeB	0,61±0,01 b	1,04±0,01 bc	0,32±0,01 b	1,96±0,03 b	0,58±0,01 a
Breac	0,56±0,02 ab	0,95±0,03 ab	0,26±0,01 ab	1,76±0,06 ab	0,59±0 a
Bnuev	0,51±0,02 a	0,84±0,03 a	0,22±0,01 a	1,56±0,06 a	0,61±0,01 b
p-valor	0,0511	0,0283	0,0421	0,0374	0,0002

Letras distintas entre filas indican diferencia significativa para el test de Tuckey $P < 0,05$. DO 420 nm test Kruskal Wallis $P < 0,1$. DO5 20nm, DO 620 nm, IC test Kruskal Wallis $P < 0,05$. Se indica la media seguida de la desviación típica. *Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOSeB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva

En el vino obtenido de la variedad Cabernet Sauvignon la alternativa de crianza Bnuev mostró las mayores densidades ópticas a 420, 520 y 620 nm, el menor nivel de matiz y la mayor intensidad de color. (Tabla 4.8). En esta última variable, la barrica nueva se diferencia de manera marginal ($P < 0,1$) de los tratamientos Testigo, DOSeB y Breac.

Numerosos estudios prueban que la intensidad de color aumenta durante la estadía en barrica: Pontallier y otros (1983), Vivas y Glories (1993), Martinez (1999), en Rioja sobre la variedad Tempranillo, Ribéreau-Gayon y otros (1999) y Martinez y otros (2005). Sin embargo también numerosos autores muestran lo contrario (Haba et al., 1995; Martinez, 1999; Del Alamo et al., 2004).

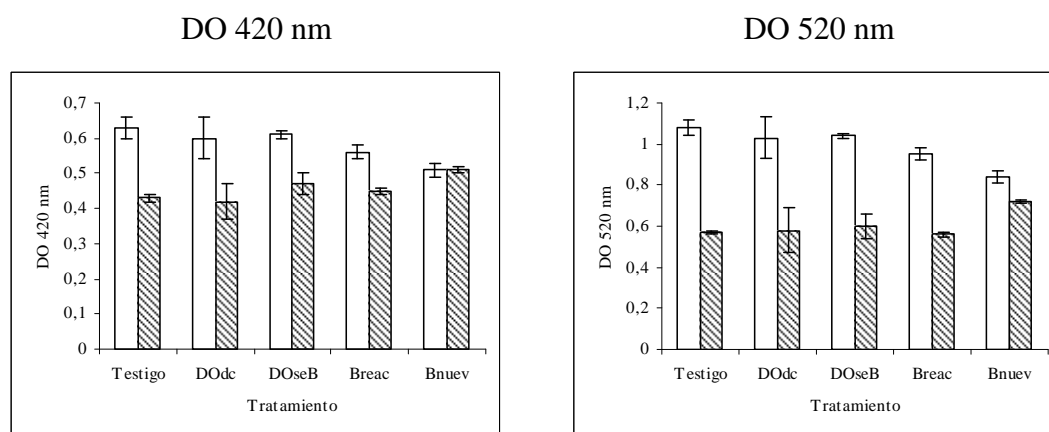
En el caso del vino de la variedad Cabernet Sauvignon el tratamiento con barrica de primer uso tuvo mayor intensidad de color probablemente debido a que los diez meses de crianza fueron suficiente para que se incrementara el nivel de polimerizaciones vía acetaldehído. Las diferencias de matices entre las dos variedades se podrían deber, conforme a lo citado por Santos-Buelga (2001), a que dependiendo del tipo de copigmentos no sólo se vería modificado la intensidad de color del vino sino también su tonalidad.

Tabla 4.8: Absorbancias a 420,520 y 620 nm, intensidad de color y matiz de vinos Cabernet Sauvignon con distintos sistemas de crianzas. Wine absorbance to 420, 520 and 620 nm, color intensity and color hue of Cabernet Sauvignon wines with different aged of systems.

	DO 420 nm	DO 520 nm	DO 620 nm	IC	Matiz
Vino inicial	0,403	0,535	0,133	1,07	0,75
Testigo*	0,43±0,01 a	0,57±0,01 ab	0,15±0,01 a	1,15±0,03 a	0,76±0,01 abc
DOdc	0,42±0,05 a	0,58±0,11 a	0,15±0,03 a	1,15±0,19 a	0,72±0,04 ab
DOSeB	0,47±0,03 ab	0,60±0,06 ab	0,17±0,02 ab	1,24±0,11 ab	0,78±0,02 bc
Breac	0,45±0,01 ab	0,56±0,01 a	0,15±0 ab	1,16±0,02 a	0,80±0,01 c
Bnuev	0,51±0,01 b	0,72±0,01 b	0,18±0,01 b	1,42±0,03 b	0,71±0,01 a
p-valor	0,0421	0,0868	0,1429	0,0844	0,0024

Letras distintas entre filas indican diferencia significativa para el test de Tuckey $P < 0,05$. DO 420nm test Kruskal Wallis $P < 0,05$. DO 520nm, IC test Kruskal Wallis $P < 0,1$. Se indica la media seguida de la desviación típica. *Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOSeB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva

Comparando los vinos de ambas variedades, se observa que el vino de la variedad Malbec siempre tuvo mayor intensidad de color y menor matiz que el vino Cabernet Sauvignon (Figura 4.5). También es posible apreciar que para los 10 meses de crianza no hay demasiadas diferencias en cuanto a la intensidad de color de los vinos con barricas de primer uso de la variedad Malbec y Cabernet Sauvignon. Posiblemente si el tiempo de crianza hubiese sido mayor, esta similitud no sería tal debido a que el vino Malbec habría incrementado este parámetro.



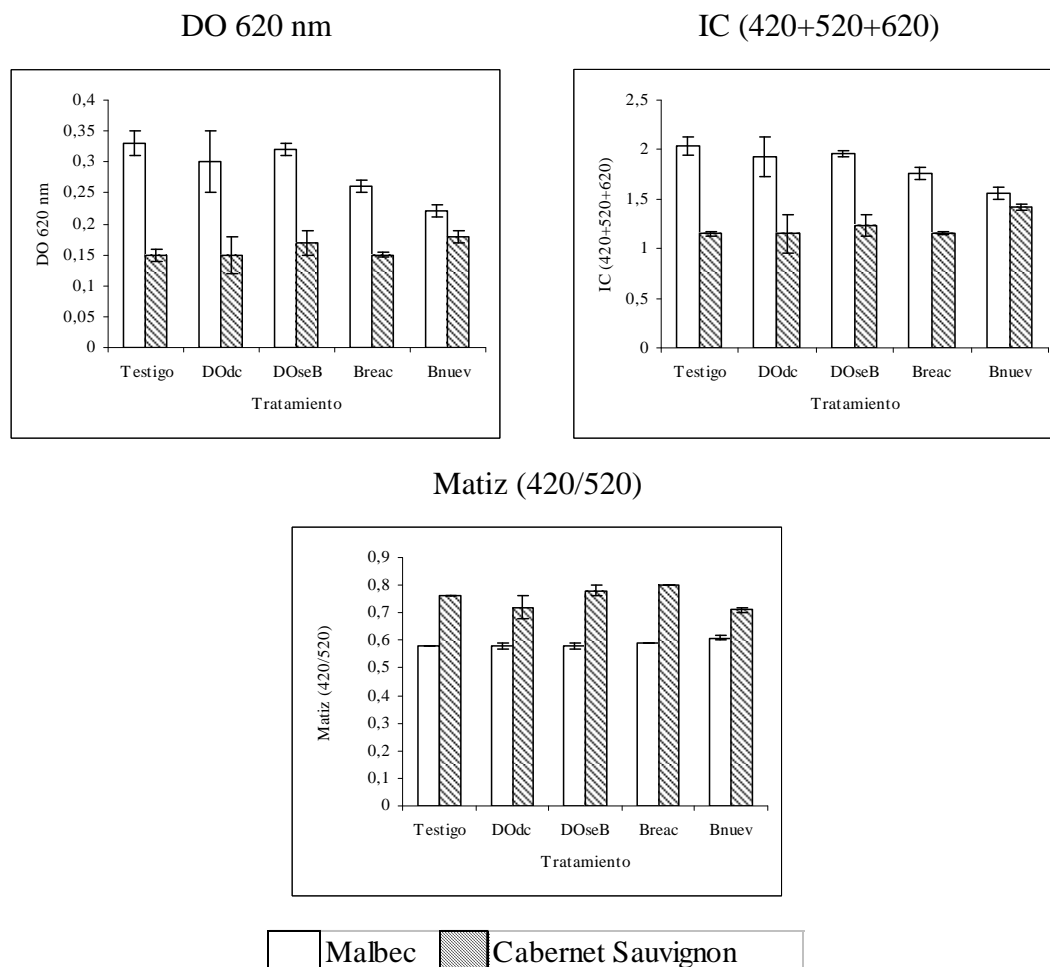


Figura 4.5: Absorbancias a 420,520 y 620 nm, intensidad de color y matiz de vinos Malbec y Cabernet Sauvignon con diferentes sistemas de crianza (las barras verticales indican desviación típica). Wine absorbance to 420, 520 and 620 nm, color intensity and color hue of Malbec y Cabernet Sauvignon wines with different aged of systems. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOSeB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva.

4.2 Análisis de componentes principales para las variables polifenólicas y de color

Con las dos primeras componentes fue posible explicar el 85% de las variaciones. La componente 1 (57% de las variaciones) representó “la concentración y el color” y se compuso por las variables IPT, IC, antocianos totales, color total, color libre, color copigmentado, taninos condensados totales y la variable matiz correlacionada negativamente. La componente 2 (28 % de las variaciones) representa la “polimerización” y estuvo compuesta por las variables taninos astringentes y catequinas, correlacionados positivamente y las variables color polimérico, índice de

PVPP y poder tánico correlacionados negativamente (Figura 4.6). El coeficiente de correlación cofenética fue de 0,988

En el Cabernet Sauvignon , por poseer menor concentración, el tratamiento Bnuev, luego de 10 meses de crianza, llegó a tener un nivel de polimerización similar al DOseB pero sin pérdidas en la concentración y sin aumento de matiz como los tratamientos Testigo y DOseB.

En los vinos más concentrados como el Malbec, 10 meses de crianza no fueron suficientes para que el tratamiento con barrica nueva llegara a tener un alto nivel de polimerización. El tratamiento DoseB tuvo el mayor nivel de polimerización pero experimentó pérdidas de concentración y aumento del matiz

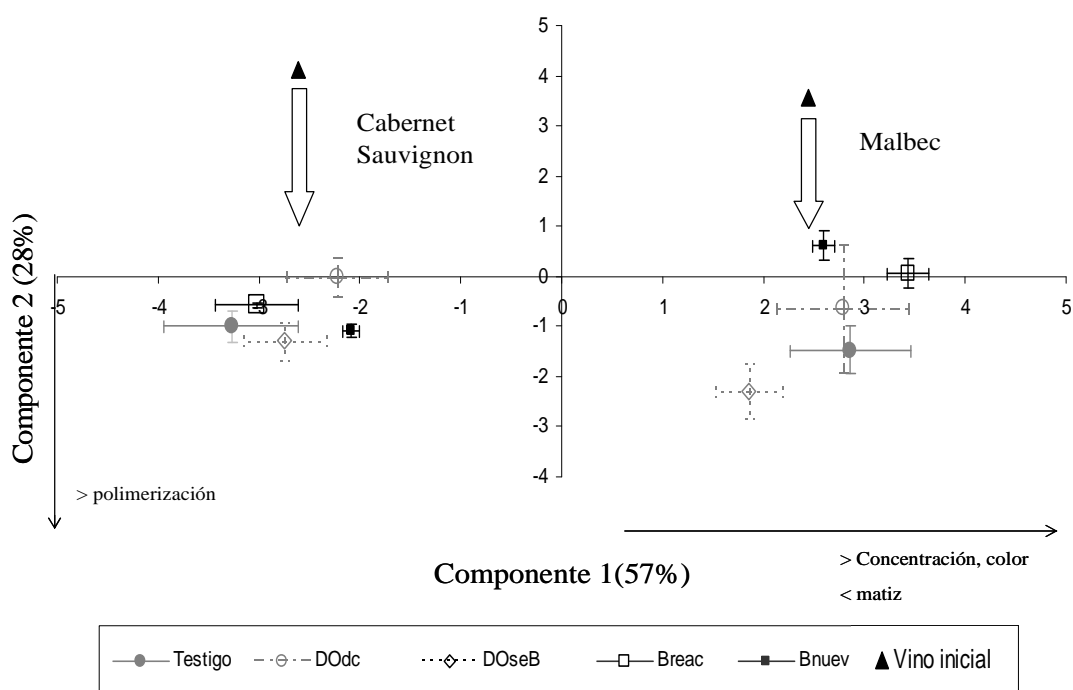


Figura 4.6: Análisis de componentes principales para las variables polifenólicas y de color de los vinos Malbec y Cabernet Sauvignon. Principal Component Analysis for phenolics and color variables of Malbec and Cabernet Sauvignon wines. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: Barrica reacondicionada. Bnuev: Barrica nueva

4.3 Características organolépticas de los vinos con distintos sistemas de crianza

De los resultados obtenidos en el análisis sensorial, se observó que en el vino de la variedad Malbec se percibieron diferencias en los descriptores intensidad de color, matiz violeta, vainilla, chocolate, betún, reducido, tabla, grafito y astringencia (Tabla 4.9). El tratamiento Bnuev presentó la menor intensidad de color y el menor matiz violeta diferenciándose del tratamiento DOseB. Los tratamientos Bnuev y DOseB fueron detectados por los degustadores como los vinos con mayores niveles de los descriptores vainilla y chocolate, diferenciándose en ambos casos del tratamiento Testigo. Asimismo, en el caso del descriptor chocolate, también se diferenció del resto de los tratamientos. El tratamiento DOseB mostró el mayor nivel del descriptor grafito diferenciándose de la alternativa DOdc. Por otro lado la alternativa de crianza Breac mostró la mayor intensidad del descriptor Betún diferenciándose de las alternativas de crianza Bnuev y DOdc, coincidiendo con la bibliografía que cita los descriptores aromáticos de betún y caucho quemado para los vinos criados en barricas reacondicionada con retostado (Vivas, 2005). Este carácter fue considerado negativo por el panel de degustación. El tratamiento Testigo se percibió con el mayor nivel del descriptor reducido mostrando diferencias con respecto a todos los tratamientos. Esto concuerda con lo por citado por Chatonnet (2007) según el cual los elagitaninos atrapan y oxidan el exceso de compuestos azufrados volátiles responsables de los olores de reducción. Por otro lado la alternativa DOseB fue la que obtuvo la mayor intensidad de los descriptores tabla y astringencia. En ambos casos se diferenció de los tratamientos Testigo y DOdc, y en el caso del descriptor tabla también se diferenció de Breac.

Tabla 4.9: Características sensoriales para el vino Malbec con distintos sistemas de crianza. Sensorial Characteristic for Malbec wine with different aged system.

	Testigo*	DOdc	DOSeB	Breac	Bnuev	P-valor
Inten. de color	7,19±0,33 ab	7,06±0,64 ab	7,65±0,12 b	6,73±0,38 a	6,60±0,48 a	0,0783
matiz violeta	7,09±0,23 ab	6,86±0,30 ab	7,33±0,04 b	6,72±0,47 ab	6,57±0,13 a	0,0464
frutos rojos	2,40±1,05 a	3,74±1,21 a	2,26±0,65 a	3,06±0,83 a	3,43±0,46 a	0,2557
Canela	0,44±0,50 a	1,22±1,08 a	1,54±0,73 a	1,05±0,26 a	1,40±1,17 a	0,1920
Vainilla	0,54±0,44 a	1,99±0,80 ab	3,30±0,79 b	1,98±0,55 ab	3,54±0,72 b	0,0018
Chocolate	0,55±0,56 a	1,24±0,37 a	4,02±0,26 c	1,37±0,49 a	2,86±0,32 b	<0,0001
Betún	1,69±0,68 bc	0,23±0,23 a	1,81±0,69 bc	2,68±0,47 c	0,71±0,22 ab	0,0010
Reducido	2,90±0,56 c	0,99±0,47 b	0,34±0,07 a	0,37±0,10 a	0,15±0,05 a	<0,0001
Tabla	0,53±0,35 a	1,09±0,43 ab	4,46±1,27 c	0,49±0,46 a	2,92±0,73 bc	0,0002
Grafito	0,59±0,22 ab	0,37±0,20 a	1,24±0,36 b	1,19±0,24 b	0,84±0,38 ab	0,0177
Astringencia	4,62±1,14 a	5,07±0,42 a	6,02±0,24 b	5,34±0,43 ab	5,55±0,29 ab	0,0700
Amargo	3,40±0,94 a	3,00±0,60 a	3,18±0,46 a	3,16±0,48 a	2,76±0,54 a	0,7870
Concentración	4,51±0,57 a	5,77±1,80 a	5,50±0,75 a	4,96±0,38 a	5,17±0,25 a	0,4966

Letras distintas entre columnas indican diferencia significativa para el test de Tuckey $P < 0,05$. Inten. de color test de Tuckey $P < 0,1$. Astringencia test de Kruskal Wallis $P < 0,1$. Se indica la media seguida de la desviación típica. *Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOSeB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva

En el vino Cabernet Sauvignon hubo diferencias en los descriptores intensidad de color, pimienta verde, vainilla, chocolate, betún, tabla, grafito y astringencia (Tabla 4.10). Los tratamientos Bnuev y DOSeB obtuvieron la mayor intensidad de color, diferenciándose del tratamiento Breac. Los tratamientos Testigo y DOdc fueron percibidos con la mayor intensidad de pimienta verde diferenciándose de las alternativas con barrica. Por otro lado, los tratamientos Bnuev y DOSeB obtuvieron la mayor intensidad del descriptor Vainilla diferenciándose del tratamiento Testigo y DOdc. Las alternativas de crianza DOSeB y Breac obtuvieron el mayor nivel del descriptor chocolate, asimismo el tratamiento DOSeB tuvo la mayor intensidad del descriptor grafito, diferenciándose en ambos casos del tratamiento testigo. En el vino de la variedad Cabernet Sauvignon nuevamente la barrica reacondicionada (Breac) obtuvo la mayor intensidad del descriptor betún diferenciándose claramente de la barrica nueva (Bnuev) y del tratamiento testigo. En cuanto al descriptor reducido, los tratamientos testigo y DOdc mostraron el mayor nivel de este parámetro. El uso de “dominó” en concentraciones similares a la superficie de contacto de la barrica (DOSeB) mostró la mayor astringencia diferenciándose del testigo.

Tabla 4.10: Características sensoriales para el vino Cabernet Sauvignon con distintos sistemas de crianza. Sensorial characteristic for Cabernet Sauvignon wine with different aged system.

Variables	Testigo*	DOdc	DOseB	Breac	Bnuev	P-valor
Inten. de color	4,82±0,12 ab	5,20±0,70 ab	5,56±0,36 b	4,50±0,41 a	5,70±0,60 b	0,0594
Matiz violeta	2,17±0,66 a	2,44±1,25 a	2,72±0,91 a	1,70±0,90 a	3,46±0,88 a	0,2849
Frutos rojos	2,93±1,14 a	2,23±0,34 a	2,13±0,40 a	1,72±0,26 a	2,34±0,54 a	0,2844
Pimiento verde	2,10±0,42 b	2,03±0,66 b	1,34±0,21 ab	1,07±0,50 a	0,96±0,38 a	0,0323
Vainilla	0,15±0,06 a	0,83±0,21 a	2,49±0,63 b	1,56±0,35 ab	2,34±0,92 b	0,0014
Chocolate	0,09±0,05 a	0,66±0,23 b	1,70±0,16 c	1,74±0,97 c	1,29±0,22 bc	<0,0001
Betún	0,57±0,62 a	0,91±0,22 ab	1,04±0,68 ab	1,84±0,98 b	0,53±0,23 a	0,0137
Reducido	1,06±0,51 b	0,97±0,17 b	0,30±0,18 ab	0,12±0,18 a	0,57±0,24 ab	0,0095
Tabla	0,21±0,19 a	1,15±0,26 a	3,05±1,00 b	1,19±0,69 a	1,81±0,57 ab	0,0028
Grafito	0,11±0,14 a	0,65±0,45 ab	1,42±0,32 b	0,90±0,02 ab	0,95±0,42 b	0,0404
Astringencia	4,01±0,18 a	4,65±0,51 ab	5,52±0,84 b	4,39±0,57 ab	5,19±0,1 ab	0,0300
Amargo	2,49±0,39 a	2,48±0,38 a	2,49±0,38 a	2,36±0,35 a	2,71±0,67 a	0,9116
Concentración	4,14±0,08 a	4,50±0,76 a	4,80±0,57 a	4,10±1,02 a	4,78±0,31 a	0,5456

Letras distintas entre columnas indican diferencia significativa para el test de Tuckey $P < 0,05$. Inten. de color test de Tuckey $P < 0,1$. Grafito test de Kruskal Wallis $P < 0,05$. Se indica la media seguida de la desviación típica. *Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva

Los tratamientos con madera de roble se destacan por las aristas de los descriptores vainilla y chocolate y siempre el tratamiento DOseB tuvo una arista en el descriptor tabla. Por otro lado el tratamiento Breac mostró, en ambas variedades, una arista en el descriptor betún (Figura 4.7 y 4.8)

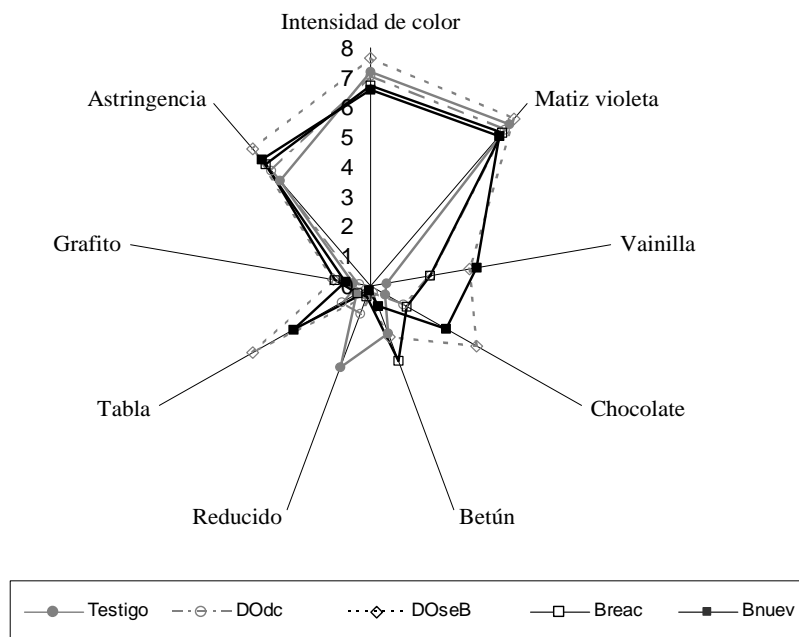


Figura 4.7: Descriptores sensoriales con diferencia significativa para el vino Malbec. Sensorial descriptors with significant difference of Malbec Wines. Testigo: vino sin madera. DODc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOSeB: “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva

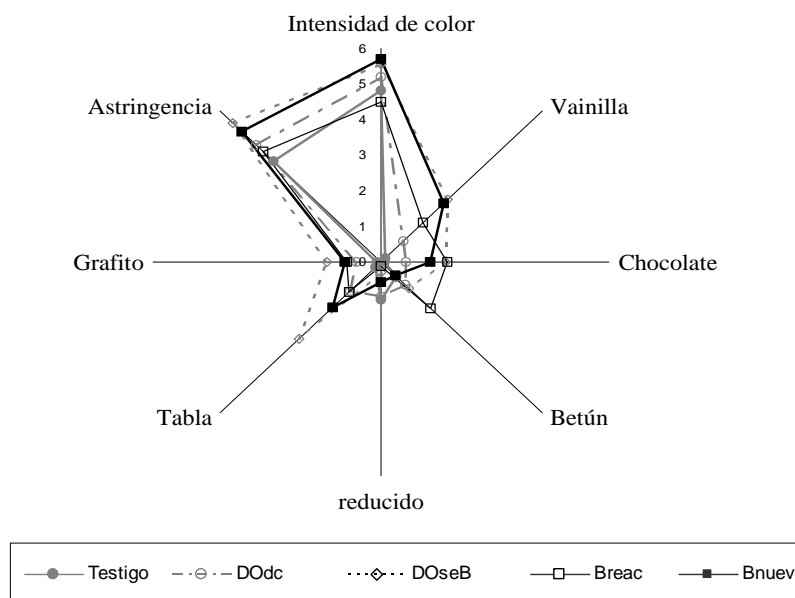


Figura 4.8: Descriptores sensoriales con diferencia significativa para el vino Cabernet Sauvignon. Sensorial descriptors with significant difference of Cabernet Sauvignon Wines. Testigo: vino sin madera. DODc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOSeB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: Barrica nueva

En general la intensidad de los descriptores fue mayor en la variedad Malbec (Figura 4.9). Sólo en algunos casos puntuales, algún tratamiento del vino Cabernet Sauvignon supera en intensidad al Malbec, como sucede con las barricas reacondicionadas para los descriptores chocolate y tabla, con el tratamiento DODc para el descriptor betún y con el tratamiento Bnuev para el descriptor reducido. El agregado de “dominó” de roble en superficies equivalentes a la de la barrica, en ambas variedades, obtuvo una gran intensidad aromática igualando o superando a la barrica de primer uso. Según Gutierrez (2002) y Piracci (2002) los vinos tratados con “dominó” de roble americano tienen mayor intensidad de vainilla y mayor grado de astringencia y amargo que los vinos criados en barricas de la misma especie. Para las variedades Malbec y Cabernet Sauvignon no fueron percibidas tales diferencias por el panel de degustación (Tablas 4.9 y 4.10)

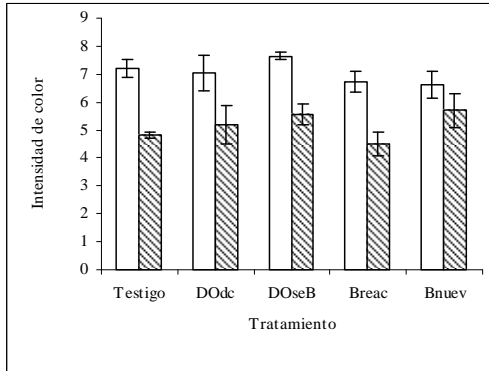
El vino que permaneció en depósito de acero inoxidable, obviamente no tuvo descriptores aromáticos propios del roble, estuvo ligado a los aromas de reducción y siempre fue superado en complejidad por el tratamiento con barrica de primer uso. Similares resultados han obtenido diversos autores (Feuillat, 1982; Aiken y Noble, 1984; Haba, Chirivella et al., 1995; Rensburg y Joubert, 2002; Retali, 2003).

El “dominó” de roble superó en intensidad aromática y complejidad al Testigo, pero no a la barrica nueva. A iguales conclusiones han arribado otros autores. Según Piracci (2001a), el uso de “dominó” de roble mejora la calidad sensorial del vino comparando con el mismo vino en depósito de acero inoxidable. Diversos autores compararon sensorialmente los vinos criados con “dominó” de roble y vinos criados en barrica y observaron que los “dominó” tienen un resultado inferior a las barricas. (Spillman, 1999; Davaux y Favarel, 2000; Rensbur et al., 2002).

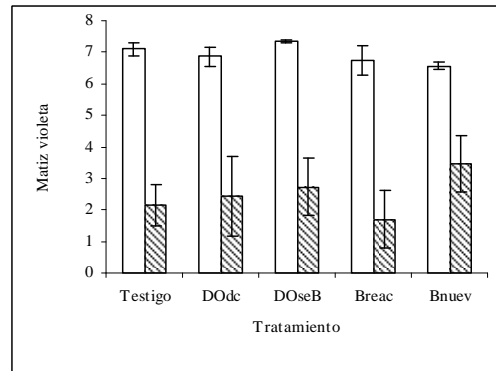
En ambas variedades las barricas no lograron mayor intensidad de color ni menor astringencia que los vinos con agregado de roble, y tampoco estos últimos lograron diferencias comparativamente con el vino testigo. Esto no concuerda con Ribéreau-Gayon y otros (1999) según los cuales durante la crianza en barrica el vino aumenta la intensidad de color y disminuye su astringencia.

Hay que considerar que si bien los resultados del análisis sensorial son de mucha utilidad, sería necesario realizar una degustación posterior luego de que los vinos tengan por lo menos 3 meses en botella

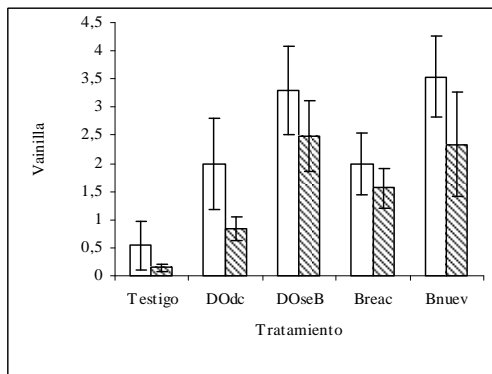
Intensidad de color



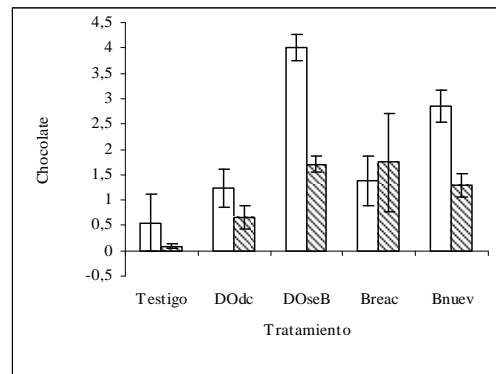
Matiz violeta



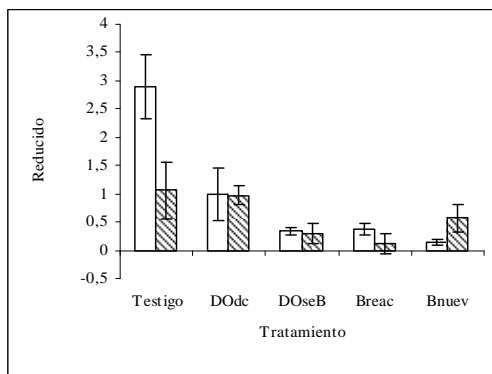
Vainilla



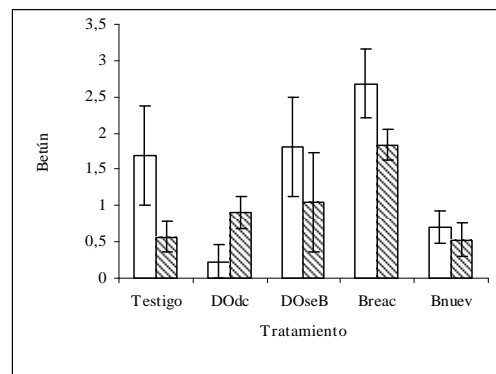
Chocolate



Reducido



Betún



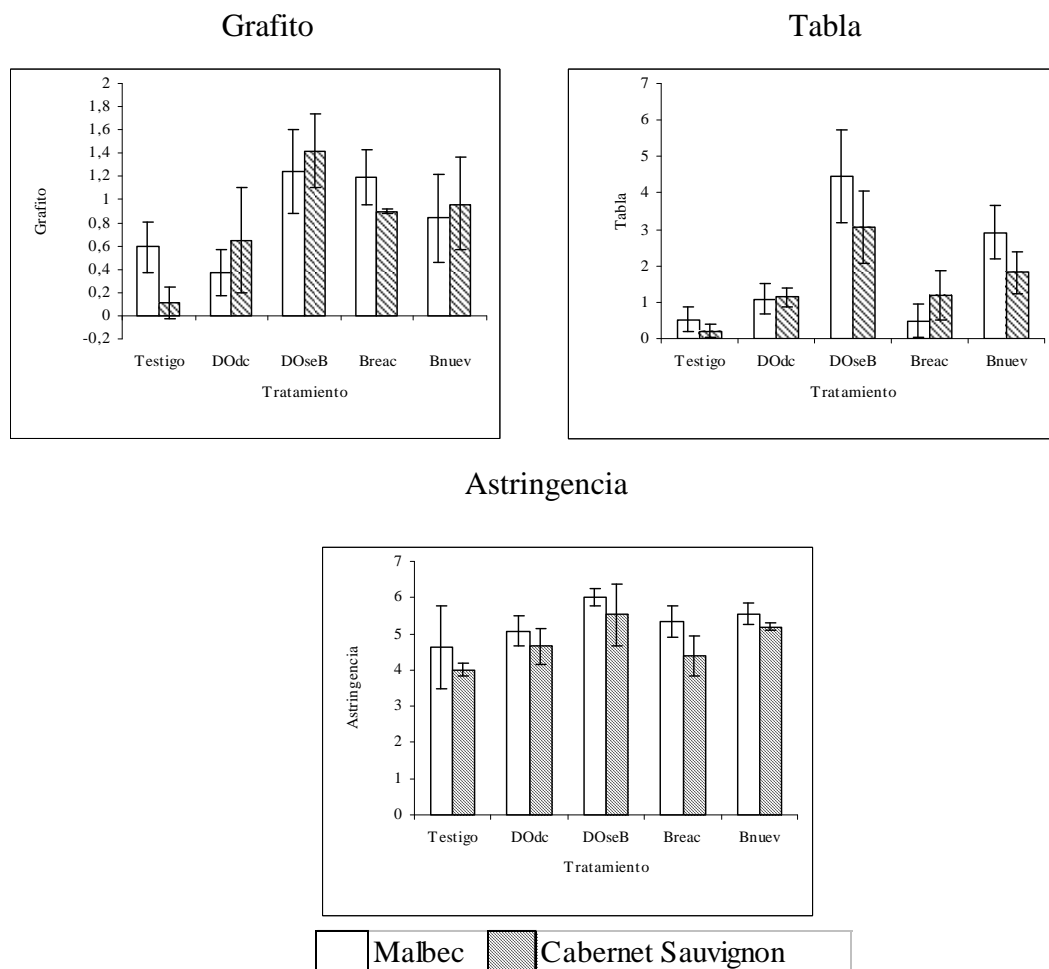


Figura 4.9: Descriptores sensoriales de vinos Malbec y Cabernet Sauvignon con diferentes sistemas de crianza (las barras verticales indican desviación típica). Sensors descriptors of Malbec and Cabernet wines with different aged systems. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOSeB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva

4.4 Análisis de componentes principales para los caracteres organolépticos

Con las dos primeras componentes fue posible explicar el 82% de las variaciones. El “componente 1” explicó el 58% de las variaciones y el componente 2, el 24 %, con un coeficiente de correlación cofenética de 0,964. El componente principal 1 (CP1) se formó por las variables chocolate, vainilla, tabla, grafito, astringencia y concentración, correlacionadas positivamente y el descriptor reducido negativamente. El componente 2 (CP2) se formó por el descriptor betún, correlacionado positivamente y por las variables frutos rojos, intensidad de color y matiz violeta, correlacionadas negativamente (Figura 4.10).

Los desvíos estándares resultaron bastantes amplios, debido a que no se hizo distinción entre Malbec y Cabernet Sauvignon al realizar el análisis exploratorio. Los tratamientos DOseB y Bnuev estuvieron más asociados a los descriptores vainilla, chocolate, astringencia, concentración y tabla, siendo la alternativa de crianza DOseB, la más asociada a estas variables. Por su parte el tratamiento Breac se encontró muy asociado al descriptor betún y es la que menos intensidad de color, matiz violeta y frutos rojos obtuvo. El vino Testigo es el que estuvo más asociado a los aromas de reducción y la alternativa DOdc, mostró estar ligada al descriptor frutos rojos.

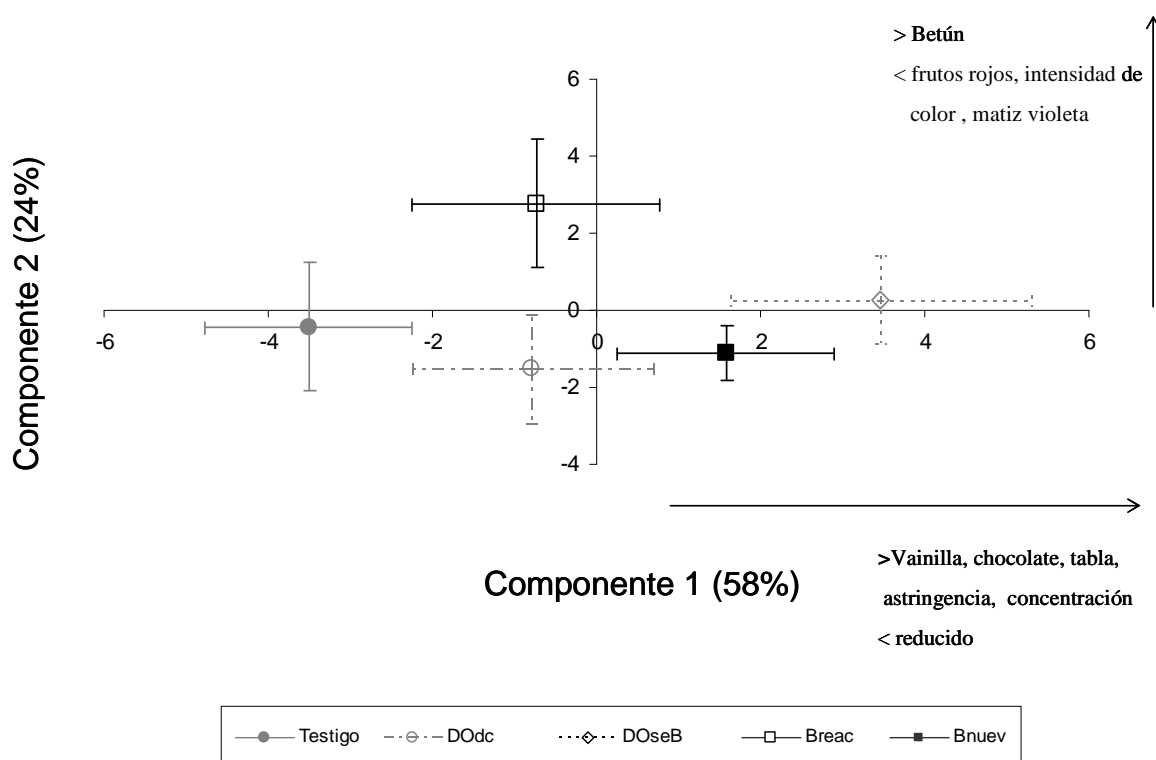


Figura 4.10: Análisis de componentes principales para los descriptores sensoriales de los vinos Malbec y Cabernet Sauvignon. Principal Component Analysis for sensorial descriptors of Malbec and Cabernet Sauvignon wines. Testigo: vino sin madera. DOdc: “dominó” de roble en dosis comerciales. DOseB “dominó” de roble en superficie equivalente a la barrica. Breac: barrica reacondicionada. Bnuev: barrica nueva

V CONCLUSIONES

En las condiciones del ensayo, 10 meses de crianza, tanto las barricas nuevas como reacondicionadas no logran obtener mayor color polimerizado ni menor nivel de taninos astringentes, respecto del testigo y de los vinos con agregado de fragmentos de roble. Sólo en el vino Cabernet Sauvignon el tratamiento con barrica obtuvo mayor intensidad de color que el vino sin madera.

Los vinos con agregado de fragmentos de roble tampoco obtienen mayor intensidad de color, mayor color polimerizado ni menor nivel de taninos astringentes, respecto del testigo

El nivel de polimerización alcanzado por los distintos tratamientos depende del tiempo de crianza de los vinos y del nivel de color copigmentado. Las alternativas de crianza que favorecen la copigmentación necesitan mayor tiempo para formar uniones tanino-antocianos. Los copigmentos inhiben la polimerización, haciendo más lenta la formación de uniones tanino-antocianos pero también protegiendo el color del vino y evitando oxidaciones.

La crianza con barrica, especialmente barrica nueva, y el agregado de “dominó” de roble en dosis comerciales favorecen los fenómenos de copigmentación. Sin embargo, el agregado de roble en dosis equivalentes a la superficie de intercambio de la barrica, disminuye el nivel de color copigmentado.

En el aspecto sensorial las barricas no logran mayor intensidad de color ni menor astringencia que los vinos con agregado de roble, y tampoco estos últimos logran estas diferencias comparativamente con el vino testigo. Por otro lado en ambas variedades, los tratamientos Bnuev y DOseB obtienen la mayor intensidad aromática con descriptores como vainilla y chocolate aunque la alternativa de crianza DOseB está muy ligada al descriptor tabla. El tratamiento Breac muestra el mayor nivel del descriptor betún y en el tratamiento testigo se detectan aromas de reducción. El tratamiento con domino de roble en dosis comerciales se encuentra más ligado a los aromas frutados.

VI BIBLIOGRAFÍA

- AIKEN, J. W. AND NOBLE, C. 1984. Composition and sensory properties of Cabernet sauvignon wine aged in french versus american oak barrels. *Vitis* 23: 27-36.
- AMERINE, M. A. AND OUGH, C. S. 1988. Methods for analysis of musts and wines. 400
- ARNOLD, R. A., NOBLE, A. C. AND SINGLETON, V. L. 1980. Bitterness and astringency of phenolic fractions in wine. *Journal agriculture and food chemistry* 28(3): 675-678.
- BAKKER, J. AND TIMBERBLAKE, C. F. 1997. Isolation, identification and characterization of new color-stable anthocyanins occurring in some red wines. *Journal agriculture and food chemistry* 45(1): 35-43.
- BATE-SMITH, E. 1981. Astringent tannins of the leaves of germain species. *Phytochem* 20: 211-216.
- BLANCHARD, L. 2000. Recherche sur la contribution de certains thiols volatils à l'arôme des vins rouges. Etude de leur genèse et de leur stabilité. Thèse Université de Bordeaux II, N°773. Thèse Université. Université de Bordeaux II. Bordeaux, France.
- BOULTON, R. 2001. The copigmentation of anthocyanins and its role in the color of red wines: a critical review. *American journal of viticulture and enology* 52(2): 67-87.
- BROUILLARD, R. AND DANGLES, O. 1994. Anthocyanins molecular interactions: the first step in the formation of new pigments during wine aging. *Food Chemistry* 51(4): 365-371.
- CASASSA, F., SARI, S., AVAGNINA, S., DIAZ, M. AND CATANIA, C. 2008. Efecto del empleo de chips de roble y del tipo de tostado sobre la composición polifenólica y las características cromáticas y organolépticas de vinos Merlot. *Revista Enología* 5(2): 1-17.
- CATANIA, C. AND AVAGNINA, S. 2007. El análisis sensorial. En. Curso superior de degustación de vinos. 2007. EEA Mendoza. INTA. 29.
- CHATONNET, P. 1995. Influence des procédés de tonnellerie et des conditions d'élevage sur la composition et la qualité des vins en fûts de chêne. Ph. degree N°338 universite de Bourdeaux.
- CHATONNET, P. 2007. Productos alternativos a la crianza en barrica de los vinos. Influencia de los parámetros de fabricación y de uso. *Revista Enología* 4(3): 1-24.

- CHEYNIER, V., MOUTONET, M. AND SARNI-MANCHADO, P. 2003. Los compuestos fenólicos. En: AMV Ediciones and Mundi-Prensa. Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos. Madrid, España p 114-133.
- DANGLES, O. AND BROUILLARD, R. 1992. A spectroscopic method based on the anthocyanin copigmentation interaction and applied to the quantitative study of molecules complexes. Journal of the chemical society Perkin transactions 2: 247-257.
- DAVAUX, F. AND FAVAREL, J. 2000. Técnica alternativa a la utilización de barricas de roble. [en línea]. ACE - Revista de Enología. http://www.acenologia.com/ciencia51_1.htm. [Consulta:30 de Enero del 2009]
- DE BEER, D., JOUBERT, E., MARAIS, J., DU TOIT, W., FOURIE, B. AND MANLEY, M. 2008. Characterisation of Pinotage wine during maturation on different oak products. South african journal for enology and viticulture 20(1): 39-49.
- DE FREITAS, V. 1995. These de Doctorat OEnologie - Ampélogie. Université de Bordeaux II.
- DEL ALAMO, M., DE CASTRO, I. R., CASADO, L., NEVARES AND CARCEL, L. M. 2002. Influencia del tipo de bodega en el envejecimiento del vino tinto D.O.C. Cigales. Compuestos fenólicos y color. . Viticultura/Enología Profesional 82: 41-48.
- DEL ALAMO, M., FERNÁNDEZ ESCUDERO, J. A. AND DE CASTRO TORÍO, R. 2004. Changes in Phenolic Compounds and colour parameters of red wine aged with oak chips and in oak barrels. Food Science and Technology International 10(4): 233-241.
- DUBOIS, P. 1989. Apports du fût d chêne neuf à l'arôme des vins. Revue française d'oenologie 120: 19-24.
- DUBOIS, P. AND DEKIMPE, J. 1982. Constituants volatils odorants des vins de bourgogne élevés en fût neuf de chêne. Revue française d'oenologie 88: 51-53.
- FEUILLAT, M. 1982. L'élevage des vins de Bourgogne en fûts de chêne. Revue française d'oenologie 88 bis: 17-29.
- FEUILLAT, F., HUBER, F. AND KELLER, R. 1993. La porosité du bois du chêne (*Quercus robur* L., *Quercus petraea* L.) utilisé en tonnellerie. Relation avec la variabilité de quelques caractéristiques physiques et anatomiques du bois. Revue française d'oenologie 33: 5-19.
- FEUILLAT, F., KELLER, R., MASSON, G. AND PUECH, J. L. 2003. Crianza de los vinos: Madera de Roble. En: AMV Ediciones and Mundi-Prensa. Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos. Madrid, España p 608-625.

- FURTADO, P., FIGUEREIDO, P., CHAVES, H. AND PINA, F. 1993. Photochemical and thermal degradation of anthocyanidins. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 75(2): 113-118.
- GARRIGA-TRILLO, A. AND ZAMORA, C. 2002 Medición no estructurada en la evaluación sensorial del vino. [en línea]. *Revista de Enología de la Asociación Catalana de Enólogos* [Consulta:14 de Enero del 2009]
- GLORIES, Y. 1978. Recherches sur la matière colorante des vins rouges. Thèse doctorat d'état. Université de Bordeaux II. France. 364 p.
- GLORIES, Y. 1984. La couleur des vins rouges. Deuxième partie: mesure, origine et interprétation. *Connaissance de la Vigne et du Vin* 18(4): 253-271.
- GLORIES, Y. 1987. Les phénomènes oxydatifs liés & la conservation sous bois. En: G Guimberteau and *Connaiss. Vigne Vin. Le bois et la qualité des vins et des eaux de vie Bordeaux*
- GLORIES, Y. 1990. Oxygène et élevage en barrique. *Revue française d'oenologie* 124: 91-96.
- GOMEZ-CORDÓVEZ, C., GONZALES-SANJOSÉ, M. L., JUNQUERA, B. AND ESTRELLA, I. 1995. Correlation Between Flavonoids and Color in Red Wines Aged in Wood. *American Journal of Enology and Viticulture* 67 (6): 295-298.
- GUIMBERTEAU, G. 1997. Copeaux: la dépénalisation? *L'Amateur de Bordeaux*. 57:34-36
- GUTIERREZ, V. L. 2002. Sensory descriptive analysis between white wines fermented with oak chips and in barrels. *Journal of Food Science* 67(6): 2415-2419.
- HABA, M., CHIRIVELLA, C. AND MENDEZ, J. 1995. Características del vino de crianza según el origen del roble utilizado en la fabricación de las barricas. *Viticultura/Enología Profesional* 37: 32-37.
- HARBETSON, J. F. AND SPAYD, S. 2006. Measuring phenolics in the winery. From the ASEV 2005 Phenolics Symposium. *American Journal of Enology & Viticulture* 57(3): 280-288.
- HRAZDINA, G. 1970. Column Chromatographic isolation of the anthocyanidin-3,5-diglucosides from grapes. *Journal Agric. Food Chem.* 18(2): 243-245.
- KING, G. A., SWENNY, J. C., RADFORD, T. AND LACOBUCCI, G. A. 1980. The ascorbic acid-oxygen degradation of anthocyanidins. *Bulletin de Liaison Groupe Polyphenols* (9): 121-128.

- LEA, A. G. H. AND ARNOLD, G. M. 1978. The phenolic of ciders: Bitterness and astringency. *Journal of science of the food and agriculture* 29(5): 478-483.
- LEVENGOOD, J. AND BOULTON, R. 2004. The variation in the color due to copigmentation in young Cabernet Sauvignon wines. In: *Red Wine Color: exploring the mysteries*. En: ACS Symp. Ser. 886 American Chemical Society, Washington, DC.A.L. Waterhouse and J.A. Kennedy 35-52
- LLAND, P., EWART, A. Y. AND SITTERS, J. 1993. *Techniques for chemical analysis and stability tests of grape juice and wine*. Kitchener Press Pty. Ltd., Adelaida, Australia.
- MAGA, J. A. 1989. The contribution of wood to the flavor of alcoholic beverages. *Food Research international* 5: 39-99.
- MARTINEZ, J. 1999. Envejecimiento en barrica de roble de vinos tintos de Rioja. En: *Jornada Técnica "La barrica como factor de calidad en la crianza de los vinos tintos"*. Congresos y Jornadas, La Rioja, España. Ed. Gobierno de La Rioja 3: 73-94
- MARTINEZ, J., SANTOS, C., BILBAO, A., MARTINEZ, J. A., LORENTE, M., PEREZ-RUIZ, J., SUBERVIOLA, J., MATÍAS, I. AND AZNARES, J. 2000. Estudio del envejecimiento en barrica de roble de los vinos tintos de calidad. España. 57-67
- MARTINEZ, J., BARUA, M. AND GUTIERREZ, A. R. 2005. Incidencia del origen de la madera de roble en la composición y calidad sensorial de los vinos durante la crianza en barrica. *Revista Enología* 2(9): 1-10.
- MAZZA, G. AND BROUILLARD, R. 1990. The mechanism of copigmentation of anthocyanins in aqueous solution. *Phytochemistry* 29: 1097-1102.
- MC.MURROUGH, I. AND MC DOWELL, J. 1978. Chromatographic separation and automated analysis of flavonols. *Anal. Biochem.* 91: 92-100.
- MEILGAARD, M. 1991. Current progress in sensory analysis. A review. *Journal of the American Society of Brewing Chemists* 49(33): 101-109.
- MOUTONET, M., RABIER, P. H., PUECH, J. L., VERETTE, E. AND M, B. J. 1989. Analysis by HPLC of extractable substances in oak wood: application to a chardonnay wine. *Sciences des aliments* 9: 35-51.
- NAUDIN, R. 1986 a. Conservation et élevage de vins de Bourgogne en fût de chêne. 1re partie. *Revue des Oenologues* 41: 11-15.
- NAUDIN, R. 1986 b. Conservation et élevage de vins de Bourgogne en fût de chêne. 2e partie. *Revue des Oenologues* 42: 7-14.
- NAUDIN, R. 2003. Introducción. En: *AMV Ediciones and Mundi-Prensa. Enología: Fundamentos científicos y tecnológicos*. Madrid, España p 608.

- NOBLE, A. C. 1990. Bitterness and astringency in wine. En: Rouseff R.L. and Elsevier. Bitterness in foods and beverages. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo p. 145-158.
- PEREZ-PRIETO, L. J., MARTINEZ-CUTILLAS, A., LOPEZ-ROCA, J. M. A., PARDO-MINGUEZ, F. AND GOMEZ-PLAZA, E. 2003. Evolución del color del vino durante la crianza en barricas de roble. *Enólogos* 26: 40-45.
- PEYRON, D., BOUKHARTA, M. AND FEUILLAT, M. 1994. Evolution de la composition phénolique des vins rouges en relation avec la qualité des bois de chêne de tonnellerie. *Revue française d'oenologie* 146: 5-10.
- PIRACCI, A., BUCELLI, P., FAVIERE, V., GIANNETTI, F., LO SCALZO, R. AND NOVELLO, E. 2001a. Frammenti legnosi e vino. Alcune specifiche tecniche di chips e staves di rovere. *L'Oenologo* 7/8: 97-104.
- PIRACCI, A., FACONDINI, N. AND PIRACCI, F. 2002. The interaction between wine and wood. *Inbottigliamento* 25(3): 122-127.
- POCOCK, K. F., SEFTON, M. A. AND WILLIAMS, P. J. 1994. Taste Thresholds of Phenolic Extracts of french and American Oakwood: The Influence of Oak Phenols on Wine Flavor. *American journal of viticulture and enology* 45(4): 429-434.
- POLLNITZ, A., JONES, G. AND SEFTON, M. 1999. Determination of oak lactones in barrel-aged wines and in oak extracts by stable isotope dilution analysis. *Journal of Chromatography A*. 857: 239-246.
- POMAR, M. AND GONZALEZ-MENDOZA, L. A. 2001. Changes in composition and sensory quality of red wine aged in american and french oak barrels. *Journal international des sciences de la vigne et du vin* 35(1): 41-48.
- PONTALLIER, P., SALAGOITY, M. H. AND RIBEREAU-GAYON, P. 1982. Intervention du bois de chêne dans l'évolution des vins rouges. *Connaissance de la Vigne et du Vin* 16: 45-61.
- PONTALLIER, P. 1991. Pratiques actuelles d'élevage en barriques des grands vins rouges. *Journal international des sciences de la vigne et du vin* 16(1): 115-122.
- PONTALLIER, P. (1992). Pratiques actuelles de l'élevage en barriques des grands vins rouges. En: Le bois et la qualité des vins et des eaux-de-vie. *Journal international des sciences de la vigne et du vin*. núm hors de série: 115-120.
- PONTALLIER, P. AND RIBEREAU-GAYON, P. 1983. Influence de l'aération et du sulfitage sur l'évolution de la matière colorante des vins rouges au cours de la phase d'élevage. *Connaissance Vigne Vin* 17 (2): 105-120.

- QUINN, M. K. AND SINGLETON, V. L. 1985. Isolation and identification of ellagitannins from white oak and an estimation of their roles in wine. *American journal of viticulture and enology* 36(20): 429-434.
- REMY, S., FULCRAND, H., LABARBE, B., CHEYNIER, V. AND MOUTOUNET, M. 2000. First confirmation in red wine of products resulting from direct anthocyanin-tannin reaction. *Journal of science of the food and agriculture* 80(6): 745-751.
- RENSBURG, P. V. AND JOUBERT, J. 2002 Introductory study on the use of alternative wood maturation methods. [en línea]. Wynboer. <http://www.wynboer.co.za/recentarticles/0702wood.php3> al 31/10/08. [Consulta:10 de Octubre del 2008]
- RETALI, E. 2003. Intérêt d'élevage des vins rouges en fût de chêne. Application au Niellucio et au Sciaccarello. *Revue française d'oenologie* 203: 22-26.
- RIBEREAU-GAYON, P. 1954. Evaluation of the malic acid of wines by paper chromatography. *Annales des falsifications et des fraudes* 47.
- RIBEREAU-GAYON, J. AND STONESTREET, E. 1965. Le dosage des anthocyanes dans le vin rouge. *Bulletin de la Société Chimique de France* 9: 2649-2652.
- RIBEREAU-GAYON, P. AND STONESTREET, E. 1966. Dosage des tannins du vin rouge et détermination de leur structure. *Chim Anal* 48: 188-196.
- RIBEREAU-GAYON, P., GLORIES, Y., MAUJEN, A. AND DUBOURDIEU, D. 1999 a). Compuestos fenólicos. En: Hemisferio sur and Mundi-Prensa. *Tratado de Enología. Química del vino, estabilización y tratamiento*. Madrid, España. Vol 2. p.177-255.
- RIBEREAU-GAYON, P., GLORIES, Y., MAUJEN, A. AND DUBOURDIEU, D. 1999 b). Crianza de los vinos tintos en cuba y en tonel. Los fenómenos de envejecimiento. En: Hemisferio sur and Mundi-Prensa. *Tratado de enología. Química del vino, estabilización y tratamiento*. Madrid, España. Vol 2. p. 485-535.
- RIBEREAU-GAYON, P., GLORIES, Y., MAUJEN, A. AND DUBOURDIEU, D. 1999. Naturaleza, química, origen y consecuencia de los principales defectos organolépticos. En: Hemisferio sur and Mundi-Prensa. *Tratado de enología. Química del vino, estabilización y tratamiento*. Madrid, España. Vol 2. p. 287-344.
- ROBICHAUD, J. L. AND NOBLE, A. C. 1990. Astringency and bitterness of selected phenolics in wine. *Journal of the science of food and agriculture* 53(33): 434-353.

- SANTOS-BUELGA, C. 2001. Substancias polifenólicas y el color del vino tinto. En: Ed.A.Mas. Facultat d'Enologia. Enología avui. Tarragona 29-37.
- SARTINI, E., ARFELL, I. G., FABIANI, A. AND PIVA, A. 2007. Influence of chips, lees and micro-oxygenation during aging on the phenolic composition of a red Sangiovese wine. *Food Chemistry* 104: 1599-1604.
- SINGLETON, V. L. 1987. Oxygen with phenols and related reactions in musts, wines, and model systems: observations and practical implications. *American journal of viticulture and enology* 38(1): 69-77.
- SINGLETON, V. L. (1995). Maturation of wines and spirits: Comparisons, facts, and hypotheses. *American journal of viticulture and enology* 46(1): 98-115.
- SINGLETON, V. L. AND DRAPER, D. E. 1961. Woods Chips and wine treatment; the nature of aqueous alcohol extracts. *American journal of viticulture and enology* 12(4): 152-158.
- SINGLETON, V. L., SULLIVAN, A. R. AND KRAMER, C. 1971. An analysis to wine to indicate aging in wood or treatment with wood or tannic acid. *American journal of viticulture and enology* 22(3): 161-166.
- SINGLETON, V. L. AND WILDENRADT, H. L. 1974. The production of aldehydes as a result of oxidation of polyphenolic compounds and its relation to wine aging. *American Journal of Enology and Viticulture* 25(2): 119-126.
- SOMERS, T. C. 1971. The polymeric nature of wine pigments. *Phytochemistry* 10: 2175-2186.
- SOMERS, T. C. 1990. An assesment of the "oak factor" in current winemaking practice. *The Australian Wine Research Institute Technical Review* 67: 3-10.
- SPELLMAN, P. 1999. Wine quality biases inherent in comparisons ok oak chips and barrel system. *Wine industry journal, Oncology* 14(2): 25-33.
- SUDRAUD, P. 1958. Etude expérimentale de la vinification en rouge. Thèse Docteur Ingénieur. Faculté des Sciences de Bordeaux. 198.
- TIMBERLAKE, C. F. AND BRIDLE, P. 1976. Interactions between anthocyanins, phenolic compounds, and acetaldehyde and their significance in red wines. *American journal of viticulture and enology* 27(3): 97-105.
- VIVAS, N. 1997. Recherches sur la qualité de chêne français de tonnellerie et sur mécanismes d'oxidoreduction des vins rouges au cours de leur élevage en barriques. Tesis Doctoral. Universidad de Burdeos II. Burdeos, Francia. 250p.
- VIVAS, N. 2005. Manual de tonelería. Mundi-Prensa. Madrid, Barcelona, México. 231p

- VIVAS, N. AND GLORIES, Y. 1993. Les phenomenes d'oxydoreduction lies a l'élevage en barrique des vins rouges: aspects technologiques. *Revue française d'oenologie* 142: 33-38.
- VIVAS, N. AND GLORIES, Y. 1995. Wine making and wine ageing. The redox potencial in winemaking. *Revue des oenologues et des techniques vitivinicoles et oenologiques* 76: 10-14.
- VIVAS, N. AND GLORIES, Y. 1996. Role of oak wood ellagitannins in the oxidation process of red wines during aging. *American Journal of Enology and Viticulture* 47 (1): 103-107.
- VIVAS, N., GLORIES, Y., LAGUNE, L., SAUCIER, C. AND AUGUSTIN, M. 1994. Estimation du degré de polymérisation des procyanidines du raisin et du vin par la méthode au p-diméthylaminocinnamaldéhyde. *Journal international des sciences de la vigne et du vin* 28: 319-336.
- VIVAS, N. AND VIVAS DE GAULEAC, N. 2000. Maitrise des conditions d'élevage des vins rouges en barriques: incidence de différents paramètres technologiques. *Revue française d'oenologie* 185: 38-47.
- VIVAS, N., ZAMORA, F. AND GLORIES, Y. 1993. Incidence de certains facteurs sur la consommation de l'oxygene et le potentiel d'oxydoreduction dans les vins. *Journal international des sciences de la vigne et du vin* 27(66): 23-34
- ZAMORA, F. 2003. El color del vino tinto. En: AMV Ediciones and Mundi-Prensa. *Elaboración y crianza del vino: Aspectos científicos y prácticos*. Madrid, España 13-46.
- ZAMORA, F. 2003. El color del vino tinto. En: AMV Ediciones and Mundi-Prensa. *Elaboración y crianza del vino: Aspectos científicos y prácticos*. Madrid, España 13-46.
- ZAMORA, F. 2003. Influencia de la crianza sobre las características organolépticas del vino. En: AMV Ediciones and Mundi-Prensa. *Elaboración y crianza del vino: Aspectos científicos y prácticos*. Madrid, España 145-171.
- ZAMORA, F. 2007. Influencia de la crianza en barrica y de la microoxigenación sobre la estabilización de la materia colorante del vino y sobre su astringencia. *Revista Enología* N°2: 1-13.
- ZIRONI, R., BUIATTI, S. AND CELOTTI, E. 1992. Evaluation of a new colorimetric method for the determination of catechins in musts and wines. *Wein – Wissenschaft, Viticultural and Enological Sciences* 47: 1-7